



"Anodisation du silicium : oscillations électrochimiques et porosification"

Blaffart, Frédéric

Abstract

The electrochemical oxidation, namely anodizing, is a surface treatment technique. For instance, it is used in the industry to form protective layers on metals such as aluminium, iron or zinc. If this technique is applied to silicon semiconductor it can lead to different types of surface treatments. Depending on the anodizing conditions, it is possible to electropolish the silicon, to form a thin layer of silicon oxide or to porosify directly the silicon by electrochemical etching. This diversity of effects makes this material interesting to study. This thesis deals with a specific phenomenon occurring during the anodic formation of silicon oxide : the electrochemical oscillations. These oscillations have been studied extensively over the past decades because they stand as a very intriguing enigma. This study of the oscillations is a fundamental research that aims to improve the understanding of this oscillatory phenomenon and to better understand the growth mechanism of anodic silic...

Document type : *Thèse (Dissertation)*

Référence bibliographique

Blaffart, Frédéric. *Anodisation du silicium : oscillations électrochimiques et porosification*. Prom. : Proost, Joris



UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
ECOLE POLYTECHNIQUE DE LOUVAIN
INSTITUTE OF MECHANICS, MATERIALS AND CIVIL ENGINEERING

Anodisation du Silicium : Oscillations Electrochimiques et Porosification

Frédéric Blaffart

Thèse présentée en vue de l'obtention
du grade de docteur en sciences de l'ingénieur.

COMPOSITION DU JURY :

Prof. Joris Proost (promoteur)	Université catholique de Louvain, Belgique
Prof. Laurent Francis	Université catholique de Louvain, Belgique
Prof. Thomas Pardoën	Université catholique de Louvain, Belgique
Prof. Jean-Noël Chazalviel	CNRS-Ecole Polytechnique, France
Prof. Hervé Jeanmart (président)	Université catholique de Louvain, Belgique

Louvain-la-Neuve, Octobre, 2014

Remerciements

Toute thèse commence par un engagement formel entre deux personnes et c'est la raison pour laquelle je tiens tout d'abord à remercier mon promoteur, Joris Proost. Merci de m'avoir donné l'opportunité de commencer et de poursuivre cette thèse. Merci d'avoir toujours pris avec sérieux cette responsabilité de formation liée à la fonction de promoteur. Merci de m'avoir fait confiance.

Je remercie également Laurent Francis et Thomas Pardoën pour les rôles particuliers qu'ils ont assumés en tant que membres de mon comité d'accompagnement. Merci Thomas pour avoir accepté la charge temporaire d'un autre doctorant et pour nos discussions sur la fracture et l'électrostriction. Merci Laurent, de m'avoir ouvert les portes qui ont mené à une très intéressante visite scientifique à l'étranger.

Je tiens aussi à remercier Richard Arès pour son accueil à l'université de Sherbrooke. Je remercie Abderraouf Boucherif pour m'y avoir intégré, son enthousiasme communicatif pour la recherche continue d'être une source d'inspiration. Enfin, merci à Jean-Noël Chazalviel pour sa participation au jury, je n'aurais pas pu rêver meilleur critique de mon travail.

Une grande part de mon travail était liée à la fabrication d'une cellule électrochimique adaptée aux besoins de cette recherche. Cette tâche n'aurait jamais été possible sans le concours de nombreuses personnes : je remercie donc Emile pour la fabrication des prototypes ; Alban pour l'usinage final ; Jonathan, Marc et Luc pour l'installation du dispositif. Je souhaite également remercier Jean-François Vercheval pour son aide généreuse durant l'étape de dessin informatique.

Ce travail n'aurait pas non plus été possible sans le concours direct des nombreuses personnes. Je souhaite remercier Laurence pour ses conseils d'utilisation du SEM et l'excellente qualité de fonctionnement de ce dernier, indispensable pour certaines mesures de précisions. Je remercie également Cecile D'Haese, Sylvie Derclaye et Bernard Nysten pour l'aide apportée à la réalisation des

mesures AFM. Et je remercie aussi Hosni Idrissi, Stuart Turner et leur équipe d'Anvers pour avoir réalisé les mesures TEM si importantes pour la thèse. Merci également à Gilles, Ester, Christian, André, Mathieu et Nicolas pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont fournis durant la fabrication des échantillons en chambre propre.

En tant que chercheur, il est inestimable de pouvoir échanger avec d'autres personnes qui comprennent ce que vous faites, littéralement. Je remercie donc les deux autres chercheurs électrochimistes du laboratoire, Quentin et Quentin, sans vous je me serais probablement senti bien seul. Je remercie aussi Nadine, Ronny et Frédéric pour leur disponibilité et leurs bons conseils, j'ai été très heureux de partager les laboratoires du deuxième étage avec vous.

Je remercie l'ensemble de la communauté IMAP pour la formidable ambiance qui y règne, le gargantuesque apport calorique associé y est probablement pour beaucoup. Je remercie particulièrement Barbara avec qui je me suis lancé dans l'aventure et Arnaud qui s'est toujours courageusement préoccupé de ma santé en insistant pour me faire venir jouer au badminton, malgré mon absence totale d'enthousiasme.

Pour finir, je veux remercier chaleureusement l'ensemble de ma famille pour leur soutien et leur curiosité, en particulier Louise pour sa relecture méticuleuse et ses bons conseils d'écriture.

Production scientifique

Les travaux réalisés durant la thèse et qui ont été communiqués à la communauté scientifique sont repris dans la liste des contributions scientifiques donnée ci-dessous.

Publications dans des revues scientifiques internationales :

- Q. Van Overmeere, F. Blaffart, F. La Mantia, F. Di Quarto, J. Proost, "*Electromechanical coupling in anodic niobium oxide : Electric field- induced strain, internal stress, and dielectric response*", Journal of Applied Physics (I.F. 2.259), 111 : 113529 (2012)
- F. Blaffart, Q. Van Overmeere, T. Pardoën, J. Proost, "*In situ monitoring of electrostriction in anodic and thermal silicon dioxide thin films*", Journal of Solid State Electrochemistry (I.F. 2.183) 17 : 1945–1954 (2013)
- F. Blaffart, A. Boucherif, V. Aimez, R. Arès, "*Control of mesoporous silicon initiation by cathodic passivation*", Electrochemistry Communications (I.F. 4.885) 36 : 84–87 (2013)
- J. Proost, F. Blaffart, S. Turner, H. Idrissi, "*On the Origin of Damped Electrochemical Oscillations at Silicon Anodes (revisited)*", ChemPhysChem, (I.F. 3.383) in press (DOI :10.1002 | cphc.201402207)
- F. Blaffart, Q. Van Overmeere, F. Van Wonterghem, J. Proost "*In-situ monitoring of electrochemical oscillations during the transition between dense and porous anodic silica formation*", Journal of the Electrochemical Society (I.F. 2.793), in press

Contributions lors de conférences internationales :

- F. Blaffart, I. Sbille, R. Santoro, J. Proost, "*In-situ monitoring of the electrochemical growth of nanoporous silica*", 2011 European Materials Research Society Spring Meeting, Nice (Mai 2011)
- F. Blaffart, R. Santoro, J. Proost, "*Combined in-situ stress and thickness monitoring during electrochemical oxidation of silicon*", 8th International Conference on Porous Semiconductors-Science and Technology, Malaga (Mars 2012)
- F. Blaffart, F. Van Wonterghem, H. Idrissi, J. Proost, "*Towards an understanding of electrochemical oscillations during anodic silica formation*", 13th International Conference on Electrified Interfaces, Liblice (Juillet 2013)
- F. Blaffart, J. Proost "*On the transition from dense to porous silica*", 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Santiago de Queretaro (Septembre 2013)
- F. Blaffart, R. Santoro, H. Idrissi, J. Proost, "*Combining In-situ Mechanical, Ellipsometric and Spectrometric Tools during Growth of 3D Porous Anodic Silica*", 2013 Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston (Décembre 2013)
- F. Blaffart, A. Boucherif, V. Aimez, R. Arès, L.A. Francis, "*Control of mesoporous silicon initiation by cathodic passivation*", 9th International Conference on Porous Semiconductors-Science and Technology, Alicante-Benidorm (Mars 2014)
- J. Proost, F. Blaffart, Q. Van Overmeere, "*Morphological and electrical instabilities during anodic oxide growth*", Invited Presentation at the 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology, Sapporo (Juin 2014)
- Q. Van Overmeere, F. Blaffart, F. La Mantia, T. Pardoën, F. Di Quarto, J. Proost, "*In situ stress, strain and dielectric measurements to understand electrostriction in anodic oxides*", 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lausanne (Septembre 2014)

Table des matières

Introduction Générale	5
Liste des Symboles	7
1 Etat de l'art	11
1.1 Anodisation	12
1.1.1 Introduction	12
1.1.2 Mécanisme de croissance	13
1.1.3 L'anodisation en pratique	20
1.1.4 Les contraintes dans l'oxyde anodique	22
1.2 Anodisation du Silicium	32
1.2.1 Electrolyte avec fluorure	32
1.2.2 Electrolyte sans fluorure	37
1.3 La silice anodique	39
1.3.1 L'oxyde de silicium ou silice	40
1.3.2 Composition de la silice anodique	42
1.3.3 Mécanismes de croissance	45
1.3.4 Propriétés de la silice anodique	50
1.3.5 Silice poreuse	52
1.4 Oscillations	56
1.4.1 Oscillations Electrochimiques	56
1.4.2 Homogénéité de surface	66
1.4.3 Oscillation des caractéristiques de l'oxyde	70
1.4.4 Oscillations amorties dans des électrolytes non-fluorés	74
1.4.5 Modèles de croissance oscillatoire	78
1.5 Conclusion	84
2 Aspects expérimentaux	85
2.1 Dispositif et cellule électrochimique	86
2.2 Echantillons et conditions expérimentales	89

2.3	Capteur de contrainte	90
2.3.1	Formule de Stoney	91
2.3.2	Suivi de courbure in-situ dans un liquide	94
2.4	Ellipsométrie Spectroscopique	95
2.4.1	Principe de fonctionnement	96
2.4.2	Mesure de Ψ et Δ par modulation de polarisation	98
2.4.3	Mesure ellipsométrique en milieu liquide	101
2.4.4	Modélisation optique	101
2.5	Techniques de caractérisation ex-situ	109
2.5.1	Microscopie électronique à balayage	109
2.5.2	Microscopie électronique en transmission	109
2.5.3	Microscopie à force atomique	110
2.5.4	Spectrométrie par torche à plasma	111
2.6	Conclusion	111
3	Electrostriction dans la silice	113
3.1	Préambule	114
3.1.1	Motivation additionnelle	114
3.1.2	Spécificités expérimentales	115
3.2	Electrostriction dans SiO_2 anodique et thermique	116
3.3	Electrostriction durant l'anodisation de Si	119
3.4	Discussion générale	125
3.4.1	Comparaison entre silice thermique et anodique	126
3.4.2	Comparaison avec la théorie	126
3.4.3	Electrostriction dans la silice thermique	127
3.5	Conclusion	128
4	Oscillations amorties	129
4.1	Caractérisation in-situ des aspects mécaniques et morphologiques des oscillations électrochimiques amorties	130
4.2	Caractérisation morphologique de la silice	135
4.2.1	TEM et AFM	135
4.2.2	Dissolution	139
4.3	Analyse des données expérimentales	142
4.3.1	Origine de l'oscillation mécanique	142
4.3.2	Nature de la transition	144
4.3.3	Hypothèses sur l'origine de la dépolarisation	146
4.4	Conclusion	149
5	Oscillations durables	151
5.1	Caractérisation in-situ des aspects mécaniques et morphologiques des oscillations électrochimiques durables	152
5.1.1	A basse densité de courant	154

5.1.2	A haute densité de courant	157
5.2	Origine des oscillations à haute densité de courant	163
5.2.1	Modélisation de la (dé)synchronisation	163
5.2.2	Résultats de modélisation	165
5.3	Conséquences sur la nature des oscillations	168
5.4	Conclusion	169

Conclusion Générale **173**

A Silicium Poreux **175**

A.1	Préambule	176
A.1.1	Motivation	176
A.1.2	Complément bibliographique	176
A.1.3	Détails expérimentaux	177
A.2	Préparation cathodique	178
A.3	Impulsions cathodiques	180
A.3.1	Modèle de croissance	182
A.4	Conclusion	182

B Silice Anodique Poreuse **185**

B.1	Contexte	186
B.2	Formation et morphologie	186
B.3	Mesures d'efficacité par ICP	193
B.4	Conclusion	195

Bibliographie **197**

Introduction générale

Le thème général de cette thèse est l'oxydation électrochimique du silicium. L'oxydation électrochimique, ou anodisation, est une méthode de traitement de surface employée notamment dans l'industrie pour former des couches protectrices sur des métaux tels que l'aluminium, le fer ou encore le zinc. Son avantage est d'être relativement facile à implémenter : elle ne nécessite que deux électrodes, une source électrique et un électrolyte.

Appliquée au matériau semi-conducteur qu'est le silicium, l'anodisation peut aboutir à plusieurs types de traitements de surface différents. En fonction des conditions d'anodisation, il est possible d'obtenir un électropolissage du silicium, la porosification directe du silicium par gravure électrochimique, ou la formation d'une couche d'oxyde de silicium sur le silicium. C'est notamment cette diversité qui fait l'intérêt de l'étude du silicium.

Ces trois réactions ont des applications tant avérées que potentielles. L'électropolissage est une technique courante en microélectronique pour la préparation de surface des substrats de silicium. Le silicium poreux est actuellement utilisé dans le but d'en faire des dispositifs microélectroniques, comme des capteurs et des MEMS. Enfin, l'oxyde de silicium formé électrochimiquement, ou silice anodique, pourrait être utile pour certaines applications. Par exemple, la silice anodique pourrait avantageusement remplacer la silice formée par oxydation thermique du silicium qui est actuellement utilisée comme matériau isolant dans les dispositifs microélectroniques (cfr. sous-section 3.1.1).

Cependant, l'utilisation de silice anodique pour des applications pratiques est limitée par notre faible compréhension de ses mécanismes de croissance. En particulier, la croissance de silice anodique s'accompagne d'un phénomène spécifique et mal compris : les oscillations électrochimiques.

Afin d'améliorer notre compréhension du mécanisme de formation de la silice anodique, cette thèse se concentre sur l'étude de ces oscillations électrochimiques qui ont été abondamment étudiées durant les dernières décennies mais constituent toujours une énigme particulièrement intrigante. En substance,

notre étude de ces oscillations est une recherche à caractère fondamental qui vise également à mieux comprendre le mécanisme de croissance d'oxyde anodique de silicium. Il ne serait pas judicieux d'entrer dans les détails avant d'avoir eu l'occasion de décrire plus précisément le phénomène qui nous intéresse. Il est cependant possible de mentionner que nos mesures permettent de réfuter plusieurs idées et théories majeures avancées pour expliquer ces oscillations. Les réponses que nous apportons à cette énigme constituent une avancée significative vers la compréhension finale de ce phénomène d'oscillations électrochimiques.

Parallèlement, il s'est avéré utile d'étudier l'électrostriction de l'oxyde de silicium. Nous montrons que ce phénomène de couplage électro-mécanique a une importance primordiale pour la compréhension du phénomène d'oscillation électrochimique : nous avons profité de cette occasion pour étendre l'étude de l'électrostriction à l'oxyde de silicium thermique, abondamment utilisé en microélectronique. En effet, la caractérisation de ce couplage électro-mécanique pourrait être utile pour évaluer la stabilité mécanique de circuits microélectroniques.

Dans un deuxième temps, cette thèse s'intéresse à la porosification, que ce soit la porosification du silicium ou de l'oxyde de silicium. Ces recherches ont un intérêt pratique : le travail réalisé permet principalement d'augmenter la diversité des morphologies poreuses disponibles pour d'éventuelles applications, tant pour le silicium poreux que pour l'oxyde de silicium poreux.

Ce document est organisé en cinq chapitres relatifs à l'étude des oscillations et en deux annexes relatives à l'étude de la porosification. Le premier chapitre contient l'état de l'art et permet d'introduire le sujet de recherche ainsi que de fournir les informations spécifiques aux sujets traités. Le second chapitre décrit les méthodes expérimentales utilisées et présente le dispositif (développé pendant la thèse) permettant de mesurer in-situ la contrainte interne et l'épaisseur de films d'oxyde anodique en croissance. Le troisième chapitre traite de l'électrostriction dans la silice thermique et anodique [1]. Les chapitres quatre et cinq constituent le cœur de la thèse et se concentrent sur différents aspects des oscillations électrochimiques [2, 3]. Finalement, la conclusion générale synthétise la discussion concernant le phénomène d'oscillation électrochimique.

Le travail réalisé sur les mécanismes de porosification est placé en annexe. L'annexe A a pour sujet la formation de silicium poreux [4] et l'annexe B contient les résultats relatifs à la formation d'oxyde de silicium poreux.

Liste des Symboles

Symboles Romains

a	Distance de saut du "High field model" (nm)
A	Amplitude de modulation ellipsométrique
C_0	Concentration en espèce oxydantes à l'interface atm./Si (mol/cm ³)
C_i	Concentration en espèce oxydantes à l'interface SiO ₂ /Si (mol/cm ³)
d_i	Espacements entre les lasers du MOSS (pixels)
D	Coefficient de diffusion
e_x, e_y	Déformations dans le plan du film d'oxyde
e_z	Déformation dans la direction normale du film
E	Champ électrique dans l'oxyde (V/m ou V/nm)
E_{eq}^0	Potentiel d'équilibre standard de réaction (V)
E_{kl}	Tenseur de déformation
E_{pr}	Composante parallèle du champ électrique réfléchi
E_{sr}	Composante perpendiculaire du champ électrique réfléchi
E_{pi}	Composante parallèle du champ électrique incident
E_{si}	Composante perpendiculaire du champ électrique incident
F	Force appliquée sur un film mince (N)
h_{ox}	Epaisseur d'oxyde anodique (nm)
h_s	Epaisseur du substrat de silicium (μm)
i	Courant de cellule (mA)
i_{ion}	Courant ionique dans l'oxyde (mA)
i_0	Paramètre du "High field model" (mA)
$I(t)$	Intensité du signal ellipsométrique
j	Densité de courant (mA/cm ²)
J_i	Courants marquant les limites des régimes d'anodisation du silicium dans des électrolytes fluorés (mA)

k	Partie imaginaire de l'indice de réfraction
L	Distance du trajet optique MOSS (m)
Y	Module de Young (GPa)
M_m	Masse molaire de l'oxyde (g mol^{-1})
M	Moment appliqué sur le substrat (N m)
MDS	Moyenne des espacements relatifs de la mesure MOSS
N	Nombre d'électrons échangés dans une réaction électrochimique
\tilde{n}	Indice de réfraction complexe
n	Partie réelle de l'indice de réfraction
n_{liq}	Indice de réfraction de l'électrolyte à 633 nm
p	Probabilité de saut du "High field model"
PBR	Rapport de Pilling-Bedworth
R	Rayon de courbure (m)
r_p	Coefficient de réflexion parallèle
r_s	Coefficient de réflexion perpendiculaire
r_p^F	Coefficient de Fresnel parallèle (réflexion)
r_s^F	Coefficient de Fresnel perpendiculaire (réflexion)
S	Surface de l'anode (cm^2)
S_{ijkl}	Tenseur de raideur
t	Temps (s)
t_a	Nombre de transport anionique
t_c	Nombre de transport cationique
t_p^F	Coefficient de Fresnel parallèle (transmission)
t_s^F	Coefficient de Fresnel perpendiculaire (transmission)
T	Période d'oscillation (s)
V	Potentiel de cellule alias voltage (V)
V_C	Chute de potentiel à la cathode (V)
V_M^I	Volume de métal libéré selon le modèle de Nelson et Oriani (cm^3)
V_{OX}^I	Volume d'oxyde formé selon le modèle de Nelson et Oriani (cm^3)
W	Energie d'activation du saut du "High field model" (J)
W_S	Energie élastique en l'absence de champ électrique
z	Nombre de charge des ions mobiles

Symboles Grecs

α	Coefficient de la barrière d'activation du "High field model"
α_1	Premier paramètre diélectrostrictif
α_2	Second paramètre diélectrostrictif
β	Constante du "High field model" (nm/V)
χ	Flux d'espèces oxydantes ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
$\delta(t)$	Retard de phase induit par le modulateur

Δ	Premier angle ellipsométrique ($^{\circ}$)
ΔU	Chute de potentiel dans l'oxyde (V)
$\Delta_r G^0$	Energie libre molaire de réaction (J)
ϵ	Constante diélectrique relative
$\bar{\epsilon}$	Constante diélectrique en l'absence de déformations (F/m)
$\Phi_{an/ox}$	Chute de potentiel à l'interface anode/oxyde (V)
$\Phi_{ox/el}$	Chute de potentiel à l'interface oxyde/électrolyte (V)
φ	Fréquence angulaire de modulation ellipsométrique
γ	Angle d'incidence des rayons lasers du MOSS ($^{\circ}$)
Γ_p	Déphasage optique parallèle
Γ_s	Déphasage optique perpendiculaire
η	Efficacité anodique
κ	Courbure de l'échantillon (km^{-1})
λ	Longueur d'onde (nm)
λ_i	Elongations du film d'oxyde
μ	Première constante de Lamé (GPa)
ν	Coefficient de Poisson
θ	Seconde constante de Lamé (GPa)
Θ_P	Angle de rotation du polariseur ($^{\circ}$)
Θ_M	Angle de rotation du modulateur ($^{\circ}$)
Θ_A	Angle de rotation de l'analyseur ($^{\circ}$)
ρ	Densité de l'oxyde (g/cm^3)
σ_{ij}	Tenseur des contraintes
σ_i^{mech}	Contrainte mécanique élastique (N/m^2)
σ_0	Contrainte mécanique élastique à champ électrique nul (N/m^2)
σ_m	Contrainte de Maxwell (N/m^2)
$\sigma_{Maxwell}$	Contrainte de Maxwell dans la section d'un film mince (N/m^2)
σ_x, σ_y	Contraintes dans le plan du film (N/m^2)
σ_z	Contrainte dans la direction normale du film (N/m^2)
τ	Concentration en charges mobiles (C/cm^3)
Ω_{el}	Chute de potentiel ohmique dans l'électrolyte (V)
Ω_{ex}	Chute de potentiel ohmique externe (V)
Ψ	Second angle ellipsométrique ($^{\circ}$)
ζ	Facteur de fréquence de l'ion ("High field model")

Constantes Physiques

F	Constante de Faraday = 96500 C mol^{-1}
R	Constante universelle des gaz parfaits = $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ϵ_0	Permittivité du vide = $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Y_s	Module de Young du silicium (100) = 130 GPa
ν_s	Coefficient de Poisson du silicium (100) = 0.28

Chapitre 1

Etat de l'art

Les deux premières sections servent à introduire progressivement le sujet de recherche en partant d'une perspective globale. Les sections traitant de la silice anodique et des oscillations concentrent les informations spécifiques à la présente thèse.

Sommaire

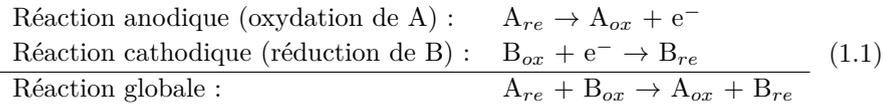
1.1	Anodisation	12
1.1.1	Introduction	12
1.1.2	Mécanisme de croissance	13
1.1.3	L'anodisation en pratique	20
1.1.4	Les contraintes dans l'oxyde anodique	22
1.2	Anodisation du Silicium	32
1.2.1	Electrolyte avec fluorure	32
1.2.2	Electrolyte sans fluorure	37
1.3	La silice anodique	39
1.3.1	L'oxyde de silicium ou silice	40
1.3.2	Composition de la silice anodique	42
1.3.3	Mécanismes de croissance	45
1.3.4	Propriétés de la silice anodique	50
1.3.5	Silice poreuse	52
1.4	Oscillations	56
1.4.1	Oscillations Electrochimiques	56
1.4.2	Homogénéité de surface	66
1.4.3	Oscillation des caractéristiques de l'oxyde	70
1.4.4	Oscillations amorties dans des électrolytes non-fluorés	74
1.4.5	Modèles de croissance oscillatoire	78
1.5	Conclusion	84

1.1 Anodisation

Cette première section présente les concepts liés à l'oxydation électrochimique, ou anodisation. Etant donné notre intérêt pour la formation de silice anodique, la majorité de cette section est consacrée à la croissance électrochimique de films d'oxyde. Les principes présentés dans cette section décrivent de manière générale la formation des oxydes denses, et les spécificités de la formation d'oxyde de silicium seront abordées dans les sections suivantes.

1.1.1 Introduction

L'électrochimie est l'étude des réactions impliquant des transferts de charges entre des électrodes et des molécules. Un exemple de cellule électrochimique est présenté dans la figure 1.1. Elle est constituée de deux électrodes immergées dans un électrolyte et connectées à une source électrique. La réaction électrochimique globale est la somme de deux demi-réactions d'oxydoréduction indépendantes se produisant aux électrodes grâce à l'échange d'électrons au travers du circuit électrique extérieur. Par définition, l'anode est l'électrode où se produit l'oxydation et la cathode est celle où se produit la réduction. Ces réactions s'écrivent :



La réaction globale est caractérisée par un potentiel d'équilibre standard de réaction E_{eq}^0 proportionnel à l'énergie libre molaire de réaction $\Delta_r G^0$ [5–7] :

$$\Delta_r G^0 = -NFE_{eq}^0 \quad (1.2)$$

avec N le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday. Si la réaction est spontanée ($\Delta_r G^0 < 0$), les électrons échangés alimentent le circuit électrique et le potentiel standard est le potentiel maximum généré par la réaction. Un exemple concret de cette situation est la phase de décharge d'une batterie. Si la réaction n'est pas spontanée ($\Delta_r G^0 > 0$), il est possible de la forcer en appliquant un potentiel E_{elec} tel que $\Delta_r G^0 - nFE_{elec} < 0$. C'est le cas lors de la phase de charge d'une batterie. En conséquence, la valeur du potentiel entre les deux électrodes détermine le sens de la réaction d'oxydoréduction et la direction du transfert de charges [5, 6].

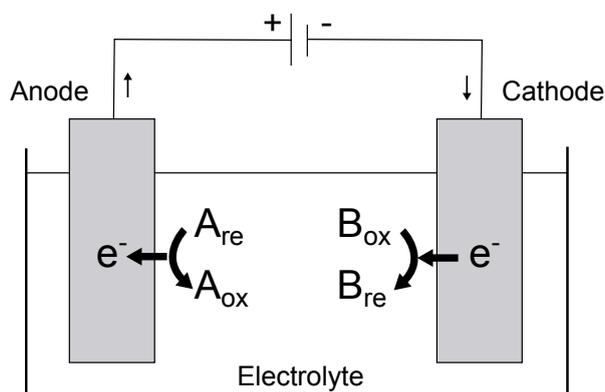


Figure 1.1: Schéma d'une cellule électrochimique montrant l'oxydation de la molécule A et la réduction de la molécule B.

Les équations 1.1 et 1.2 décrivent de manière idéale le fonctionnement d'une cellule électrochimique. En pratique les réactions dépendent également d'autres facteurs tels que le transfert de masse des molécules, les doubles couches électriques aux électrodes, ou l'influence d'un catalyseur [5, 6, 8]. Ces facteurs ne sont pas détaillés car ils interviennent de manière négligeable dans le phénomène électrochimique qui nous intéresse et que nous pouvons maintenant définir.

De manière générale, l'anodisation d'un matériau (métal ou semiconducteur) est l'oxydation électrochimique d'une anode faite de ce matériau. Le plus souvent l'anodisation désigne le processus visant à faire croître un film d'oxyde sur une électrode en forçant son oxydation par l'application d'un chargement électrique. L'étude de la formation de films d'oxyde anodique est une branche spécifique de l'électrochimie car la croissance dépend principalement des phénomènes de transport au sein du film d'oxyde.

1.1.2 Mécanisme de croissance

L'oxydation électrochimique d'une anode et la croissance d'un film d'oxyde sont possibles sous trois conditions. Premièrement, l'atome de l'anode et l'espèce oxydante (l'oxygène de la solution) doivent pouvoir se combiner pour former un oxyde. C'est le cas pour le silicium qui forme du SiO_2 . Deuxièmement, l'oxyde formé doit être suffisamment stable pour ne pas se dissoudre totalement dans l'électrolyte. S'il y a dissolution, il est possible de former un film d'oxyde si la vitesse de croissance est supérieure à la vitesse de dissolution. Troisièmement, il faut que l'oxyde anodique remplisse les conditions permettant le transport des espèces chimiques nécessaire à la réaction d'oxydation. En effet, la première

couche d'oxyde formé à la surface de l'électrode (souvent de l'oxyde natif) sépare l'électrode de l'électrolyte et empêche le contact direct entre les atomes de l'électrode et l'oxygène de la solution. La suite de cette sous-section décrit le mouvement des espèces au travers d'oxyde formé par anodisation de métaux valves ¹.

Migration ionique : L'échange électronique provoqué par l'anodisation entraîne la formation de cations à partir des atomes de l'anode et la formation d'anions oxygène à partir de l'eau de l'électrolyte. La croissance du film se produit grâce à la migration de ces ions sous l'influence du champ électrique présent dans l'oxyde. Les cations migrent depuis l'interface anode/oxyde où ils sont formés jusqu'à l'interface oxyde/électrolyte où ils réagissent avec l'oxygène pour former l'oxyde. A l'inverse, les anions (O^{2-} et OH^- [10–12]) migrent depuis l'interface oxyde/électrolyte où ils sont formés jusqu'à l'interface anode/oxyde où ils réagissent avec les cations. Ce mécanisme est schématisé dans la figure 1.2 et le champ électrique responsable de la migration est de l'ordre de 0.1 à 1 V/nm [9]. Par définition, le mouvement de charges responsable de la croissance est équivalent à un courant ionique (i_{ion}). Si l'oxyde formé est dense, son épaisseur h_{ox} est donnée par l'équation de Faraday

$$h_{ox} = \frac{M_m}{N \rho F} \frac{i_{ion}}{S} t \quad (1.3)$$

où M_m est la masse molaire de l'oxyde, N est le nombre de charges échangées pour la réaction, ρ est la densité du film, S est la surface de l'anode, et t est le temps d'anodisation. En général, l'oxyde se forme aux deux interfaces [9, 13, 14]. Cependant, les cations et les anions ne migrent pas de manière identique et leur contribution respective à la croissance varie selon l'oxyde. Par exemple, la croissance du ZnO se produit presque exclusivement par migration des O^{2-} vers l'anode en Zn [15]. Le paramètre servant à quantifier le mouvement ionique est le nombre de transport. Les nombres de transport anionique (t_a) et cationique ($t_c = 1-t_a$) sont les proportions de courant ionique transportées par les anions et les cations, respectivement. Le nombre de transport est généralement obtenu en introduisant un marqueur dans l'oxyde et en mesurant la croissance d'oxyde au dessus et en dessous du marqueur [15]. Chacune de ces deux épaisseurs est alors associée au courant ionique correspondant grâce à l'équation 1.3.

Finalement, il est important d'ajouter qu'une partie des cations sont éjectés dans la solution sans pouvoir réagir à l'interface, parfois jusqu'à 70-90% [16, 17]. Ceci complexifie l'évaluation de l'épaisseur et du nombre de transport à cause du décalage possible entre transport ionique et croissance.

¹Al, Nb, Ta, Bi, Hf, Sb, Ti, W, Zr, Zn, Ag, Cd, Fe, Mg, Si, Sn, V, Be, Si, Ge [9]

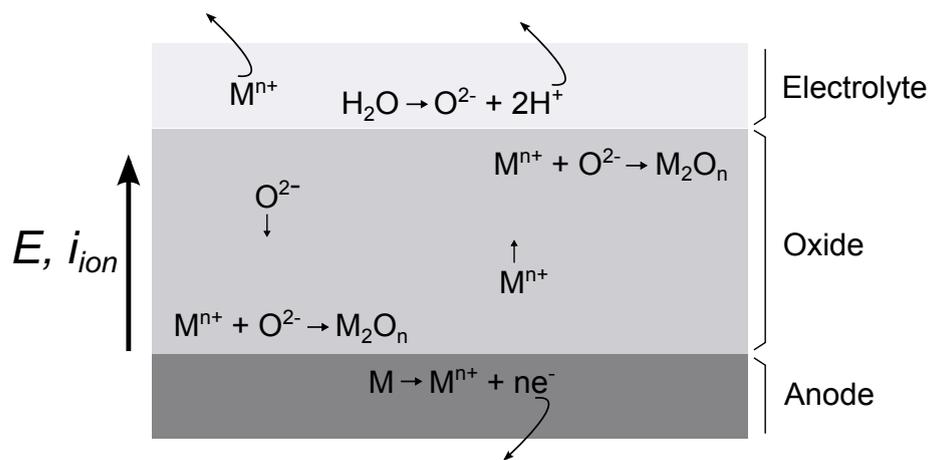


Figure 1.2: Schéma de la migration ionique responsable de la croissance d'un oxyde anodique M_2O_n à la surface d'une anode faite d'un matériau M et sous l'influence d'un champ électrique E . Le sens du courant ionique (i_{ion}) associé à la migration est, par convention, le sens du mouvement des charges positives.

High field model : Le mécanisme de migration est expliqué par le "High field model", qui est une synthèse des travaux de Güntherschulze, Betz, Verwey, Mott et Cabrera [18–20]. Il a l'avantage d'exprimer le lien entre le courant ionique (i_{ion}) et le champ électrique dans l'oxyde (E) au moyen d'une équation identique à l'équation empirique de Güntherschulze [9] :

$$i_{ion} = i_0 \exp(\beta E) \quad (1.4)$$

où i_0 et β sont des constantes dépendantes du matériau anodisé. Plusieurs descriptions mathématiques du "High field model" existent et nous utiliserons celle réalisée par Lohrengel [9]. Ce modèle est basé sur la probabilité p de saut des ions d'un site interstitiel à un autre au sein de l'oxyde.

$$p = \zeta \exp\left(\frac{W}{R K}\right) \quad (1.5)$$

où ζ est le facteur de fréquence de l'ion, W l'énergie d'activation du saut, R la constante universelle des gaz parfaits, et K la température en Kelvin. En l'absence d'un champ électrique, W et donc p sont les mêmes dans toutes les directions et les ions sont statistiquement immobiles. Si un champ électrique est présent, W devient dépendant de la direction : l'énergie d'activation diminue dans une direction et augmente dans l'autre. En conséquence, la probabilité de saut devient asymétrique et les ions ont tendance à se déplacer dans la direction imposée par le champ électrique. Ce principe est illustré par la figure 1.3. On

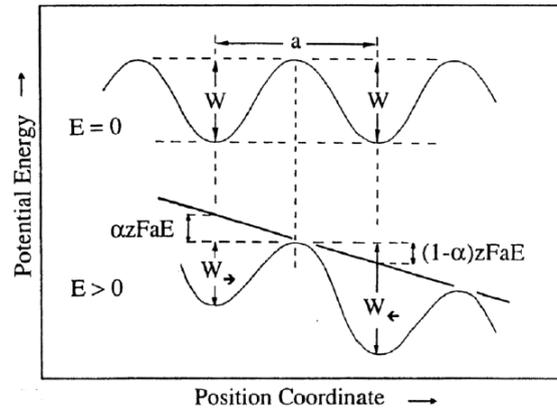


Figure 1.3: Niveaux d'énergie potentielle d'un ion au voisinage de deux sites interstitiels avec et sans champ électrique. [9]

suppose généralement que l'oxyde est amorphe, et que le champ électrique est suffisamment élevé pour rendre négligeable la diffusion des ions et la migration dans le sens opposé au flux principal. Sous ces conditions, le flux de charges mobiles (càd. le courant ionique) est exprimé par :

$$i_{ion} = \zeta \tau a \exp\left(-\frac{W}{R K}\right) \exp\left(\frac{\alpha a z F E}{R K}\right) \quad (1.6)$$

où τ est la concentration en charges mobiles (en C/cm³), a est la distance de saut entre deux sites interstitiels, α est un coefficient décrivant la symétrie de la barrière d'activation et z est le nombre de charge des ions mobiles. Cette équation est identique à l'équation 1.4 si on définit les paramètres

$$i_0 = \zeta \tau a \exp\left(-\frac{W}{R K}\right) \quad (1.7)$$

et

$$\beta = \frac{\alpha a z F}{R K}. \quad (1.8)$$

Ce modèle permet de comprendre la différence entre les nombres de transport anioniques et cationiques. Les anions et les cations ne migrent pas de la même manière car ce sont des espèces chimiques différentes, qui possèdent des paramètres de migration (W , ζ , a , z , α) différents. Par exemple, le saut des cations est défavorisé ($t_c \searrow$) si leur diamètre augmente [21]. Finalement, il existe des conditions à respecter pour que le "High field model" décrive correctement la croissance anodique. Entre autres, les gradients de concentration des ions doivent être négligeables, le champ électrique doit être homogène et le courant électronique doit être faible [9]. Nous verrons que ces conditions ne sont pas toujours respectées pendant la formation anodique de SiO₂.

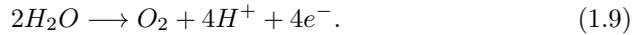
Courant électronique : Le modèle de migration décrit le mouvement des charges ioniques. Cependant, le courant total qui traverse un oxyde anodique possède une composante électronique en plus de cette composante ionique. La composante électronique résulte du passage d'électrons (ou de trous) au travers du film et est généralement considérée négligeable car la résistance des films d'oxyde est très élevée. Cette hypothèse n'est pas toujours exacte car les mécanismes suivants peuvent être responsables de la présence d'un courant électronique :

- Les charges peuvent "tunneler" au travers d'un film isolant [22–24]. L'effet tunnel direct n'est possible qu'au travers de quelques nanomètres. Dans des oxydes plus épais, les charges peuvent "tunneler" selon le mécanisme de Fowler-Nordheim. Par exemple, Krieger et

Swanson ont mesuré un courant de fuite de 0.07 mA/cm^2 au travers de 7 nm de SiO_2 (thermique) soumis à un champ de 0.83 V/nm [25].

- Jaeger *et al.* ont observé une augmentation du courant électronique dans les oxydes anodiques recouverts d'un matériau semiconducteur (Fe_2O_3). Ils ont déterminé que cette augmentation résulte de l'injection d'électrons à partir du semiconducteur selon le mécanisme de Poole-Frenkel [26]. Cette observation a été réalisée sur des structures de $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$, de $\text{Nb/Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et de $\text{Al/Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$.
- Certains oxydes sont eux-mêmes des semiconducteurs et peuvent conduire des charges si l'énergie donnée aux électrons est suffisante pour passer la bande interdite. Par exemple, les oxydes de Bi, Nb, Fe, Ti et W sont des semiconducteurs de type n [27].
- Le claquage électrique est une dégradation brusque et irréversible des propriétés isolantes de l'oxyde [28]. Il s'accompagne d'une forte augmentation du courant électronique. L'origine de ce phénomène est l'accumulation progressive des défauts générés par la contrainte électrique [24, 28, 29]. Le claquage se produit quand la densité de ces défauts dans l'oxyde atteint une valeur critique. En pratique, le claquage des films d'oxyde anodiques impose une limite à l'épaisseur d'oxyde de bonne qualité qu'il est possible de faire croître [30, 31].

Les charges qui traversent directement l'oxyde sont responsables de l'existence de réactions secondaires. La plus notable est la réaction d'évolution d'oxygène qui est associée à la formation de bulles d' O_2 à la surface de l'anode.



L'existence d'un courant électronique et de réactions secondaires permet de définir l'efficacité anodique η comme la fraction ionique du courant total impliquée dans la croissance du film. Comme le montre la figure 1.4, l'efficacité anodique ne doit pas être confondue avec l'efficacité de formation de l'oxyde qui est le rapport du courant ionique utile à la croissance sur le courant ionique total et sert à quantifier la proportion de cations éjectée à l'interface oxyde/électrolyte [32].

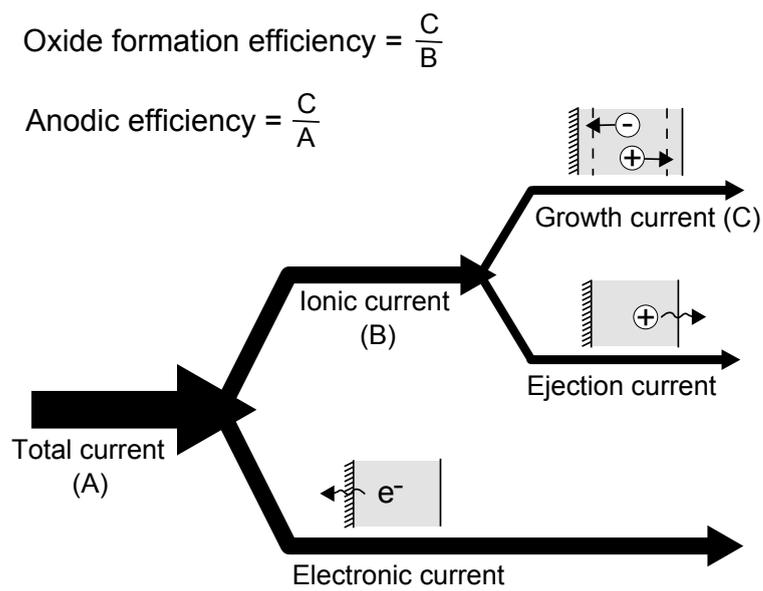


Figure 1.4: Représentation du fractionnement du courant et des différents mécanismes de transport de charges.

1.1.3 L'anodisation en pratique

Le mécanisme de migration ionique montre que la croissance se produit grâce à l'association d'un courant ionique (i_{ion}) et d'un champ électrique (E) dans l'oxyde. En pratique, cette condition de croissance peut être appliquée de différentes manières grâce à une source électrique externe. Cependant, cette source ne permet d'agir que sur le courant total traversant la cellule (i) et le potentiel aux bornes de la cellule (V). Le lien entre i_{ion} , i , E , et V est donné par

$$i_{ion} = \eta i \quad (1.10)$$

et

$$E \equiv \frac{\Delta U}{h_{ox}} \approx \frac{V}{h_{ox}} \quad (1.11)$$

avec

$$V = \Delta U + (\Phi_{an/ox} + \Phi_{ox/el} + \Omega_{el} + V_C + \Omega_{ex}) \quad (1.12)$$

où ΔU est la chute de potentiel dans l'oxyde, h_{ox} est l'épaisseur du film d'oxyde, $\Phi_{an/ox}$ est la chute de potentiel à l'interface anode/oxyde, $\Phi_{ox/el}$ est la chute de potentiel à l'interface oxyde/électrolyte, Ω_{el} est la chute de potentiel ohmique dans l'électrolyte, V_C est la chute de potentiel au niveau de la cathode, et Ω_{ex} est la chute de potentiel ohmique dans le circuit électrique externe.

L'approximation donnée dans l'équation 1.11 est valable car les valeurs typiques de ΔU varient entre plusieurs volts et plusieurs centaines de volts. En comparaison, la somme des chutes de potentiel Φ_i est de l'ordre du millivolt [33], V_C est généralement négligeable [30], et la cellule électrochimique est conçue de manière à minimiser les chutes de potentiel ohmique Ω_{el} et Ω_{ex} . Dans l'éventualité où V_C ou Ω_{el} seraient trop élevés par rapport à la chute de potentiel dans l'oxyde, il est possible de supprimer ces contributions en utilisant une électrode de référence.

Il est maintenant possible de lier les variables expérimentales (i , V et h_{ox}) avec les variables du modèle de croissance (i_{ion} et E) et d'expliquer le comportement anodique expérimental grâce aux mécanismes de croissance décrits dans la sous-section précédente. La figure 1.5 présente l'évolution expérimentale classique du courant, du potentiel de cellule et de l'épaisseur du film pour les deux principaux modes d'anodisation : galvanostatique et potentiostatique. Le mode galvanostatique est une anodisation à courant de cellule fixe. Si l'efficacité anodique est constante, l'anodisation galvanostatique entraîne une augmentation linéaire de l'épaisseur (cfr. Eq. 1.3). En conséquence, le potentiel augmente aussi

linéairement. En effet, le champ électrique est constant à courant constant (cfr. Eq. 1.4) et l'équation 1.11 devient

$$\text{constante}_A = \frac{V}{\text{constante}_B t} \longrightarrow V = \text{constante}_C t \quad (1.13)$$

Le mode potentiostatique est une anodisation à voltage de cellule fixe. Durant les premiers instants d'anodisation potentiostatique, le courant et la vitesse de croissance sont très élevés car la faible épaisseur d'oxyde implique un champ électrique élevé (cfr. Eq. 1.11). Au fur et à mesure de l'anodisation, l'augmentation de l'épaisseur entraîne une diminution du champ dans l'oxyde, qui entraîne une réduction du courant (cfr. Eq. 1.4). L'épaisseur se stabilise et le courant tend vers zéro quand le champ électrique n'est plus suffisant pour entraîner la migration ionique. Dans ces deux modes, il existe un lien de proportionnalité entre le potentiel et l'épaisseur. Ce lien est le rapport anodique (AR) qui varie entre 0.38 et 6.5 nm/V pour les métaux valves [9]. En pratique le rapport anodique est utilisé pour déterminer l'épaisseur à partir de la mesure de voltage.

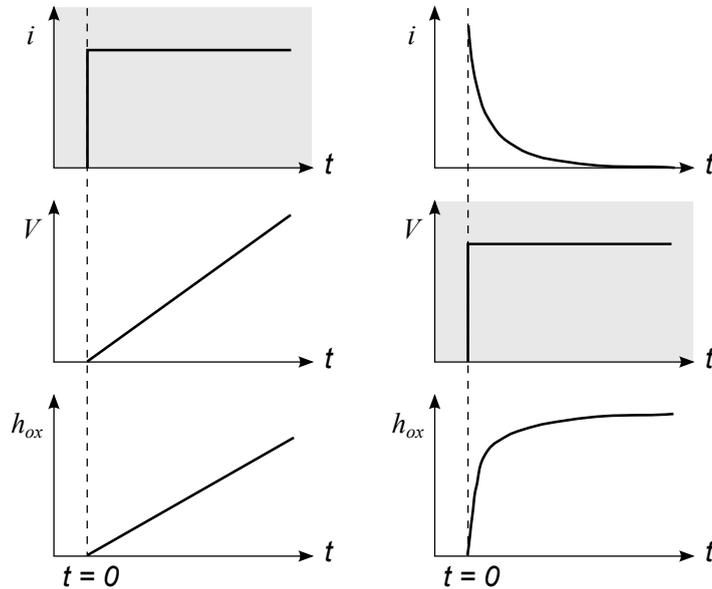


Figure 1.5: Evolution classique du courant de cellule (i) du potentiel de cellule (V), et de l'épaisseur du film d'oxyde (h_{ox}) durant l'anodisation galvanostatique (gauche) et potentiostatique (droite) de métaux valves. La zone grisée indique la variable de contrôle. Adapté de [34].

Les propriétés des oxydes anodiques sont très variables et dépendent de la nature de l'oxyde et des conditions d'anodisation. Par exemple, il est possible de provoquer la cristallisation d'oxydes généralement amorphes [14] ou de contrôler la formation d'oxydes poreux [35–38]. Il est intéressant de noter que la croissance anodique entraîne l'incorporation d'espèces de l'électrolyte dans le film d'oxyde [39, 40]. La présence de ces espèces influence les propriétés de l'oxyde [41], qui varient donc en fonction de l'électrolyte. La structure, la composition et les propriétés du SiO_2 sont décrites dans la section 1.3.

1.1.4 Les contraintes dans l'oxyde anodique

Les films d'oxyde anodique sont porteurs d'une contrainte mécanique interne. La contrainte est une caractéristique importante de ces films et est associée à de nombreux phénomènes se déroulant durant l'anodisation : claquage électrique [42, 43], cristallisation [14, 44], délamination [42, 45], fracture [46], croissance du film [47] ou porosification [48–50]. Physiquement, une contrainte est une force appliquée sur une section et, en élasticité linéaire, l'état de contrainte d'un matériau est défini grâce au tenseur

$$\sigma_{ij} = S_{ijkl} E_{kl}^{el} \quad (1.14)$$

où S_{ijkl} est le tenseur de raideur et E_{kl}^{el} est le tenseur de déformation élastique. Dans un oxyde anodique, la contrainte désigne de facto la contrainte mécanique biaxiale $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ dans le plan du film (cf. figure 1.6). En effet, la géométrie d'un film mince implique une absence de contrainte dans la direction normale au film et les directions du plan sont équivalentes du point de vue de la croissance anodique. Sa direction étant implicite, la contrainte est complètement caractérisée grâce à une amplitude en Pascals (N m^{-2}) et un sens (tensif ou compressif). Le sens tensif est défini positif et le sens compressif est défini négatif. Il existe trois types de contraintes qui se superposent durant la croissance et contribuent à l'état de contrainte global du film.

Contrainte de croissance : Durant la croissance, la matière de l'anode est consommée pour produire un oxyde qui possède une contrainte interne permanente. Quelques grandeurs typiques des contraintes de croissance mesurées à ce jour dans différents oxydes anodiques sont indiquées dans le tableau 1.1. Il n'existe pas de modèle permettant de prédire avec exactitude le sens et l'amplitude de la contrainte de croissance des oxydes anodiques. Cependant, les différents modèles proposés pour expliquer la formation de contraintes sont discutés ci-après.

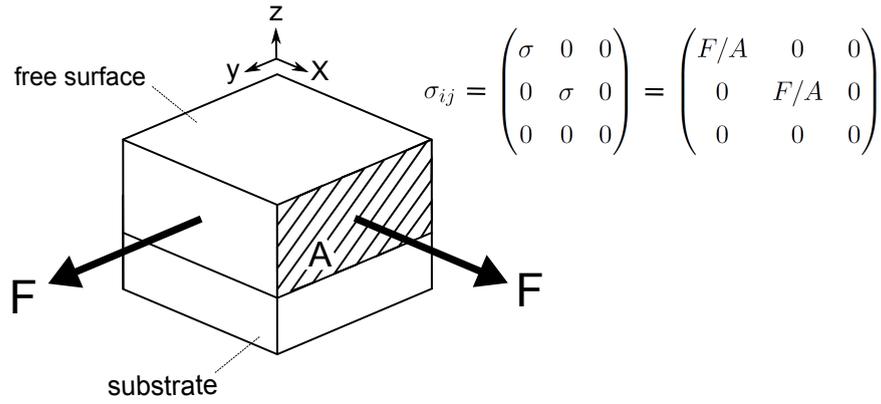


Figure 1.6: Représentation idéale de l'état de contrainte biaxial dans un film mince avec F la force appliquée sur la section A . Les directions x et y du plan du film sont équivalentes et la contrainte est nulle dans la direction normale z , car un film mince possède une surface libre.

Table 1.1: Valeurs expérimentales de la contrainte de croissance pour différents oxydes anodiques formés dans différentes solutions à différents potentiels ou densités de courants.

	Contrainte (MPa)	Voltage (V)	Courant (mA/cm ²)	Réf.
Al ₂ O ₃	-200...+100		0.1-10	[51]
	-50...+250	40-150		[52]
TiO ₂	-1520	9		[53]
	-20...+150	20-50		[52]
	-500...-400	2-11		[54]
ZrO ₂	-800...+400	0-200	1-10	[14]
	-200...+200	20-70		[52]
Nb ₂ O ₅	+20...+50	150		idem
Ta ₂ O ₅	-10...+100	40-150		idem
WO ₃	+50	50		idem
SiO ₂	-115...-220	5		[55-57]

Commençons par décrire le lien entre contraintes et changement volumique. Le changement volumique est caractérisé par le rapport de Pilling-Bedworth (PBR) qui est le rapport entre le volume d'oxyde et le volume précédemment occupé par la matière de l'anode [58]. Il est généralement admis que la résistance au changement volumique génère la contrainte. Il est en effet légitime de penser que des contraintes compressives apparaissent dans un oxyde forcé de limiter son expansion et que des contraintes tensives apparaissent dans un oxyde forcé de limiter sa contraction. Une première (fausse) intuition serait de considérer le changement volumique global comme la source de la contrainte de croissance. En effet, l'anodisation provoque une augmentation de volume ($PBR > 1$) par l'addition d'atomes d'oxygène et conduirait systématiquement à la formation de contraintes compressives. C'est faux, car des contraintes de croissance tensives sont observées dans les oxydes anodiques (cfr. tableau 1.1). Néanmoins, l'idée que le changement volumique est impliqué dans la génération des contraintes perdure dans les modèles plus élaborés.

Nelson et Oriani [59] ont proposé une explication élégante à la formation de contraintes en se basant sur le changement volumique à l'interface anode/oxyde. Leur modèle a l'avantage d'expliquer l'existence de contraintes tensives et compressives et est illustré dans la figure 1.7. L'idée principale est de comparer le volume d'oxyde formé à l'interface anode/oxyde (V_{OX}^I) avec le volume libéré à cette même interface par la formation des cations à partir de la matière de l'anode (V_M^I). Des contraintes compressives apparaissent si le volume d'oxyde formé est supérieur au volume libéré et des contraintes tensives apparaissent si le volume d'oxyde formé est inférieur au volume libéré. Cette condition peut être associée aux nombres de transport ionique et au PBR de la manière suivante. Le volume d'oxyde formé à l'interface est lié au nombre de transport anionique t_a grâce à

$$V_{OX}^I = t_a V_{OX} \quad (1.15)$$

où V_{OX} est le volume total d'oxyde formé. Le volume libéré est lié à V_{OX} par le PBR.

$$V_M^I = \frac{V_{OX}}{PBR} \quad (1.16)$$

Le rapport des équations 1.15 et 1.16 donne $V_{OX}^I/V_M^I = t_a \cdot PBR$: le rapport des volumes en fonction des propriétés de croissance de l'oxyde. Par conséquent, des contraintes compressives (tensives) sont générées si $t_a \cdot PBR$ est plus grand (plus petit) que 1. Ce modèle prédit le signe de la contrainte en fonction du nombre de transport et du PBR de l'oxyde. Cependant, les auteurs eux-mêmes constatent que la prédiction du sens de la contrainte n'est pas toujours conforme à la réalité expérimentale [59]. Le modèle de Nelson et Oriani n'est donc pas entièrement satisfaisant.

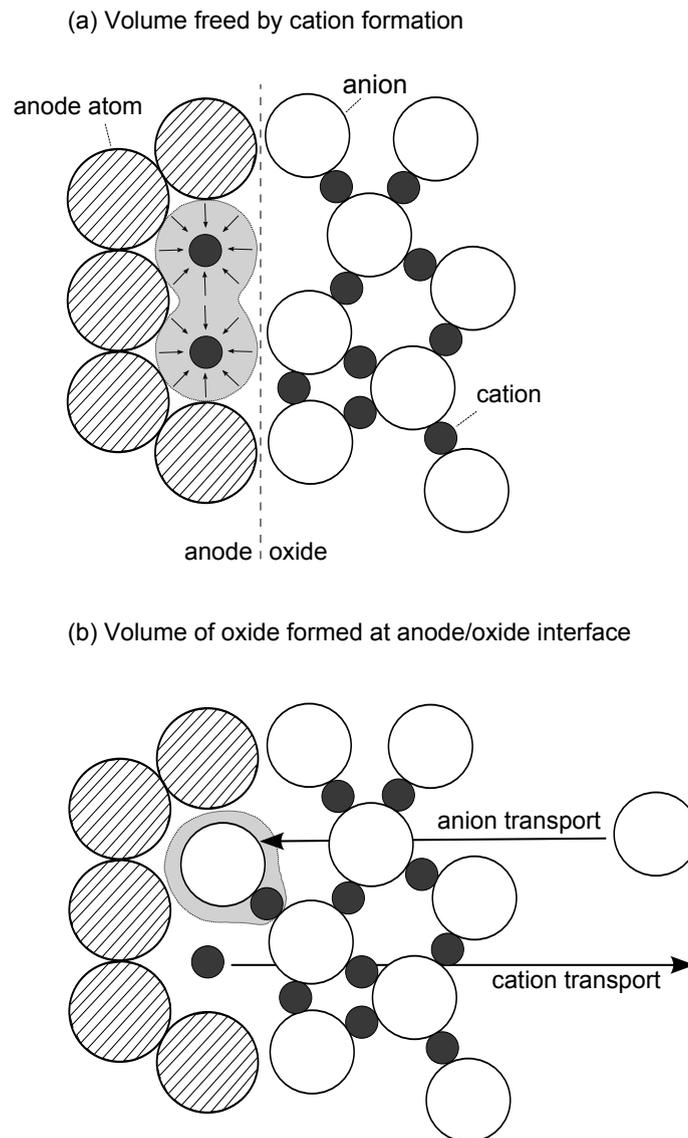


Figure 1.7: Représentation des changements volumiques (en grisé) à l'interface anode/oxyde selon le modèle de Nelson et Oriani. (a) Deux cations sont formés et libèrent du volume. (b) L'un des cations réagit avec l'anion pour former un certain volume d'oxyde tandis que l'autre migre vers l'extérieur du film. Des contraintes tensives apparaissent si le volume libéré est plus grand que le volume occupé par l'oxyde nouvellement formé, et inversement.

Un modèle apparenté a été proposé presque simultanément par Moon et Pyun [60] et Benjamin et Khalid [61]. Dans ce modèle, la contrainte existe uniquement dans l'oxyde proche de l'interface anode/oxyde suite à un équilibre entre élimination et création de lacunes. Les contraintes compressives seraient induites par l'élimination de lacunes tandis que les contraintes tensives seraient induites par la création de lacunes. Ce modèle est difficile à discuter car les vitesses de formation et d'élimination de lacunes à l'interface anode/oxyde ne sont pas accessibles.

Finalement, je pense pertinent de mettre en doute une hypothèse récurrente des modèles de génération de contrainte. Les modèles cités précédemment considèrent que le mécanisme de génération de contrainte est localisé à l'interface anode/oxyde et que la croissance à l'interface oxyde/électrolyte ne génère pas de contrainte. Il me semble que cette hypothèse implique une répartition fortement inhomogène des contraintes dans le film. Pour les oxydes ayant un nombre de transport proche de 0.5 (càd. une croissance équivalente aux deux interfaces) le modèle de Nelson et Oriani prédit que la contrainte dans la moitié supérieure du film tend vers zéro. Cependant, Hebert *et al.* ont mesuré que la contrainte dans des films d'oxyde d'aluminium ($t_c \approx 0.45$ [9]) était soit relativement homogène dans l'épaisseur (cfr. figure 1.8), soit concentrée dans la couche externe [62, 63]. Il pourrait être intéressant d'étudier la répartition des contraintes dans d'autres oxydes anodiques pour évaluer si l'hypothèse d'une génération de contrainte localisée est pertinente. Cependant, il faut envisager que la mesure d'une contrainte homogène puisse être le résultat d'une réorganisation des contraintes postérieure à la croissance.

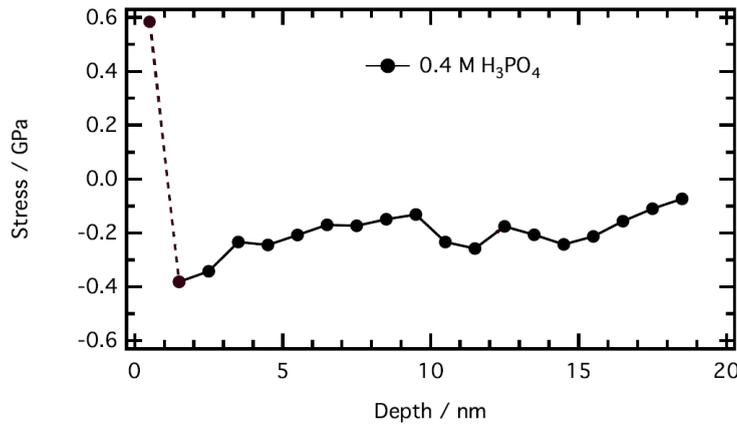


Figure 1.8: Profil de contrainte résiduelle dans un film d' Al_2O_3 formé à 5 mA/cm^2 jusqu'à 20 V [62].

Contrainte de surface : A la surface d'un solide le nombre de coordination des atomes n'est pas le même qu'en profondeur et cela implique une réorganisation de la densité de charge des atomes de la surface. En conséquence, la nature de la liaison chimique et la distance inter-atomique d'équilibre ne sont pas identiques en surface et en profondeur [64, 65]. Cependant, les atomes de la surface ne sont pas libres d'adapter leur distance inter-atomique car leur position est fixée par celle des atomes en profondeur. La distance inter-atomique des atomes à la surface est donc maintenue à une valeur différente de sa valeur d'équilibre. En d'autres termes, les atomes en profondeur imposent une déformation aux atomes de la surface et une contrainte apparaît (cf. Eq. 1.14). Par définition, la contrainte de surface est la force par unité de longueur (N/m) qui doit être appliquée sur la surface pour la maintenir à son état d'équilibre [66]. Ces unités ne correspondent pas à une contrainte mais elles sont cohérentes avec la nature bidimensionnelle de la surface. La contrainte de surface n'est donc pas une contrainte au sens strict mais elle contribue à l'état de contrainte du film d'oxyde. A ma connaissance, la contrainte de surface des oxydes anodiques n'a pas été mesurée. En revanche, la variation de contrainte de surface provoquée par l'adsorption électrochimique de molécules sur des surfaces d'Au ou de Pd est de l'ordre de 1 N/m [65, 67–70].

Contrainte électrostrictive : La présence d'un champ électrique dans un matériau diélectrique (càd. isolant) génère une contrainte réversible due à l'électrostriction. Ce lien entre une stimulation électrique et une réponse mécanique ne doit pas être confondu avec la piezoélectricité, qui est un couplage électromécanique présent dans certains cristaux anisotropes et qui a une origine physique différente. L'électrostriction est un phénomène qui possède deux composantes interconnectées.

La première, que l'on nomme généralement contrainte de Maxwell, a pour origine l'attraction électrostatique entre les charges accumulées de part et d'autre de l'oxyde anodique. Cette contrainte de Maxwell tend toujours à écraser le film dans la direction perpendiculaire au plan. La seconde contribution, qui est parfois nommée diélectrostriction, a pour origine l'influence du champ électrique sur l'orientation et/ou la déformation des dipôles du diélectrique. Les conséquences possibles de ces deux effets sont schématisées dans la figure 1.9, qui montre que la déformation des dipôles peut aussi entraîner un épaissement du film. Cette figure illustre le fait que le sens de la déformation globale varie selon le matériau.

Dans un film mince d'oxyde, la contrainte électrostrictive désigne la contrainte mécanique qui résulte de la combinaison de la contrainte de Maxwell et de la diélectrostriction. Zhao et Suo ont formulé les équations d'état décrivant

la réponse mécanique découlant de la présence d'un champ électrique dans la direction z [71] :

$$\sigma_x = \frac{1}{\lambda_y} \frac{1}{\lambda_z} \frac{\partial W_S}{\partial \lambda_x} - \epsilon_0 \frac{\epsilon}{2} E^2 - \epsilon_0 \frac{\lambda_x}{2} \frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_x} E^2 \quad (1.17)$$

$$\sigma_y = \frac{1}{\lambda_x} \frac{1}{\lambda_z} \frac{\partial W_S}{\partial \lambda_y} - \epsilon_0 \frac{\epsilon}{2} E^2 - \epsilon_0 \frac{\lambda_y}{2} \frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_y} E^2 \quad (1.18)$$

$$\sigma_z = \frac{1}{\lambda_x} \frac{1}{\lambda_y} \frac{\partial W_S}{\partial \lambda_z} + \epsilon_0 \frac{\epsilon}{2} E^2 - \epsilon_0 \frac{\lambda_z}{3} \frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda_z} E^2 \quad (1.19)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ la constante diélectrique relative du matériau, W_S est l'énergie élastique en l'absence de champ électrique et les λ_i sont les élongations dans les trois directions de l'espace, définies par la figure 1.6. Dans ces équations, le premier terme est lié à l'élasticité mécanique du matériau et permet de tenir compte de l'interdépendance entre les contraintes appliquées au sein d'un même matériau (càd. rigidité). Le second terme est la contrainte de Maxwell, qui varie en E^2 . Enfin, le troisième terme varie aussi en E^2 et sert à exprimer l'effet diélectrostrictif au travers d'une dépendance entre la permittivité (càd. $\epsilon_0 \epsilon$) et la déformation. Un traitement détaillé peut être trouvé dans les travaux de Lee et McMeeking [72, 73], qui sont tous deux basés sur le travail original de Landau et Lifshitz [74]. On remarque que si la constante diélectrique ne varie pas avec la déformation, ce troisième terme est nul. La contrainte de Maxwell permet donc de décrire l'électrostriction dans un diélectrique idéal où la permittivité ne dépend pas de la déformation.

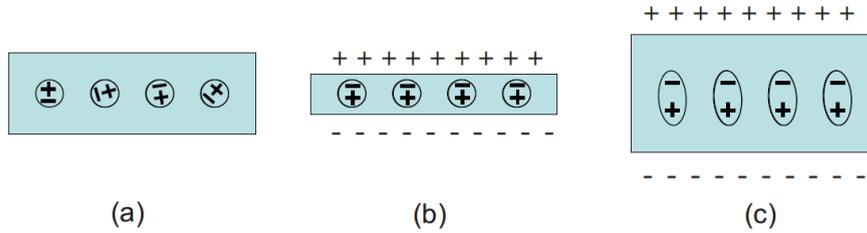


Figure 1.9: Schéma en coupe d'un film mince diélectrique et de ses dipôles. (a) Sans champ électrique. (b) Avec un champ électrique et un alignement des dipôles tel que le film s'écrase. (c) Avec un champ électrique et un allongement des dipôles tel que le film s'étire [71].

En revanche, si le terme $\partial\epsilon/\partial\lambda_i$ est non nul, son signe indique si l'effet diélectrostrictif s'oppose ou renforce l'effet de la contrainte de Maxwell. Pratiquement, cet effet de la diélectrostriction est pris en compte en utilisant deux paramètres électrostrictifs α_1 et α_2 qui définissent un lien entre la constante diélectrique et la déformation pour un matériau donné :

$$\epsilon = \bar{\epsilon} + \alpha_1 e_z + \alpha_2 (e_x + e_y + e_z) \quad (1.20)$$

où $\bar{\epsilon}$ est la constante diélectrique du matériau non-déformé, e_x et e_y sont les déformations du film dans le plan, et e_z est la déformation du film dans la direction du champ. Shkel et Klingenberg ont développé des formules exprimant α_1 et α_2 en fonction de la constante diélectrique du matériau non-déformé pour différentes microstructures [72, 75]. Cependant, la validité de ces formules pour quantifier l'effet diélectrostrictif dans des oxydes anodiques n'est pas avérée. En effet, les α_1 et α_2 donnés par Shkel et Klingenberg semblent valables pour décrire la diélectrostriction du TiO_2 [53] mais pas celle du Nb_2O_5 [76]. Heureusement, la prédiction théorique fiable des valeurs des paramètres α_1 et α_2 n'est pas indispensable dans la mesure où l'électrostriction sera caractérisée expérimentalement.

Nous allons maintenant développer les équations 1.17 à 1.19 pour formuler l'expression des contraintes électrostrictives dans le cas particulier qui nous intéresse : un film mince attaché à son substrat et subissant de petites déformations quand il est soumis à un champ électrique orienté dans la direction de l'épaisseur.

Tout d'abord, introduisons la loi de Hooke qui exprime la relation entre les contraintes et les déformations élastiques au sein d'un matériau isotrope :

$$\sigma_i^{el} = 2 \mu e_i + \theta (e_x + e_y + e_z) \quad (1.21)$$

avec μ et θ les constantes de Lamé qui dépendent du coefficient de Poisson (ν) et du module de Young (Y) :

$$\mu = \frac{Y}{2(1 + \nu)} \quad (1.22)$$

$$\theta = \frac{\nu Y}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (1.23)$$

Ensuite, nous réécrivons les équations 1.17 à 1.19 de Zhao et Suo en utilisant l'approximation des petites déformations ($e_i + 1 = \lambda_i \sim 1$) et en utilisant la loi de Hooke pour remplacer le terme en W_S grâce à l'égalité $\frac{\partial W_S}{\partial \lambda_x} = \sigma_i^{el} \lambda_y \lambda_z$ et ses équivalents aux autres λ_i .

$$\sigma_x = \sigma_y = 2\mu e_x + \theta(e_x + e_y + e_z) - \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \left(\epsilon + (1 + e_x) \frac{\partial \epsilon}{\partial e_x} \right) \quad (1.24)$$

$$\sigma_z = 2\mu e_z + \theta(e_x + e_y + e_z) + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \left(\epsilon - (1 + e_z) \frac{\partial \epsilon}{\partial e_z} \right) \quad (1.25)$$

où μ et θ sont donnés par les équations 1.22 et 1.23. Ensuite, la dépendance entre la constante diélectrique et la déformation du film est formulée grâce à l'équation 1.20 et est introduite dans les équations 1.24 et 1.25 :

$$\sigma_x = (2\mu + \theta)e_x + \theta(e_y + e_z) - \frac{\epsilon_0 E^2}{2} (\bar{\epsilon} + \alpha_1 e_z + \alpha_2(1 + 2e_x + e_y + e_z)) \quad (1.26)$$

$$\sigma_z = (2\mu + \theta)e_z + \theta(e_x + e_y) + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} (\bar{\epsilon} - \alpha_1 + \alpha_2(e_x + e_y - 1)) \quad (1.27)$$

Troisièmement, les conditions correspondant à un film mince sur un substrat ($\sigma_z = 0$, $e_x = e_y = 0$) sont appliquées :

$$\sigma_x = \theta e_z - \frac{\epsilon_0 E^2}{2} (\bar{\epsilon} + \alpha_1 e_z + \alpha_2 e_z + \alpha_2) \quad (1.28)$$

$$\sigma_z = 0 = (2\mu + \theta)e_z + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} (\bar{\epsilon} - \alpha_1 - \alpha_2) \quad (1.29)$$

En combinant les équations 1.28 et 1.29, la contrainte biaxiale s'écrit :

$$\sigma = -\frac{\epsilon_0 E^2}{2} \left(\frac{1}{1 - \nu} \right) (\bar{\epsilon} + \nu \alpha_1 + (1 - 2\nu) \alpha_2) \quad (1.30)$$

L'équation 1.30 est proportionnelle au carré du champ électrique et son signe (tensif ou compressif) dépend des valeurs de $\bar{\epsilon}$, α_1 et α_2 .

Si le diélectrique est idéal, sa constante diélectrique ne dépend pas de la déformation et $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ (cfr. équation 1.20). La contrainte mécanique biaxiale qui résulte du seul effet de la contrainte de Maxwell (càd. de l'attraction entre les deux surfaces chargées) est, par abus de langage, désignée comme étant la contrainte de Maxwell et est donnée par :

$$\sigma_{Maxwell} = - \left(\frac{1}{1 - \nu} \right) \frac{\epsilon_0 \epsilon}{2} E^2 \quad (1.31)$$

Le signe de l'équation 1.31 indique que la contrainte de Maxwell est toujours compressive. Intuitivement, on imagine que l'écrasement causé par l'attraction électrostatique aurait tendance à étaler la matière du film. L'expansion latérale du film étant bloquée par le substrat, des contraintes compressives sont générées. La contrainte de Maxwell est l'effet électrostrictif le plus évident à appréhender mais elle ne permet pas toujours d'expliquer le comportement mécanique expérimental de films soumis à un champ électrique. D'une part, certains diélectriques s'épaississent sous l'action d'un champ électrique [76–79], ce qui est en contradiction avec l'idée d'une attraction entre surfaces chargées. D'autre part, l'équation 1.31 prédit que la contrainte électrostrictive est toujours compressive, ce qui est en désaccord avec nos résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 3. Le second effet électrostrictif et l'équation 1.30 sont donc nécessaires pour expliquer nos observations.

Finalement, des valeurs typiques pour les contraintes électrostrictives mesurées dans différents oxydes anodiques sont indiquées dans le tableau 1.2.

Table 1.2: Valeurs expérimentales de la contrainte électrostrictive pour différents oxydes anodiques.

	E (V/nm)	Contrainte (MPa)	Référence
Al ₂ O ₃	de 0 à 0.7	de 0 à -20	[80]
	0.77	-45...-115	[52]
TiO ₂	0.37	-141...-236	[53]
	0.50	-10...-110	[52]
Nb ₂ O ₅	de 0 à 0.4	de 0 à -50	[76]
	0.66	-14	[52]
Ta ₂ O ₅	0.60	-10...-55	idem
ZrO ₂	0.77	-20...-45	idem
WO ₃	0.55	0	idem

1.2 Anodisation du Silicium

Cette section est consacrée aux réactions se déroulant à l'anode en silicium. Son objet est de présenter l'ensemble des régimes d'anodisation du silicium afin de replacer dans un contexte général les phénomènes qui nous intéressent dans cette étude, à savoir : la formation de silice anodique et les oscillations qui lui sont associées. Le comportement anodique est principalement dicté par la composition de l'électrolyte et plus spécialement par la présence ou l'absence de fluorure (ion fluor) en solution. Cette section est donc divisée en deux parties. La première traite de l'anodisation du silicium dans des électrolytes contenant des ions fluorures et la seconde traite de l'anodisation du silicium dans des électrolytes ne contenant pas d'ions fluorures.

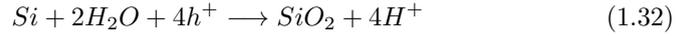
1.2.1 Electrolyte avec fluorure

L'anodisation du silicium dans un électrolyte contenant des fluorures a été abondamment étudiée car elle permet l'électropolissage du silicium et la formation de silicium poreux qui sont tous deux utiles en fabrication microélectronique. Le comportement anodique est décrit par les courbes courant-voltage montrées dans la figure 1.10. Sur cette figure, on constate la forte dépendance du comportement anodique par rapport au dopage du silicium. En effet, les trous nécessaires à la réaction anodique sont largement disponibles dans du silicium dopé positivement (p-Si) mais pas dans du silicium dopé négativement (n-Si). Pour cette raison, le courant anodique correspondant au n-Si maintenu dans l'obscurité sera limité par la faible disponibilité intrinsèque de trous. En revanche, le comportement anodique du n-Si suffisamment illuminé devient semblable à celui du p-Si grâce à la photogénération de paires électron-trou.

La courbe courant-voltage correspondant à l'anodisation de p-Si est caractérisée par deux pics de courant, J_1 et J_3 , et par deux plateaux, J_2 et J_4 (cfr. figure 1.10). La figure 1.11 montre que le comportement anodique subit une transition au pic J_1 . L'anodisation à un voltage inférieur à celui correspondant à J_1 entraîne la porosification du silicium, tandis que l'anodisation à un voltage supérieur à celui de J_1 entraîne une électrodissolution du silicium. Comme le montre la figure 1.12, la limite entre la porosification et l'électrodissolution du silicium est fortement influencée par la concentration en fluorure de l'électrolyte mais est relativement insensible au dopage.

Electrodissolution : Pour des densités de courant supérieures à J_1 , l'oxydation électrochimique entraîne l'électrodissolution du silicium par sa transformation en oxyde de silicium (silice) et la dissolution de cet oxyde par les fluorures présents dans l'électrolyte. Si ce traitement réduit la rugosité de l'électrode

de silicium il est nommé électropolissage [82]. La réaction globale d'oxydation s'écrit [83–85] :



où h^+ représente un trou électronique. La dissolution du SiO_2 est causée par l'attaque nucléophile du Si par le fluorure présent dans HF, $(\text{HF})_2$ ou HF_2^- et l'attaque électrophile simultanée de l'oxygène attaché au Si par le H^+ [86]. La réaction globale de dissolution s'écrit [11, 83–85] :



Dans le régime d'électrodissolution, l'oxyde formé à des potentiels proches du premier plateau (J_2) est riche en hydroxydes (càd. $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$) tandis que l'oxyde formé à des potentiels proches du second plateau (J_4) est composé d'une couche externe riche en hydroxydes et d'une couche interne pauvre en hydroxydes [87]. Les spécificités du mécanisme de croissance d'oxyde anodique sont présentées dans la section 1.3. A l'approche et au delà de J_4 , l'électrodissolution s'accompagne parfois d'oscillations électrochimiques. Ces oscillations sont détaillées dans la section 1.4.

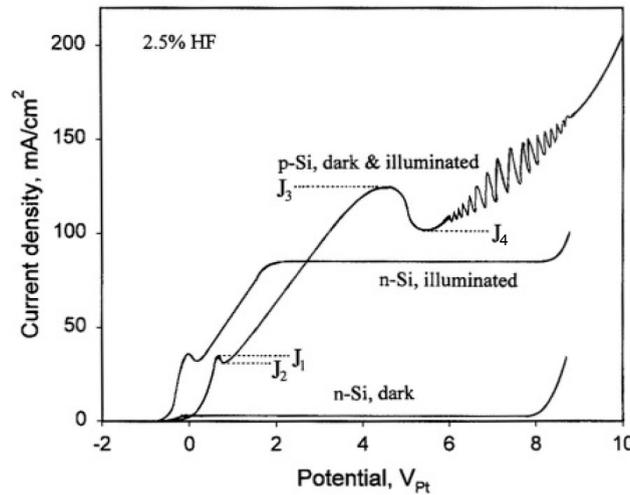


Figure 1.10: Courbes courant-potential correspondant à l'anodisation de silicium dopé positivement et négativement, dans le noir et sous illumination pour un système comprenant une résistance en série non-négligeable : cette dernière permet d'observer des oscillations spontanées. Electrolyte aqueux contenant 2.5% en poids d'HF [81].

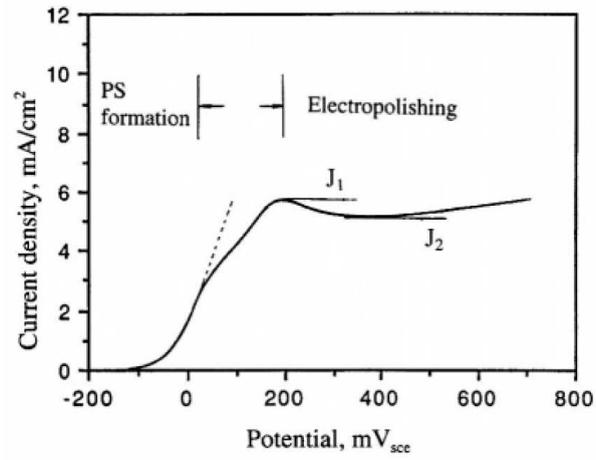


Figure 1.11: Courbe courant-voltage correspondant à l'anodisation de p-Si modérément dopé dans une solution aqueuse contenant 1% en poids d'acide fluorhydrique (HF) [88].

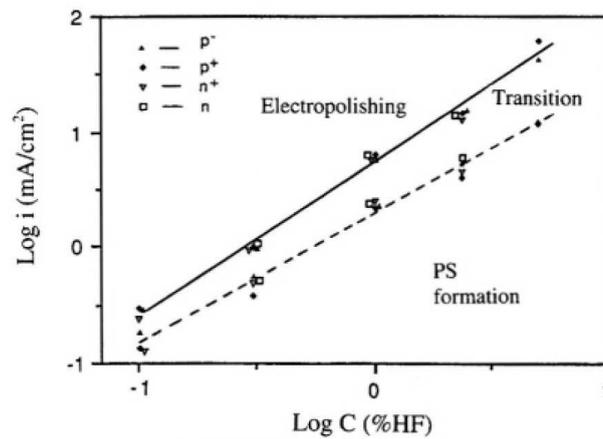


Figure 1.12: Carte des différents régimes d'anodisation du silicium pour différents dopages [88]. Les limites des régimes sont déterminées de la même manière que dans la figure 1.11.

Silicium poreux : Le silicium poreux est formé par une gravure électrochimique anisotrope du silicium. Le mécanisme de gravure proposé par Lehmann et Gösele est la dissolution divalente du silicium [89]. Ce mécanisme est schématisé dans la figure 1.13 et, contrairement à l'électrodissolution, il ne fait pas intervenir un oxyde intermédiaire.

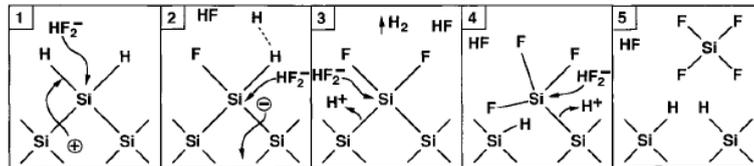


Figure 1.13: Schéma de réaction proposé pour la dissolution anodique du silicium en régime poreux [90].

La morphologie du silicium poreux obtenue dans ce régime est principalement liée au dopage du silicium [91] mais elle est aussi fortement dépendante de l'orientation cristalline, de la composition de l'électrolyte, des conditions d'illumination, de la diffusion de l'électrolyte dans les pores, de la densité de courant, du voltage, et de la préparation de surface [11, 90, 92]. L'ajustement de cet ensemble de paramètres permet d'obtenir une riche variété de morphologies. Néanmoins, le silicium poreux peut être classé en trois groupes principaux, énumérés ci-après, et dont deux exemples sont présentés dans la figure 1.14.

- **Microporeux** : Dans le silicium microporeux le diamètre des pores et l'épaisseur des parois entre les pores sont inférieurs à 2 nm. Les pores forment un réseau interconnecté et anarchique qui donne au silicium microporeux l'aspect d'une "éponge" de silicium cristallin. La caractéristique la plus remarquable du silicium microporeux est la photoluminescence causée par le confinement quantique dans les parois des pores [94]. Cette propriété a permis d'envisager un grand nombre d'applications basées sur le silicium microporeux [95].
- **Mésoporeux** : Les dimensions du silicium mésoporeux varient entre 2 et 50 nm. Les pores ont la particularité de croître dans la direction (100) et de se subdiviser pour former des pores de structure "dendritique". Le silicium mésoporeux est dépourvu des propriétés de photoluminescence du microporeux mais possède une meilleure stabilité mécanique [92]. Il est par exemple utilisé pour introduire des contraintes internes dans des couches minces [96] ou pour fabriquer des miroirs de Bragg [97].

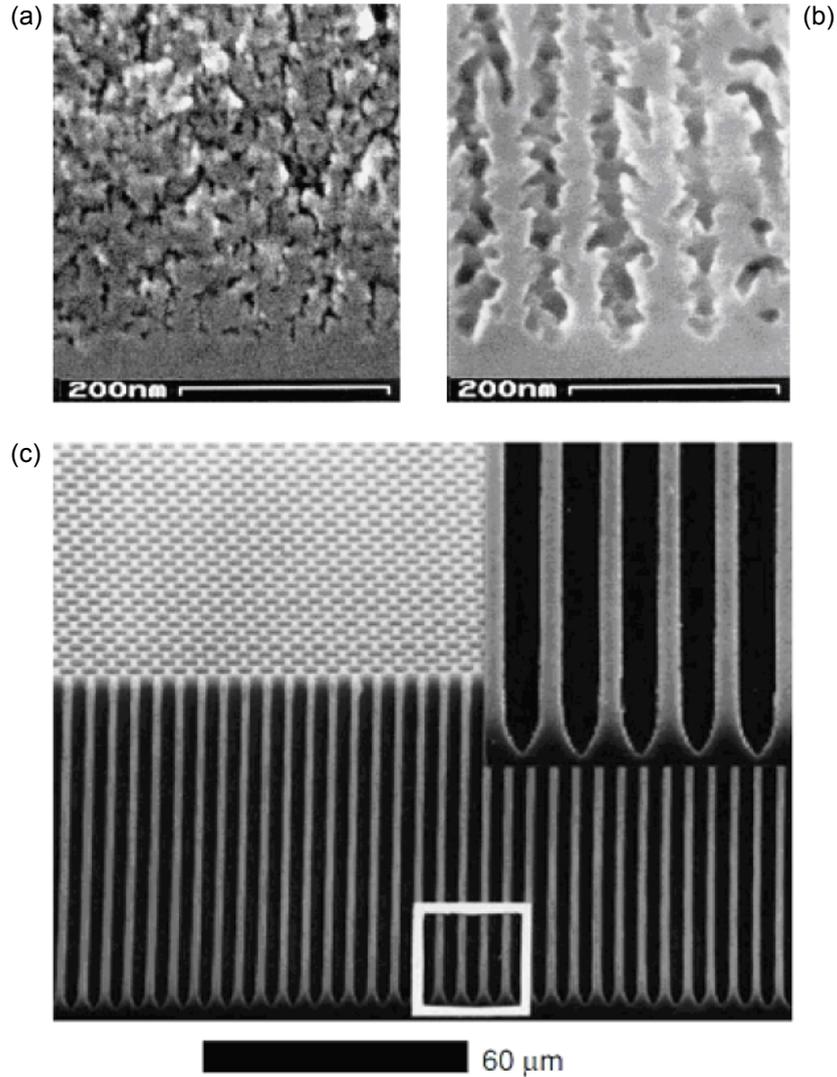


Figure 1.14: Exemples de silicium poreux. (a) silicium mésoporeux, à la limite du microporeux, formé dans du n-Si dopé à $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ par anodisation à 3 mA/cm^2 dans un mélange 1 : 1 d'HF 50%, et d'éthanol pur [91], (b) silicium mésoporeux formé par anodisation à 300 mA/cm^2 dans les mêmes conditions [91], (c) silicium Macroporeux formé dans du p-Si dopé à 10^{15} cm^{-3} par anodisation à 27 mA/cm^2 dans un mélange 1 : 2 : 3 d'HF 48%, d'éthanol pur et d'eau. Arrangement régulier obtenu par initiation des pores par lithographie et pré-immersion dans 15% KOH [93].

- **Macroporeux** : Dans le silicium macroporeux les dimensions des pores et des parois sont supérieures à 50 nm et le diamètre des pores peut dépasser le micron. La figure 1.14 montre qu'il est possible de fabriquer des réseaux de macropores droits et bien définis pour des rapports hauteur/largeur importants. Il est aussi possible d'obtenir un arrangement régulier des pores en prédéterminant l'initiation grâce à la gravure d'un motif sur la surface du silicium avant l'anodisation [98]. Le silicium macroporeux est par exemple utilisé dans la fabrication de MEMS [99].

Finalement, un grand nombre de théories ont été imaginées pour expliquer l'origine de la porosification. Certaines concernent l'initiation des pores tandis que d'autres tentent d'expliquer le mécanisme qui provoque une dissolution du silicium au fond des pores et préserve les parois. La théorie la plus avancée pourrait être la tentative de synthèse réalisée par Lehmann *et al.* et qui explique la porosification par une passivation des parois due à un appauvrissement en porteurs de charge [91, 100]. Cependant chaque théorie est limitée à certains aspects de la porosification et aucun modèle existant ne permet de décrire de manière globale la riche diversité des réactions et des morphologies issues de la porosification du silicium [11].

Ceci explique que la porosification du silicium soit un sujet trop complexe pour être présenté exhaustivement dans cette sous-section. Des descriptions plus détaillées sont disponibles dans les ouvrages de référence de Zhang [11] et Lehmann [90].

1.2.2 Electrolyte sans fluorure

En l'absence de fluorure dans l'électrolyte, le SiO_2 formé par anodisation est chimiquement stable et un film d'oxyde croît durant l'anodisation du silicium. Les caractéristiques de la croissance et les propriétés de l'oxyde sont présentées dans la section suivante et cette sous-section est consacrée à la présentation des trois groupes d'études sur la silice anodique.

En 1957, Schmidt et Michel ont montré que la croissance de silice dense dans des acides concentrés (HNO_3 ou H_3PO_4) était limitée par un voltage maximum mais qu'il est possible de former des films épais dans une solution de KNO_3 dissous dans du N-méthylacétamide [101]. Ces résultats ont inspiré une première génération d'études basées sur l'anodisation du silicium dans des solvants organiques : N-méthylacétamide, alcool tétrahydrofurfurylique, ou éthylène glycol [102, 103, 105–109]. Dans ce type d'électrolyte, les informations disponibles dans

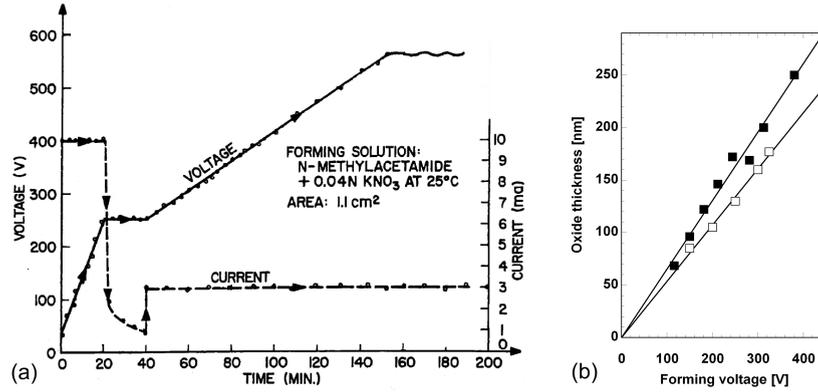


Figure 1.15: (a) Relation courant-voltage durant une anodisation en trois étapes successives : galvanostatique à 10 mA/cm^2 , potentiostatique à 250 V , et galvanostatique à 3 mA/cm^2 [101] (b) Evolution de l'épaisseur du film de silice en fonction du potentiel pour une anodisation dans de l'éthylène glycol (carrés remplis) ou du N-méthylacétamide (carrés vides) contenant tout deux 0.04 N KNO_3 . Données tirées de [102, 103]

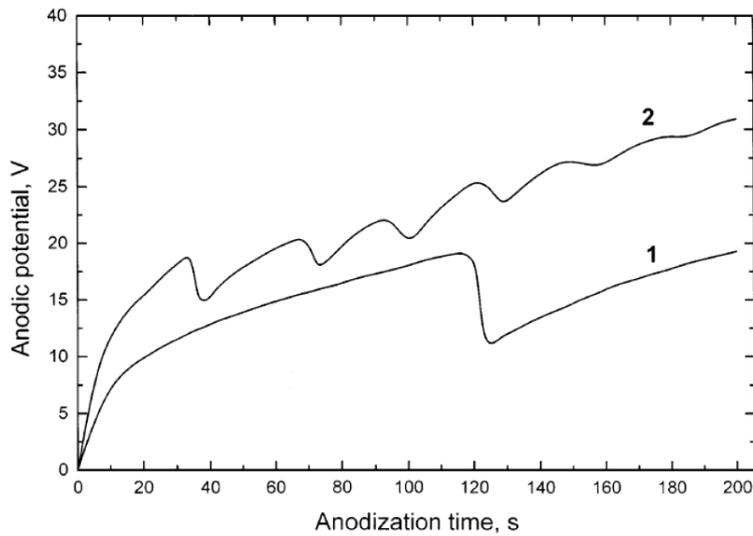


Figure 1.16: Oscillations du voltage durant l'anodisation galvanostatique de p-Si dans $1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ à 0.5 mA/cm^2 (courbe 1) et 2 mA/cm^2 (courbe 2) [104].

la littérature montrent des similitudes entre la croissance de silice anodique et la croissance typique des oxydes anodiques (voir figure 1.5). Par exemple, la figure 1.15 montre l'augmentation linéaire du voltage à courant constant et la proportionnalité entre l'épaisseur du film de silice et le voltage.

Par la suite, la perspective d'utilisation de la silice anodique en microélectronique a motivé une nouvelle série d'études. En effet, l'oxyde de silicium est un matériau omniprésent en microélectronique mais sa fabrication par oxydation thermique du silicium nécessite des températures élevées ($> 800^\circ\text{C}$). Le remplacement de l'actuelle silice thermique par de la silice anodique formée à température ambiante permettrait d'éviter les problèmes associés à une température élevée : contraintes thermiques, diffusion des dopants, coût énergétique [108, 110, 111]. Cet objectif a entraîné l'utilisation de nouveaux électrolytes pour minimiser l'incorporation d'impuretés dans le film de silice. Les principaux électrolytes sont de l'eau pure ou des solutions aqueuses de NH_4OH ou d' HCl . Ce groupe d'études est consacré à la caractérisation de la croissance [110, 112–115] et des propriétés physiques [116, 117], chimiques [112] et électriques [110, 111, 114, 118, 119] des films d'oxyde anodique.

Finalement, l'oxyde anodique peut être formé dans une solution aqueuse d'acide phosphorique [104, 120–122], sulfurique [121], ou acétique [57]. Ces électrolytes sont principalement utilisés pour des anodisations galvanostatiques à basse densité de courant ($< 5 \text{ mA/cm}^2$), car dans ces conditions, des oscillations amorties sont visibles dans la courbe courant-voltage (voir figure 1.16). Ces conditions sont particulièrement utiles pour étudier le phénomène d'oscillation électrochimique, car il peut être observé sans le degré de complexité excédentaire que représente la dissolution de la silice par les fluorures. Ces conditions ont été principalement utilisées par Lehmann et Parkhutik dans des études visant la compréhension du phénomène d'oscillation [57, 104, 122].

1.3 La silice anodique

Dans la section précédente, il a été montré que l'anodisation du silicium peut entraîner la formation de silice à sa surface en contact avec l'électrolyte. Cette section présente les caractéristiques de la silice anodique et les compare avec celles d'autres types d'oxyde de silicium.

1.3.1 L'oxyde de silicium ou silice

L'oxyde de silicium est un matériau isolant, idéalement composé de SiO_2 , et qui peut exister sous forme amorphe ou cristalline (quartz). Nous nous intéressons ici à la silice amorphe qui possède la structure tétraédrique esquissée dans la figure 1.17. L'atome de silicium occupe le centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est partagé entre deux atomes de silicium. La distance entre deux atomes de silicium est de 1.62 Å et la distance entre deux atomes oxygène est de 2.27 Å [11]. Ce réseau peut contenir différents défauts et impuretés : des radicaux libres ($\equiv\text{Si}^\bullet$, $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^\bullet$), des défauts chargés ($\equiv\text{Si}^+$, $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$), des impuretés interstitielles (O_2 , H_2O , OH^-), des impuretés substitutionnelles ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$, $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$), des lacunes d'oxygène neutre ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$), des liens peroxydiques ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) et des atomes de silicium doublement coordonnés ($-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$) [12, 120, 123–126]. Il existe plusieurs méthodes de formation d'oxyde de silicium et plusieurs types d'oxydes ayant des propriétés et des applications différentes.

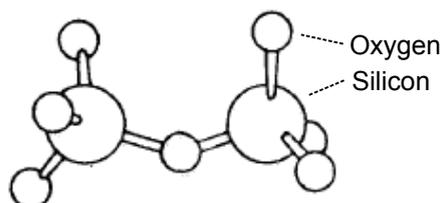


Figure 1.17: Représentation de la structure de la silice [124].

Oxyde natif : L'oxyde natif est la silice qui se forme spontanément à la surface du silicium exposé à l'air ambiant ou immergé dans de l'eau. Dans les deux cas, l'épaisseur du film se stabilise à environ 1 nm [11, 90]. L'oxyde natif formé dans l'air a une composition variable dans l'épaisseur. L'extérieur de la couche possède une composition stoechiométrique (SiO_2) tandis que l'oxyde natif proche de l'interface avec le silicium a une composition sub-stoechiométrique (SiO_x avec $x < 2$) [127]. La croissance de l'oxyde sur une surface de silicium nettoyée à l'acide fluorhydrique dilué (càd. terminée par $\equiv\text{Si}-\text{H}$, $=\text{Si}=\text{H}_2$, ou $-\text{Si}\equiv\text{H}_3$ [128]) est respectivement égale à 2.0 Å et 2.4 Å après 1 min et 60 minutes d'immersion dans de l'eau ultrapure contenant 9 ppm d'oxygène dissous [129]. Ce résultat implique que l'état de surface est stable pendant un temps relativement long mais qu'il est difficile de s'affranchir de la présence d'un oxyde natif dans une expérience d'électrochimie où la solution ne contient pas de fluorures.

Silice thermique : La silice thermique est un matériau indispensable en électronique. En effet, l'utilisation massive du silicium comme semiconducteur est intimement liée à la possibilité d'y faire croître facilement des films isolants en silice thermique. La silice thermique est formée en exposant du silicium à une atmosphère oxydante (oxygène sec ou oxygène humide contenant de la vapeur d'eau) à haute température (~ 1000 °C). La croissance se produit par diffusion des espèces oxydantes jusqu'au silicium, où elles réagissent avec le Si pour former le SiO_2 . La vitesse de croissance est donc proportionnelle au flux d'espèces oxydantes (χ) donné par [130]

$$\frac{dx_0}{dt} \propto \chi = D(K) \frac{(C_0 - C_i)}{x_0} \quad (1.34)$$

où $D(K)$ est le coefficient de diffusion qui dépend de la température, C_0 est la concentration en espèces oxydante à l'interface atmosphère/silicium, C_i est la concentration en espèces oxydantes à l'interface oxyde/silicium et x_0 est l'épaisseur du film d'oxyde. Cette équation montre que la vitesse de croissance varie en fonction de l'épaisseur d'oxyde, de la température et de l'atmosphère oxydante. Par exemple, sous 760 Torr d'oxygène sec à 1200°C il faut respectivement 18 minutes et 6 heures pour former 100 et 500 nm d'oxyde [130]. La silice thermique est amorphe et stœchiométrique [11], sa densité est de 2.26-2.41 g/cm³ [117, 131] et son indice de réfraction est de ~ 1.465 à une longueur d'onde de 633 nm [83, 132].

Silice CVD : Il existe des situations où la formation de silice thermique n'est pas possible ou pas souhaitable. Dans ces cas, un film d'oxyde de silicium peut être déposé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Du silane (SiH_4) et de l'oxygène (O_2) sont introduits dans un réacteur où ils réagissent pour former du SiO_2 . La réaction peut aussi être contrôlée par l'utilisation d'un plasma (PECVD). Les films déposés par cette méthode sont souvent densifiés par traitement thermique pour éliminer les défauts et leur densité peut varier de 1.83 à 2.5 g/cm³ [133].

Silice Sol-Gel : Cette méthode de fabrication peut être décomposée en quatre étapes. La première consiste à mettre en solution ("Sol") des particules de silice ou des précurseurs contenant du silicium. La deuxième est la formation d'un réseau rigide et interconnecté à partir des éléments en solution. Cela se produit par agglomération pour les particules ou par réaction chimique pour les précurseurs. Cette étape s'accompagne d'une augmentation de la viscosité de la solution, ou gélification ("Gel"). Troisièmement, le séchage enlève le liquide et laisse la structure de silice poreuse. Finalement, l'oxyde formé peut être densifié par traitement thermique jusqu'à l'élimination complète de la porosité [134]. La

structure et la porosité de ce type d'oxyde dépendent fortement du processus de fabrication. Il est possible d'obtenir des films poreux ayant une densité aussi faible que 0.03 g/cm^3 [135]. La silice Sol-Gel est particulièrement utile dans le domaine médical car cette méthode permet l'incorporation d'autres oxydes (ex. CaO, P_2O_5 , NaO_2) dans la matrice de silice et la fabrication de verres bio-actifs pouvant interagir avec les tissus osseux [136].

Silice anodique : La silice anodique est formée par oxydation électrochimique du silicium. Sa possible application en microélectronique a été évoquée précédemment (voir 1.2.2) et ses propriétés sont décrites dans la suite de cette section. On peut déjà mentionner que sa densité de $2.05 - 2.12 \text{ g/cm}^3$ est inférieure à celle de la silice thermique [113, 117].

1.3.2 Composition de la silice anodique

La silice anodique n'est pas uniquement constituée de silicium et d'oxygène en proportions stœchiométriques. Le tableau 1.3 liste les différentes impuretés présentes en fonction de l'électrolyte et des conditions d'application du chargement électrique. Les techniques de mesure employées sont la spectroscopie photoélectronique de rayons-X (XPS), la spectroscopie infra-rouge, la réflectométrie aux rayons-X, et la spectroscopie des électrons Auger.

Certaines impuretés sont directement associées à la composition de l'électrolyte. La figure 1.18 donne un exemple de mesure XPS révélant la présence d'espèces azotées (NH_4^+ , NO^- , NO_3^-) dans un film formé dans un électrolyte contenant du NH_4OH . Dans ce cas, on parle d'incorporation d'anions de l'électrolyte. Les deux lignes marquées d'un astérisque (*) dans le tableau 1.3 indiquent que cette incorporation dépend également des conditions d'anodisation.

D'autres impuretés (O-H, H_2O et Si-H) sont associées à la présence de l'espèce oxydante principale (H_2O) et sont susceptibles d'être incorporées dans tous les oxydes. Le tableau 1.3 indique que la présence d'hydroxyles (O-H) est systématique, que la présence de Si-H n'est avérée que dans un électrolyte organique, et que de H_2O a toujours été observé dans les oxydes où il a été recherché.

De manière générale, les données disponibles ne permettent pas de déterminer si la composition de l'oxyde dépend principalement de l'électrolyte ou des conditions de chargement électrique. En effet, chaque type d'électrolyte est aussi associé à des conditions d'anodisation particulières et la figure 1.19 montre que, pour un même électrolyte, la composition de l'oxyde change significativement en fonction du potentiel appliqué.

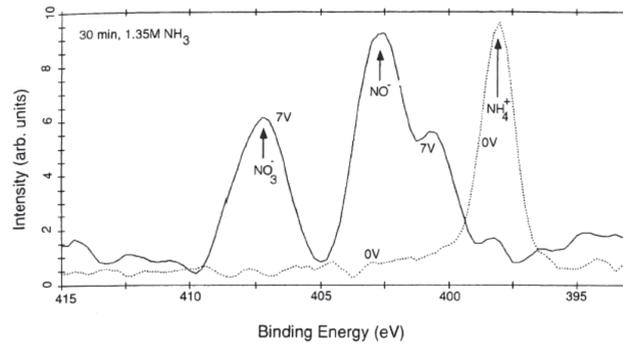


Figure 1.18: Spectre XPS dans la région N 1s d'un film d'oxyde de silicium formé potentiostatiquement dans les conditions indiquées [112].

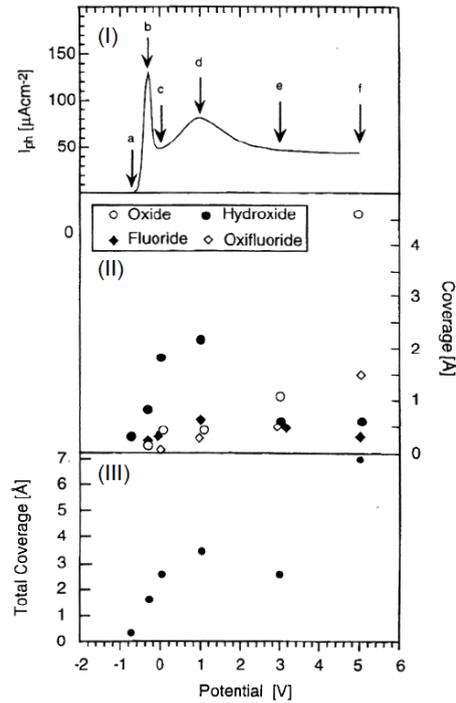


Figure 1.19: (I) Evolution du courant en fonction de l'augmentation du potentiel durant l'anodisation dans 0.2 M NH_4F (pH = 4.9). Les flèches indiquent les moments de la mesure XPS. (II) Evolution de l'épaisseur fictive associée à chaque espèce (càd. la proportion de chaque espèce). "Fluoride" et "oxifluoride" sont les dénominations respectives de Si-F et Si-O-F. (III) Evolution de l'épaisseur totale du film. [137]

Table 1.3: Liste des espèces incorporées dans la silice durant l'amodisation dans différents électrolytes. La condition anodique précise le mode d'application du chargement électrique : (G) pour galvanostatique, (P) pour potentiostatique et (PD) pour potentiodynamique (câd. application d'un potentiel variable). wt% et vol% indiquent respectivement un pourcentage en poids ou en volume.

Electrolyte	Conditions	Epaisseur (nm)	Espèces	Concentration	Référence
Organique	(G) 10 mA/cm ²	30 - 100	O-H	0 - 1.07 vol%	[123]
	idem	idem	H ₂ O	0 - 1.07 vol%	idem
	idem	idem	Si-H	1.3 vol%	idem
Organique avec H ₃ PO ₄	(G) 2,5 mA/cm ²	~45	P ⁵⁺	Présence, non quantifié	[109]
Solution aqueuse de NH ₄ OH	(P) -0,75 à 8 V	0,5 à 20	O-H	3,8±0,3 wt%	[117]
	idem	idem	H ₂ O	5,0±0,4 wt%	idem
	idem	idem	Si-H	Absence	idem
	* (P) -0,5 à 8 V	0,4 - 14	NH ₄ ⁺ , NO ⁻ , NO ₃ ⁻	~1 wt%	[112, 117]
	* (G) 0,04 mA/cm ²	0,4 - 14	NH ₄ ⁺ , NO ⁻ , NO ₃ ⁻	< 0,4 wt%	idem
Avec fluorures	(PD) 1 - 5 V	< 10	O-H	Présence, varie selon figure 1.19	[87, 137, 138]
	(PD) 1 - 8 V	< 8	H ₂ O		[139]
	(PD) 1 - 5 V	< 10	Si-F, Si-O-F	Absence	[137, 138]
Solution aqueuse acide d'H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ ou H ₂ C ₂ O ₄	(G),(P) et (PD)		O-H	Présence faible, non quantifiée	[120]
	(G),(P) et (PD) (G),(P) et (PD)		H ₂ O Si-H PO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ SO ₄ ³⁻	Non mesurable Traces, non quantifiées	[120] idem

1.3.3 Mécanismes de croissance

L'existence de différents régimes anodiques (cfr. section 1.2) montre que la croissance de la silice anodique ne peut être décrite de manière unique. Le modèle de croissance (cfr. section 1.1) s'applique plus ou moins bien selon les régimes. Par exemple, la croissance de silice à haut potentiel dans des électrolytes organiques (cfr. figure 1.15) peut être décrite de manière satisfaisante par le mécanisme de migration ionique. A l'inverse, les régimes oscillatoires présentent des caractéristiques de croissance qui sont impossibles à expliquer grâce au seul mécanisme de migration ionique. Cette sous-section a pour but de présenter les particularités de la croissance de la silice anodique et de mettre en évidence les éléments dont il faut tenir compte pour comprendre la croissance de silice anodique.

Premièrement, l'identification des espèces ioniques mobiles a fait l'objet de plusieurs études. Ainsi, Schmidt et Owen ont utilisé un marqueur (l'isotope de phosphore ^{32}P) pour localiser la zone de croissance du film [140]. Leurs résultats indiquent que l'oxyde se forme à l'interface silice/électrolyte et donc que la croissance se produit par migration des cations. Cependant, Mackintosh et Plattner ont constaté que les ions phosphate se déplacent durant l'anodisation [141]. Ce résultat invalide la conclusion de Schmidt et Owen car il démontre que la position du marqueur ^{32}P n'indique pas la zone de croissance. En outre, Mackintosh and Plattner ont mené leur propre étude en utilisant les marqueurs Kr et Xe et sont arrivés à la conclusion inverse, soit que la croissance se produit à l'interface silicium/oxyde par migration des anions. Par la suite, la croissance par migration des anions a été confirmée par Mende [142] et le groupe de Bardwell [112] grâce à des expériences utilisant les marqueurs ^{30}Si et ^{18}O . Dans la figure 1.20, l'accumulation de l'isotope ^{18}O à l'interface silicium/silice montre que le film grandit à cette interface par migration de l'oxygène depuis l'électrolyte. En conclusion, le consensus actuel est que la croissance de silice anodique se déroule par migration d'anions vers l'interface silicium/silice.

Deuxièmement, la figure 1.21 montre que le rapport entre l'épaisseur et le potentiel (càd. le rapport anodique) n'est pas constant. Aux alentours de 4 - 5 V, il existe une discontinuité indiquant une modification du processus de croissance. A l'origine, Bardwell *et al.* ont proposé d'expliquer la discontinuité par un changement de la nature de l'anion impliqué dans la croissance : OH^- ou O^{2-} à faible potentiel et O_2^- à haut potentiel [112]. Plus récemment, l'équipe de Chazalviel a observé que l'augmentation du potentiel s'accompagnait d'une transition dans la composition de l'oxyde [87]. L'oxyde formé à plus faible potentiel est plus riche en groupements O-H que l'oxyde formé à plus haut potentiel. Il semblerait que le changement du rapport anodique soit causé par un changement des propriétés diélectriques de l'oxyde, même si une porosification

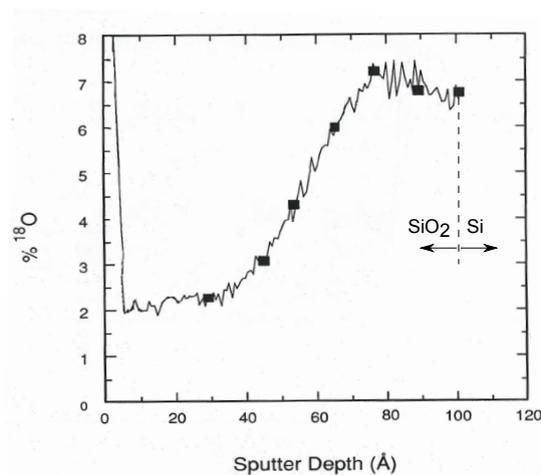


Figure 1.20: Mesure SIMS (spectrométrie de masse à ionisation secondaire) du profil de concentration en ^{18}O dans l'épaisseur du film de SiO_2 . L'oxyde est formé en deux étapes d'anodisation potentiostatique à 7 V. La première anodisation de 15 min dans une solution aqueuse contenant 1.35 M NH_4OH est suivie d'une seconde anodisation de 15 min dans une solution aqueuse enrichie à 16% de ^{18}O et contenant toujours 1.35 M NH_4OH [112].

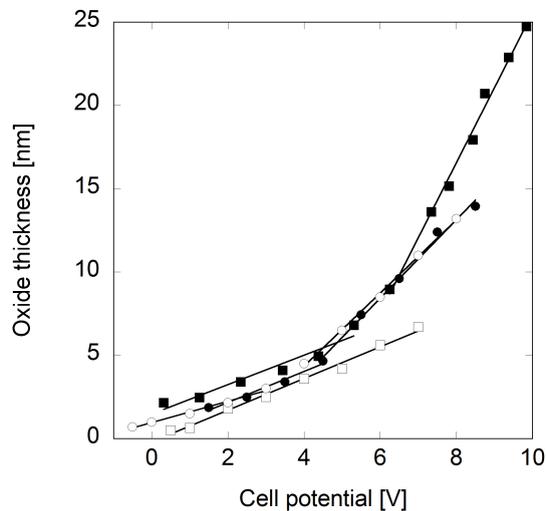


Figure 1.21: Evolution de l'épaisseur de SiO_2 en fonction du potentiel anodique. Les électrolytes utilisés sont des solutions aqueuses de 2 M KOH (carrés pleins [115]), de 0.1 M F^- avec 0.95 M NH_4Cl (carrés vides [139]), et de 1.35 M NH_4OH (ronds pleins [118] et ronds vides [112]).

pourrait également l'expliquer. En pratique, cette caractéristique implique qu'il est risqué d'évaluer l'épaisseur d'un film de silice anodique à l'aide de la valeur du potentiel de cellule.

Troisièmement, une caractéristique commune aux différents régimes est leur efficacité anodique variable. La figure 1.22 montre que l'efficacité anodique diminue fortement pour des potentiels d'anodisation supérieurs à 3 V, ce qui correspond à une épaisseur de 3 - 4 nm en mode potentiostatique (cfr. figure 1.21). En mode galvanostatique, un phénomène identique est observé. En effet, l'efficacité anodique diminue fortement (de 100% à ~10%) après la croissance des premiers nanomètres [57, 103]. Il est possible que ce changement d'efficacité soit lié au changement de rapport anodique discuté dans le paragraphe précédent car ces deux transitions se produisent dans des gammes de potentiel et d'épaisseur similaires. De plus, Bardwell *et al.* ont observé que le changement de rapport anodique à plus haut potentiel s'accompagne d'une augmentation de la formation d'oxygène à l'anode [112]. Cette évolution d'oxygène est directement associée à l'apparition d'un courant électronique et à la réduction de l'efficacité (cfr. equation 1.9). Si la croissance des premiers nanomètres est négligée, l'efficacité anodique est généralement comprise entre 0.8% et 20% [57, 83, 101–103]. Dans les autres métaux valves, l'efficacité anodique est généralement comprise entre 60 et 100 % [9].

Cette faible efficacité implique qu'un courant électronique singulièrement élevé traverse la silice anodique (cfr. figure 1.4). En effet, la baisse d'efficacité ne peut venir de l'éjection de cations dans l'électrolyte car ceux ci sont immobiles. Plusieurs mécanismes de conduction électronique ont déjà été présentés mais

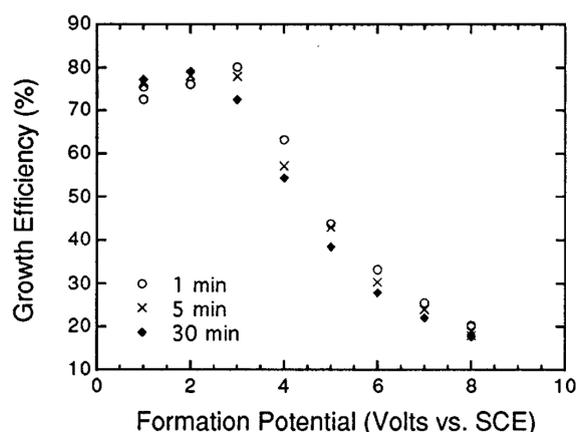


Figure 1.22: Evolution de l'efficacité anodique en fonction du potentiel pour différents temps d'anodisation dans 0.1 M HCl [113].

il n'existe aucune raison permettant de croire qu'ils sont significativement plus intenses dans la silice que dans d'autres oxydes anodiques. Il serait donc pertinent d'identifier l'origine de cette particularité de la silice anodique. Madou *et al.* sont, à ma connaissance, le seul groupe à avoir cherché à expliquer la présence d'un grand courant électronique en imaginant un mécanisme de conduction propre à la silice anodique [109]. Leur hypothèse est que les anions OH^- présents dans l'oxyde sont responsables de l'apparition d'un niveau d'énergie intermédiaire à partir duquel les électrons peuvent tunneler jusqu'à la bande de valence du silicium. Cette hypothèse est soutenue par le fait que la présence d'ions positifs est connue pour être responsable de la présence d'un niveau d'énergie situé à 2.4 eV sous la bande de conduction du SiO_2 [109, 137]. La structure de bandes correspondant à cette situation est présentée dans la figure 1.23(a). L'inflexion du niveau OH/OH^- à l'interface silicium/oxyde serait causée par l'application du potentiel et l'accumulation d'ions à cette interface. L'idée fondamentale de ce modèle est d'associer les caractéristiques uniques de la silice anodique à la présence de charges ioniques dans l'oxyde. Les charges présentes dans l'oxyde sont donc susceptibles de jouer un rôle primordial dans le mécanisme de croissance de la silice.

Finalement, nous nous intéressons à l'accumulation de charges dans la silice anodique et aux interfaces. Ces charges sont fondamentalement difficiles à observer et à localiser car elles ont une courte durée de vie et que la caractérisation électrique du film ne donne qu'une information générale sur ce film (càd. le potentiel). Cependant, l'existence d'une accumulation de charges positives et négatives dans un film de silice a été établie par Chazalviel [12]. Cette information a été obtenue grâce à la mesure de l'évolution du potentiel de bandes plates dans le régime transitoire suivant l'arrêt de l'anodisation.

Pour comprendre les conclusions de Chazalviel, il est pertinent de définir le lien qualitatif existant entre la polarisation résiduelle et les charges présentes dans l'oxyde. Dans le régime transitoire, les charges ioniques engendrent deux contributions à la polarisation. D'une part, la charge nette contribue à la polarisation selon la loi de Gauss. D'autre part, le dipôle ionique formé par la distribution de charges ajoute une polarisation supplémentaire à l'oxyde même si la charge nette est nulle. En analysant l'évolution de la polarisation, Chazalviel a déterminé les faits suivants :

- Des charges négatives et positives sont présentes simultanément dans l'oxyde durant sa croissance.
- Les charges positives se dissipent en 10^{-4} à 1 s par migration vers l'anode.
- Les charges négatives se dissipent plus lentement. Le temps n'a pas été déterminé mais il est au moins de plusieurs secondes.

Chazalviel en a conclu que, durant la croissance, un groupe de charges positives est présent à proximité du silicium et un groupe de charges négatives est présent à proximité de l'électrolyte. La figure 1.23(b) montre la structure de bandes et la distribution des charges dans un film de silice anodique. Les espèces positives et négatives n'ont pas été identifiées mais elles pourraient être O_3Si^+ , OH^- et O_3SiO^- [12].

Notons que les charges accumulées à l'interface silicium/oxyde sont positives dans le modèle de Chazalviel et négatives dans le modèle de Madou. Cela ne signifie pas obligatoirement que ces modèles soient en opposition totale. En effet, la conclusion principale du travail de Chazalviel est la présence simultanée de charges négatives et positives, leurs positions dans l'oxyde restent hypothétiques. A l'inverse, il est également possible que Chazalviel ait raison et que la bande d'énergie imaginée par Madou soit créée par les charges positives proches du silicium.

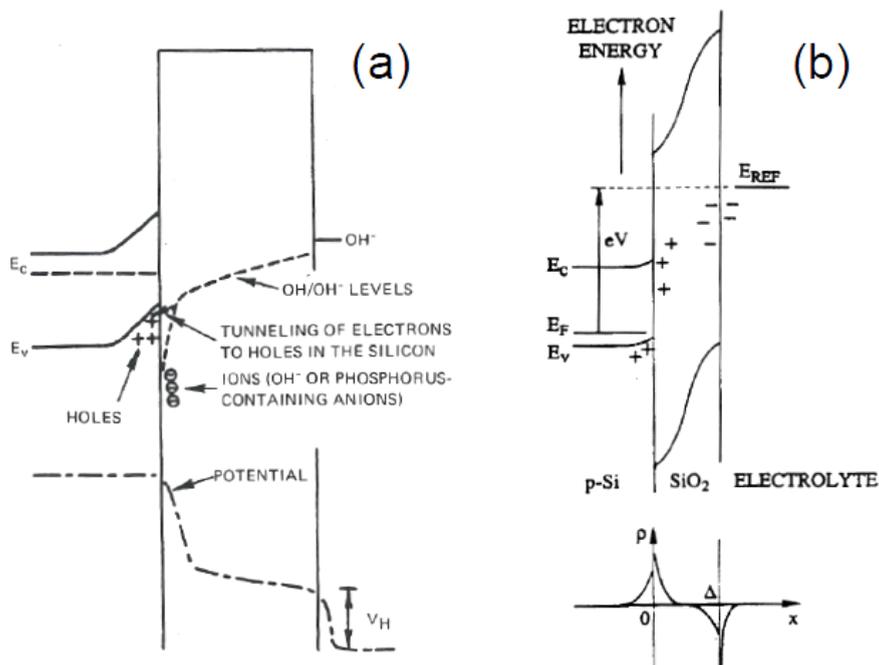


Figure 1.23: (a) Hypothèse sur la structure de bandes de la silice anodique en cours de formation sur du silicium de type n [109]. (b) Hypothèse sur la structure de bandes et la densité de charge (ρ) dans la silice anodique en cours de formation sur du silicium de type p [12].

1.3.4 Propriétés de la silice anodique

Dans la littérature, les données relatives aux caractéristiques de la silice sont toujours associées à des conditions d'anodisation particulières et ne sont pas suffisamment nombreuses pour pouvoir englober l'ensemble des conditions possibles. Les données présentées doivent donc être considérées comme des ordres de grandeur et sont susceptibles de varier en fonction des conditions d'anodisation.

Optique : Etant donné la plus faible densité de la silice anodique comparée à la silice thermique, on s'attend à un indice optique légèrement inférieur à 1.465 à 633 nm [143]. En pratique, les indices optiques donnés dans la littérature sont les suivants : 1.44 - 1.446 pour Lewerenz [83], 1.46 pour Bailes *et al.* [144]; 1.468 - 1.475 pour Young et Zobel [105], et 1.488 - 1.584 pour Grecea *et al.* [116]. Certains indices sont significativement plus élevés que celui de la silice thermique et pourraient indiquer un oxyde plus dense. Malheureusement, la pertinence de tels indices optiques et le rapport entre la densité et l'indice optique n'ont pas été discutés par les auteurs concernés.

Dans la majorité des études, les propriétés optiques sont considérées constantes pour toutes les épaisseurs d'oxydes. Seul Lewerenz a mesuré un changement des propriétés optiques durant la croissance de silice anodique [83]. La figure 1.24 montre qu'à plus faible épaisseur, l'indice optique diminue significativement. Ce résultat est contraire à la tendance observée dans la silice thermique qui présente une augmentation de l'indice optique à plus faible épaisseur [145]. Il me semble possible d'expliquer le résultat de Lewerenz en usant du fait que les

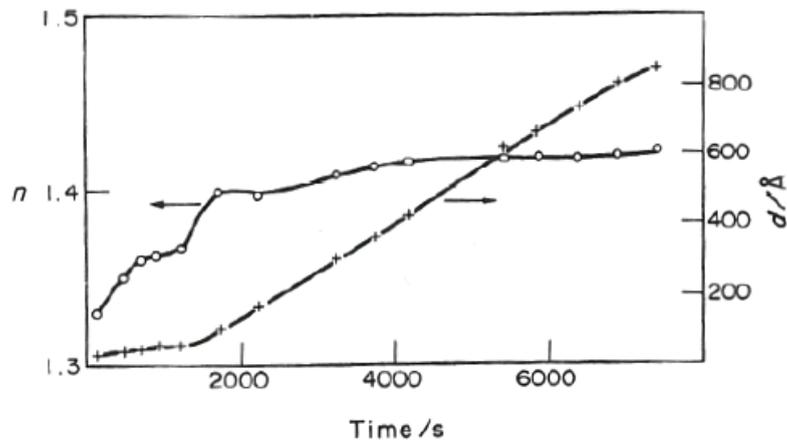


Figure 1.24: Evolution de l'indice optique à 633 nm et de l'épaisseur d'un oxyde anodique formé à 200 mA/cm² [83].

propriétés de l'oxyde changent après la croissance de quelques nanomètres (cfr. sous-section précédente). Cette explication est soutenue par le changement de cinétique de croissance observé dans la figure 1.24 au moment de la stabilisation de l'indice optique.

Electrique : La constante diélectrique relative de l'oxyde est sa principale caractéristique électrique et peut être déterminée par spectrométrie d'impédance. Schmuki *et al.* [118] ont mesuré une constante de 5.2 tandis que les données de Leisner *et al.* [146] correspondent à une constante comprise entre 4.3 et 7.0. Ces valeurs sont plus élevées que celle de la constante diélectrique de la silice thermique (càd. 3.9 [147]) et indiquent une plus forte capacité à stocker des charges dans la silice anodique.

La figure 1.25 et les données de Mende *et al.* [107] indiquent que le champ électrique de claquage est de ~ 1 V/nm. La caractérisation du claquage grâce à un champ de claquage intrinsèque est discutable car le claquage dépend principalement d'un phénomène de dégradation du diélectrique [28]. Cependant, c'est la seule information expérimentale dont nous disposons.

Mécanique : Il n'existe pas d'information sur les propriétés mécaniques de la silice anodique. La meilleure approximation disponible est donnée par les propriétés de la silice thermique et de la silice CVD. Des tests de microtraction sur des films de silice d' $1 \mu\text{m}$ donnent un module de Young de 57 - 68 GPa et une contrainte à la rupture de 310 - 490 MPa [148, 149].

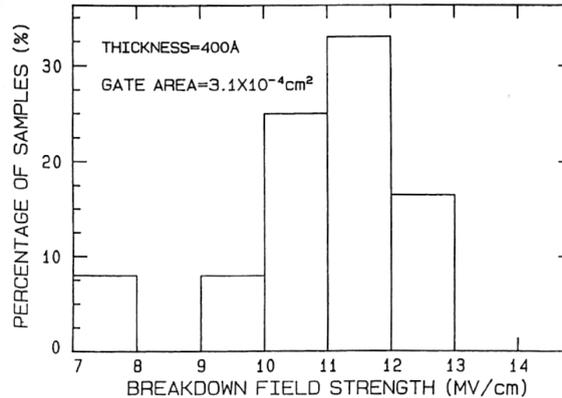


Figure 1.25: Distribution des champs électriques de claquage pour des films de silice formés dans de l'eau pure [114].

1.3.5 Silice poreuse

La formation de SiO_2 anodique poreuse est faiblement documentée par rapport à la formation d'oxydes poreux obtenus par anodisation de métaux valves, tels que l' Al_2O_3 ou le TiO_2 poreux. Cet intérêt limité est principalement dû à la rareté des applications technologiques de la silice anodique. En effet, il est aisé de fabriquer de la silice poreuse grâce à d'autres techniques, par exemple la méthode Sol-Gel décrite précédemment (cfr. 1.3.1). L'avantage à former de la silice poreuse directement sur du silicium serait de pouvoir l'intégrer directement dans un dispositif microélectronique, mais il existe peu d'applications dans ce domaine. De plus, la silice poreuse ne semble pas présenter les caractéristiques qui rendent l' Al_2O_3 et le TiO_2 poreux particulièrement intéressants à étudier : l'auto-organisation des pores, le rapport hauteur/largeur élevé, le contrôle précis des dimensions des pores par les conditions d'anodisation.

Néanmoins, il est intéressant de remarquer que la porosification de la silice a été évoquée par Lehmann [57], Lewerenz [150] et Parkhutik [104, 122] pour expliquer les oscillations électrochimiques observées durant l'anodisation. Notre intérêt pour la silice poreuse est donc lié à la volonté de comprendre le mécanisme d'oscillation et le mécanisme général d'anodisation du silicium. Comme précédemment, il est possible de diviser les observations concernant la silice poreuse selon la présence ou l'absence de fluorure dans l'électrolyte utilisé pour l'anodisation.

Avec Fluorures : La présence de fluorures entraîne la dissolution de la silice et, dans certaines conditions, peut conduire à la formation de silice poreuse. Dans des solutions acides contenant de petites quantités de fluor, il est possible de former de la silice poreuse à condition d'anodiser à des potentiels suffisamment élevés pour que la vitesse de croissance de la silice dépasse suffisamment la vitesse de dissolution. La figure 1.26 montre le résultat de l'anodisation du silicium à des potentiels plus élevés que ceux du régime d'oscillation (ici 3 - 8 V). L'oxyde formé dans ce régime est poreux (15%), le diamètre des pores est d'environ 20 nm, et la distance entre les pores est d'environ 100 nm. Dans ces conditions, le potentiel d'anodisation ne semble pas avoir une influence significative sur les dimensions des pores et l'oxyde entre les pores semble lui même constitué de globules de SiO_2 ayant un diamètre d'environ 20 nm. Finalement, à cause de la dissolution continue du film, l'épaisseur est limitée à quelques centaines de nanomètres [151].

Pour obtenir des films poreux d'épaisseur plus élevée, il est possible d'anodiser du silicium dans des solutions neutres (ou légèrement basiques) contenant de petites quantités de fluor [152–156]. En effet, dans un milieu neutre la dissolution de la silice est ralentie par la faible concentration en H^+ [155]. Cette observation est en accord avec le mécanisme de dissolution présenté dans la

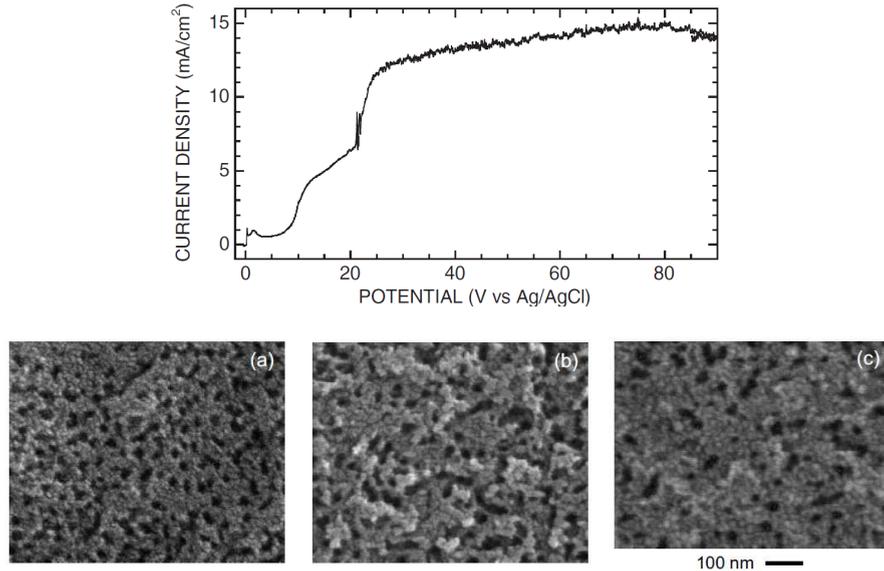


Figure 1.26: Voltamétrie de p-Si (111) dans 1 M NH_4Cl , 0.025 M NH_4F , 0.025 M HF ($\text{pH} \approx 3$) et photographies SEM d'une surface de p-Si anodisée à 35 V (a), 50 V (b), et 70 V (c) pendant 5 min dans les mêmes conditions [151].

section 1.2. D'un point de vue morphologique, les films obtenus atteignent une épaisseur d'environ 500 nm [153] et sont poreux à deux échelles, macroscopique et mésoscopique. A l'échelle macroscopique, différentes morphologies de silice poreuse sont possibles : la morphologie "désorganisée" est rugueuse et aléatoire ; la morphologie "vagues" forme un réseau de lignes de crête ; la morphologie "bols" est formée de dépressions circulaires ressemblant à des macropores ; et la morphologie "labyrinthe" semble être le résultat de la coalescence des "bols". La figure 1.27 présente les différentes macromorphologies de silice poreuse formée dans des solutions neutres [153]. A l'échelle mésoscopique, la silice qui constitue les parois des macropores est constituée d'un agglomérat de granules semblable à la silice poreuse présentée dans la figure 1.26 [155].

L'influence de l'agitation sur la morphologie suggère que la cinétique de dissolution est un paramètre important du mécanisme de porosification. Frey *et al.* ont proposé le modèle suivant pour expliquer la croissance de silice poreuse par l'évolution de la concentration en ions dans les pores [154]. Dans un milieu neutre, les protons nécessaires à la dissolution sont produits par la réaction

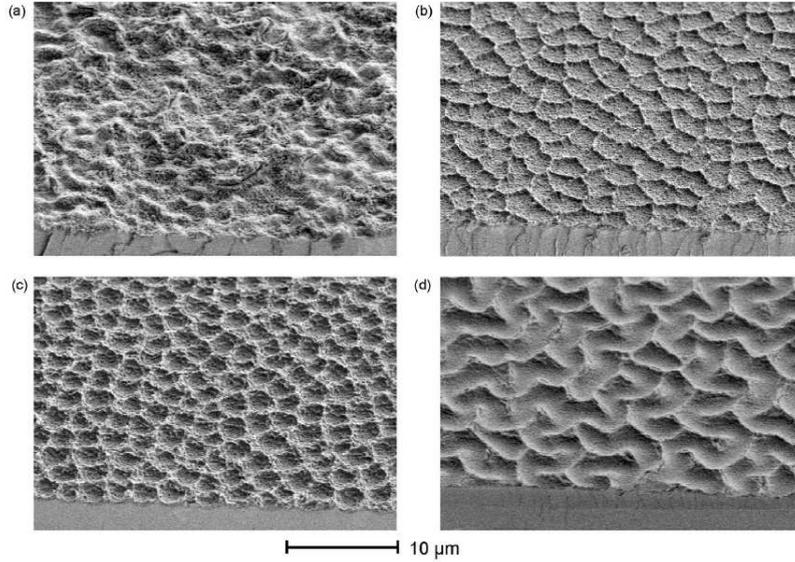


Figure 1.27: Photographies SEM prise à un angle de 45° montrant 4 morphologies de silice anodique formée dans une solution aqueuse de 0.25 M NH_4F et 0.01 M NH_4OH ($\text{pH} \approx 8$) à différent voltages et pour différentes vitesses d'agitation de l'électrolyte. (a) "désorganisée" (20 V, 20 rpm), (b) "vagues" (16 V, 1600 rpm), (c) "bols" (20 V, 1600 rpm), et (d) "labyrinthes" (45 V, 1600 rpm) [153].

d'oxydation électrochimique (cfr. Eq. 1.32) ou la réaction d'évolution d'oxygène (cfr. Eq. 1.9). En conséquence, en régime poreux, la dissolution de la silice est localisée au même endroit que la croissance : au fond des pores. Un oxyde poreux croît car la silice formée au fond des pores est dissoute continuellement et les parois sont préservées par la neutralité de l'électrolyte. La figure 1.28 résume ce processus de porosification. La question de l'initiation des pores reste ouverte. Celle-ci pourrait être causée par à une inhomogénéité de l'acidification locale due à l'évolution d'oxygène [156].

D'un point de vue pratique, la formation de silice poreuse en milieu neutre présente des points communs avec la formation de TiO_2 poreux. Dans les deux cas, la présence de fluorure est nécessaire pour creuser les pores et la dissolution de l'oxyde poreux déjà formé doit être ralentie grâce à la sélection d'un électrolyte ad hoc [157, 158]. Il n'est donc pas surprenant que le groupe de Schmuki (pionnier de la formation de TiO_2 poreux) se soit intéressé à la formation de silice anodique poreuse [159]. L'anodisation de silicium dans du glycérol contenant différentes quantités d' H_2O et de NH_4F a permis d'établir un lien

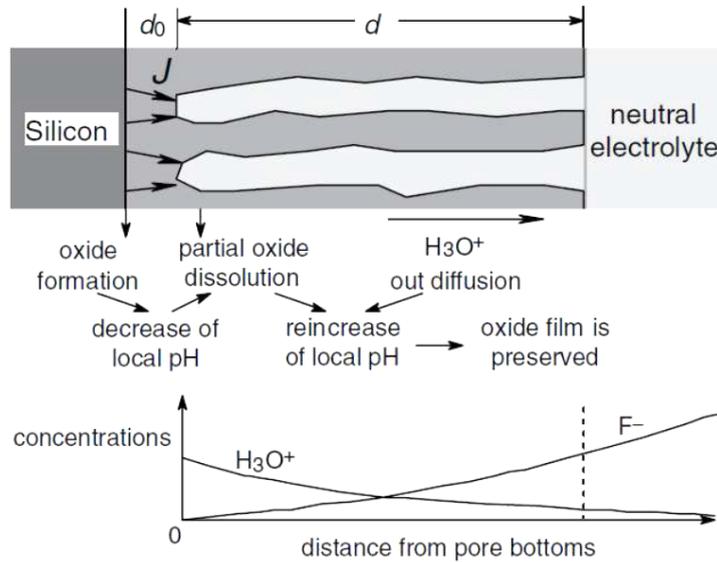


Figure 1.28: Schéma décrivant qualitativement le mécanisme de formation de la silice poreuse dans un électrolyte neutre contenant des fluorures [154].

entre le voltage d'anodisation et les dimensions des pores et d'observer la formation de nanotubes de silice de 100 nm d'épaisseur. Hélas, ces nanotubes apparaissent grossiers, limités en épaisseur, et désorganisés. Néanmoins, le groupe de Schmuki remarque que le TiO_2 poreux a été considérablement amélioré au cours des ans [35] et qu'il pourrait en être de même pour le SiO_2 poreux.

Sans Fluorure : La formation de silice poreuse dans des électrolytes ne contenant pas de fluorure n'est, à ma connaissance, citée que par trois groupes de recherche. Schmidt et Michel mentionnent que de la silice poreuse est formée dans de l'acide oxalique ou dans une solution de chrome. Cependant, ni ces résultats ni les détails expérimentaux correspondants n'ont été présentés [101]. Parkhutik *et al.* et Lehmann postulent que la silice se porosifie durant sa croissance [57, 104]. Cette affirmation est sujette à caution car l'observation de pores a été réalisée de manière indirecte. En utilisant la réflectométrie de rayons X, ces groupes ont mesuré une diminution locale de l'indice optique de l'oxyde anodique. Cette diminution de l'indice optique a été associée à une baisse de densité qui a elle-même été interprétée comme étant une porosification.

1.4 Oscillations

Le phénomène d'oscillation électrochimique apparaît sous certaines conditions durant la formation de silice anodique. Ces oscillations peuvent être durables ou amorties et sont présentes aussi bien dans des électrolytes contenant des fluorures que dans des électrolytes n'en contenant pas. L'énigme représentée par ces oscillations a suscité un important travail de recherche durant les dernières décennies mais n'a pas été complètement résolue. Améliorer la compréhension du, ou des, phénomène(s) oscillatoire(s) est le principal objectif de cette thèse.

La première sous-section présente le phénomène d'oscillation électrochimique, décrit l'influence des conditions d'anodisation sur les oscillations, et établit la distinction entre oscillations durables et amorties. Dans la seconde sous-section, nous abordons la notion d'homogénéité spatiale, qui est cruciale pour expliquer l'amortissement et le phénomène oscillatoire en général. Dans la troisième sous-section, les oscillations électrochimiques sont associées à l'oscillation simultanée des caractéristiques de l'oxyde anodique. Dans la quatrième sous-section, une classe particulière d'oscillations est présentée : les oscillations amorties dans des électrolytes non-fluorés. Ces oscillations sont particulièrement intéressantes pour comprendre le mécanisme d'oscillation car elles possèdent des caractéristiques semblables aux autres oscillations tout en étant moins complexes du fait de l'absence de dissolution du film de silice. Ces quatre premières parties contiennent les données expérimentales nécessaires pour appréhender le phénomène oscillatoire dans sa totalité. Finalement, la dernière sous-section contient une description de l'ensemble des modèles ayant pour but d'expliquer les oscillations.

1.4.1 Oscillations Electrochimiques

Dans des électrolytes contenant des fluorures, la dissolution continue de la silice limite son épaisseur et entraîne une électrodissolution. Dans ce régime, il est possible d'observer des oscillations de courant en mode potentiostatique et des oscillations de potentiel en mode galvanostatique. Les figures 1.29 à 1.33 montrent que les oscillations de potentiel sont caractérisées par de brusques chutes de potentiel, tandis que les figures 1.34, 1.35 et 1.38 montrent que les oscillations de courant sont caractérisées par de brusques pics de courant. Dans les deux cas, l'événement caractéristique de l'oscillation correspond, en première approximation, à une brusque augmentation de la conductivité de l'oxyde.

Ces deux comportements oscillatoires sont donc considérés comme les deux facettes d'un même phénomène [57, 85, 160, 161]. Malgré cela, les oscillations sont affectées par le mode d'anodisation. Il existe deux raisons principales à

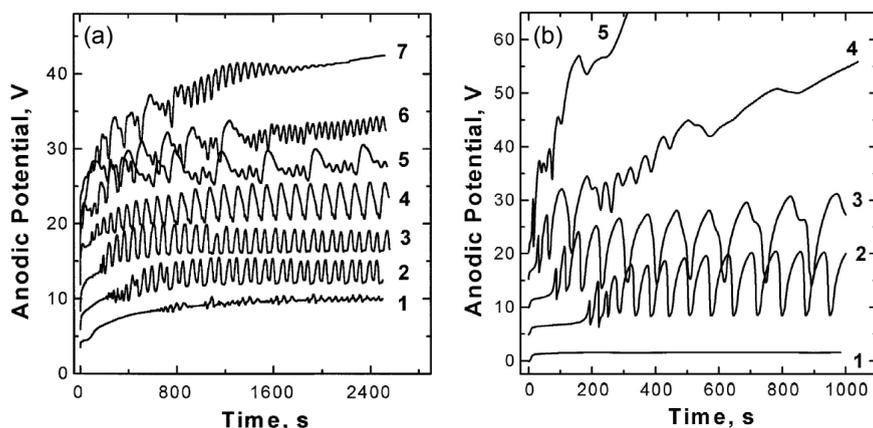


Figure 1.29: (a) Oscillations du voltage durant l'anodisation de silicium d'orientation cristalline (111) à : (1) 30, (2) 40, (3) 50, (4) 65, (5) 70, (6) 80, (7) 90 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Les courbes sont successivement décalées de 3 V pour améliorer la visibilité. (b) Oscillations du voltage durant l'anodisation de silicium d'orientation cristalline (100) à : (1) 25, (2) 30, (3) 35, (4) 50, (5) 90 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Les courbes sont successivement décalées de 5 V pour améliorer la visibilité. [121].

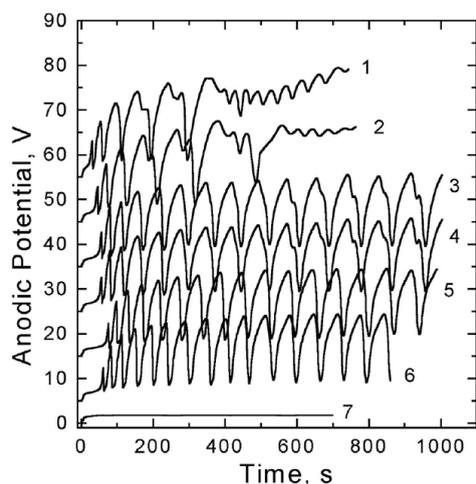


Figure 1.30: Oscillations du voltage durant l'anodisation de silicium dans une solution aqueuse de 0.1 M H_3PO_4 + 0.01 M HF à 2 mA/cm^2 pour différentes températures : (1) 24, (2) 26, (3) 30, (4) 32, (5) 38.5, (6) 44, (7) 45.5 $^\circ\text{C}$. Les courbes sont successivement décalées de 5 V pour améliorer la visibilité. [121].

cette différenciation. Premièrement, le mode d'anodisation influence la cinétique de croissance de l'oxyde (cfr. figure 1.5). Deuxièmement, il a un impact fondamental sur l'un des aspects du mécanisme d'oscillation : le mécanisme de couplage. Le couplage sera détaillé dans la suite de la section (cfr. 1.4.2) et nous nous concentrons ici sur la description des oscillations électrochimiques dans les régimes galvanostatique et potentiostatique.

Commençons par le régime galvanostatique, qui a été très largement étudié et documenté par Parkutik *et al.* [121, 162–165]. Les caractéristiques (càd. forme, période, amplitude) des oscillations de potentiel dépendent principalement des facteurs suivants : densité de courant appliquée, orientation cristalline du silicium de l'anode, température de l'électrolyte, composition de l'électrolyte, agitation de l'électrolyte.

- La figure 1.29 illustre l'influence de la densité de courant. Cette figure permet de faire deux constatations pertinentes. Premièrement, ces oscillations n'existent que dans une certaine gamme de densité de courant. En dessous et au dessus de cette gamme, les oscillations disparaissent. Deuxièmement, le changement de densité de courant change la forme des oscillations et peut même entraîner l'apparition d'oscillations secondaires (cfr. courbe n°5 dans la figure 1.29(a)).
- L'orientation cristalline influence la gamme de courant pour laquelle l'oscillation est stable et change la forme de l'oscillation : pour une surface (100) les chutes de potentiel sont relativement plus abruptes que pour une surface (111) (cfr. figure 1.29).
- L'influence de la température est présentée dans la figure 1.30. Comme pour une densité de courant variable, l'oscillation n'est stable que dans une certaine gamme de température.
- L'influence de la composition de l'électrolyte est illustrée dans la figure 1.31. Dans cet exemple, l'utilisation d'un solvant organique modifie considérablement la période et la forme des oscillations.
- La figure 1.32 démontre que l'agitation entraîne une réduction importante de la période et de l'amplitude des oscillations.

Indépendamment de l'influence de ces facteurs, les oscillations possèdent une nature chaotique. La figure 1.33 montre que, pour de mêmes conditions d'anodisation, la forme des oscillations varie en fonction de l'histoire de l'échantillon et est susceptible de se transformer en cours d'anodisation.

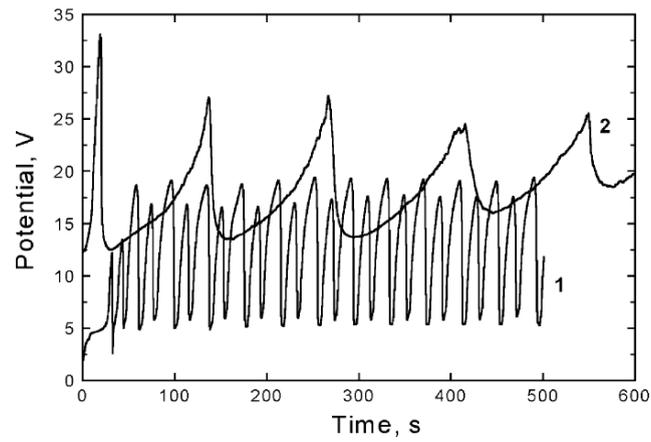


Figure 1.31: Oscillations du potentiel durant l'anodisation de n-Si à 0.7 mA/cm^2 dans (1) une solution aqueuse et (2) une solution d'éthanol de $0.1 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 0.01 \text{ M HF}$. [162].

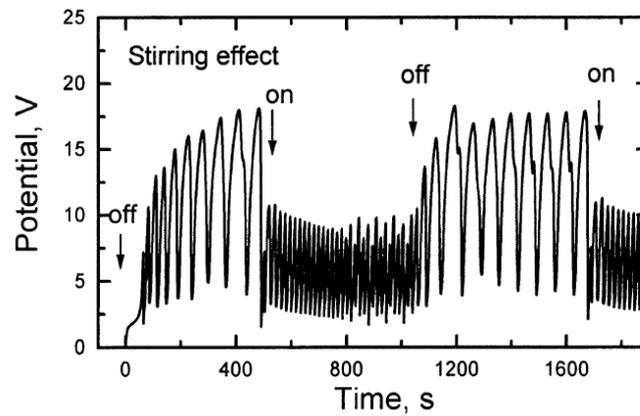


Figure 1.32: Influence de l'agitation sur l'oscillation de potentiel durant l'anodisation galvanostatique dans une solution aqueuse d' H_3PO_4 et d' HF à température ambiante [163].

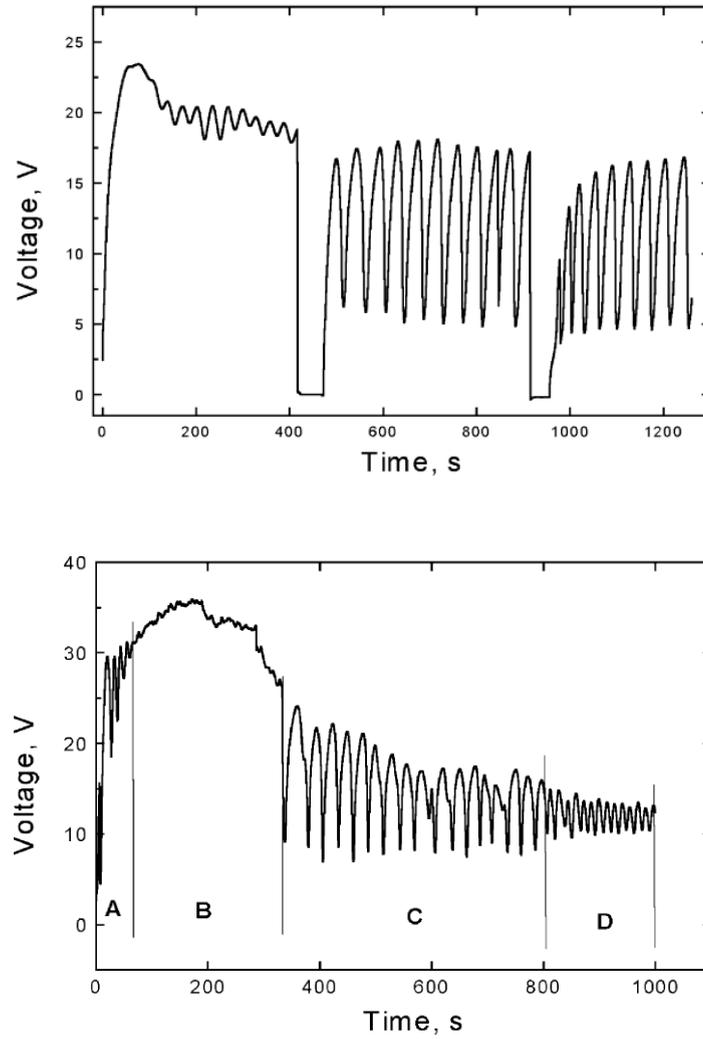


Figure 1.33: (a) Evolution de la forme des oscillations après deux interruptions de la polarisation (càd. quand le voltage chute à zero). (b) Transformation de la forme des oscillations durant l'anodisation galvanostatique de silicium à 3 mA/cm^2 [162].

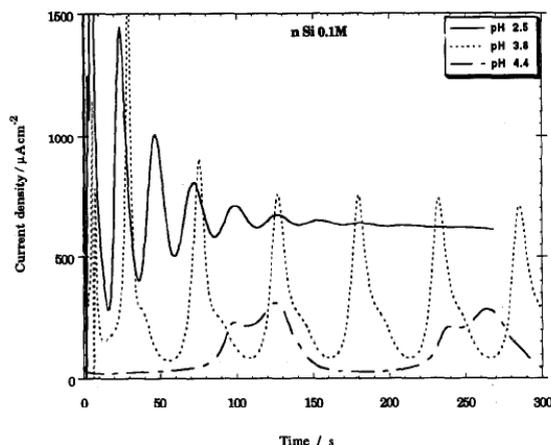


Figure 1.34: Oscillations de courant durant l'anodisation potentiostatique de Si à 6 V dans une solution de pH variable contenant 0.1 M NH_4F [166].

En régime potentiostatique, les oscillations de courant sont affectées par la composition de l'électrolyte, le potentiel d'anodisation et la résistance externe de la cellule électrochimique. Les figures 1.34 et 1.35 montrent qu'il existe un optimum d'acidité et de concentration en fluorures qui maximise l'amplitude et minimise la période d'oscillation. Ensuite, les figures 1.36 et 1.37 montrent non seulement que la période augmente avec l'augmentation du potentiel d'anodisation mais aussi que l'épaisseur "Faradique" est proportionnelle au potentiel : $j \times T \propto V$. Enfin, la figure 1.38 montre que la forme des oscillations est influencée par la résistance externe de la cellule électrochimique. A ma connaissance, l'orientation cristalline n'a pas d'effet visible sur les oscillations de courant et il n'existe pas d'étude montrant l'absence d'influence de la température.

De manière générale, ces observations sont complexes à interpréter car les oscillations sont sensibles à de nombreux paramètres et sont potentiellement instables. Pour espérer comprendre le mécanisme oscillatoire, il est nécessaire de caractériser l'oscillation des propriétés de l'oxyde anodique (cfr. sous-section 1.4.3). Cependant, il est déjà possible de constater que les facteurs influençant les oscillations sont également ceux susceptibles d'avoir une forte influence sur la dissolution de l'oxyde anodique : température, pH, concentration en fluor, agitation. Par exemple, dans les figures 1.29 et 1.30, les oscillations disparaissent si la dissolution de l'oxyde est trop élevée par rapport à la croissance. Ceci explique que les oscillations galvanostatiques soient, en pratique, observées dans des électrolytes fluorés fortement dilués où la dissolution est limitée.

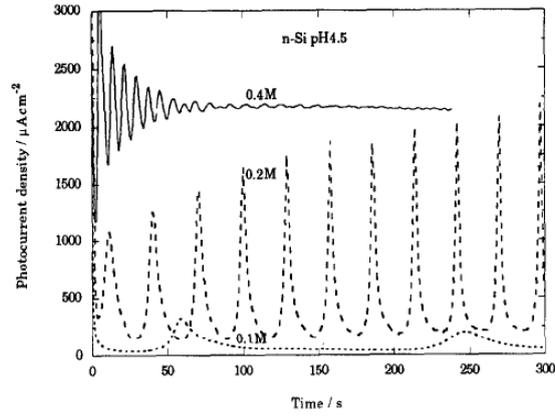


Figure 1.35: Oscillations de courant durant l'anodisation potentiostatique de Si à 6 V dans une solution de pH 4.5 contenant différentes concentrations de NH_4F [166].

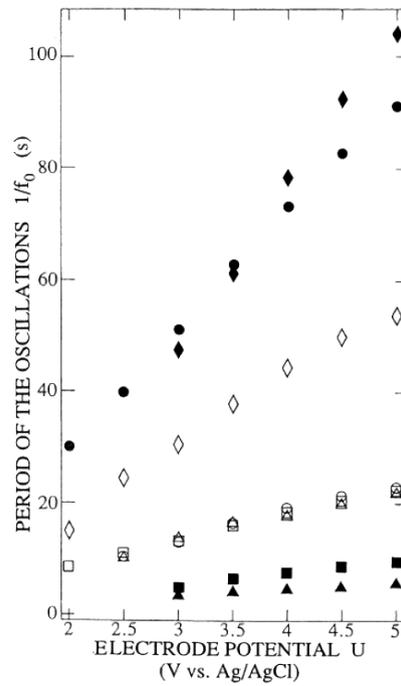


Figure 1.36: Evolution de la période d'oscillation en fonction du potentiel d'anodisation pour différents électrolytes à base d'HF, de NH_4F , et de NH_4Cl [167].

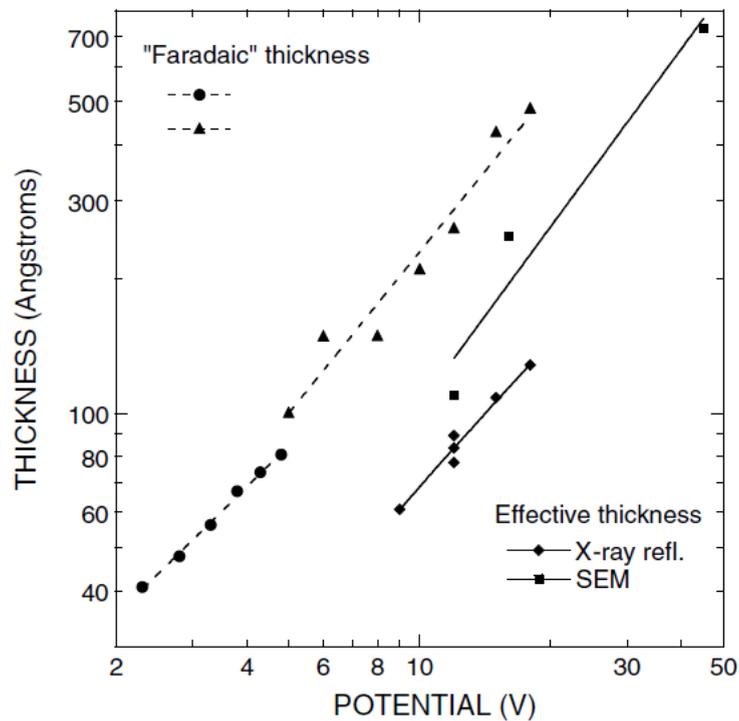


Figure 1.37: Evolution de l'épaisseur d'empilement de couches d'oxyde anodique en fonction du potentiel. Les épaisseurs effectives sont mesurées après la formation de films multicouches dans des solutions aqueuses basiques (pH 8) contenant 0.25 M ou 0.4 M NH_4F [152]. Les épaisseurs "Faradiques" sont déterminées à partir du produit de la densité de courant j et de la période T d'oscillations potentiostatiques (cfr. équation 1.3) : chaque épaisseur est ainsi associée à l'oxyde formé lors d'un cycle d'oscillation. La référence [168] a été utilisée pour calculer les cercles et la référence [151] les triangles. La figure complète provient de [152].

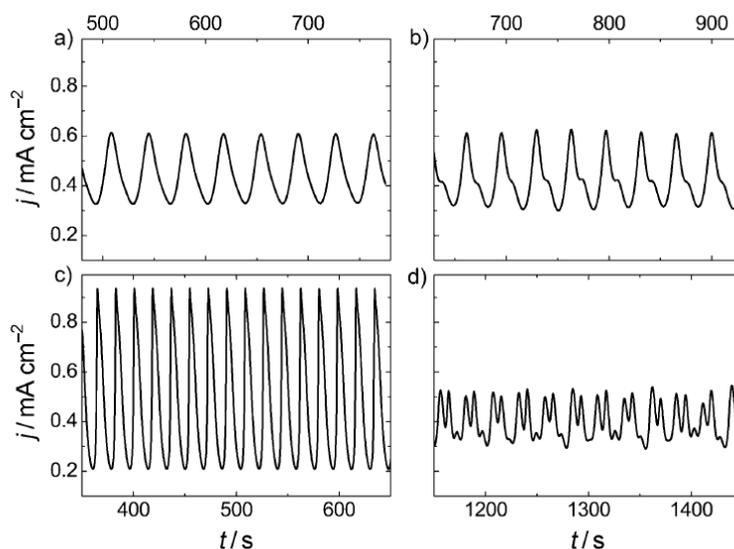


Figure 1.38: Oscillations de courant durant l'anodisation de Si à 8.15 V dans 0.05 M NH_4F 0.025 M H_2SO_4 . Différentes résistances R_{ext} sont ajoutées en série avec l'anode de surface A : (a) $R_{ext}A = 2.69 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, (b) $R_{ext}A = 2.4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, (c) $R_{ext}A = 4.2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, (d) $R_{ext}A = 4.9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ [169].

Finalement, il est important de remarquer qu'en mode potentiostatique les oscillations peuvent être amorties (cfr. figures 1.34 et 1.35). Alors que les oscillations durables restent stables et peuvent perdurer pendant plusieurs jours [163, 170], ces oscillations amorties disparaissent après quelques oscillations. Cet amortissement a été étudié par Chazalviel *et al.* dans l'une des études phares du domaine [171]. Ce groupe a démontré qu'il est possible de passer progressivement d'oscillations amorties à des oscillations durables en augmentant la valeur d'une résistance ajoutée en série avec l'anode (cfr. figure 1.39). Il apparaît, de façon a priori surprenante, que la résistance externe influence significativement les oscillations de courant en régime potentiostatique. Il existe deux explications contradictoires à cette observation et elles sont présentées dans la sous-section suivante.

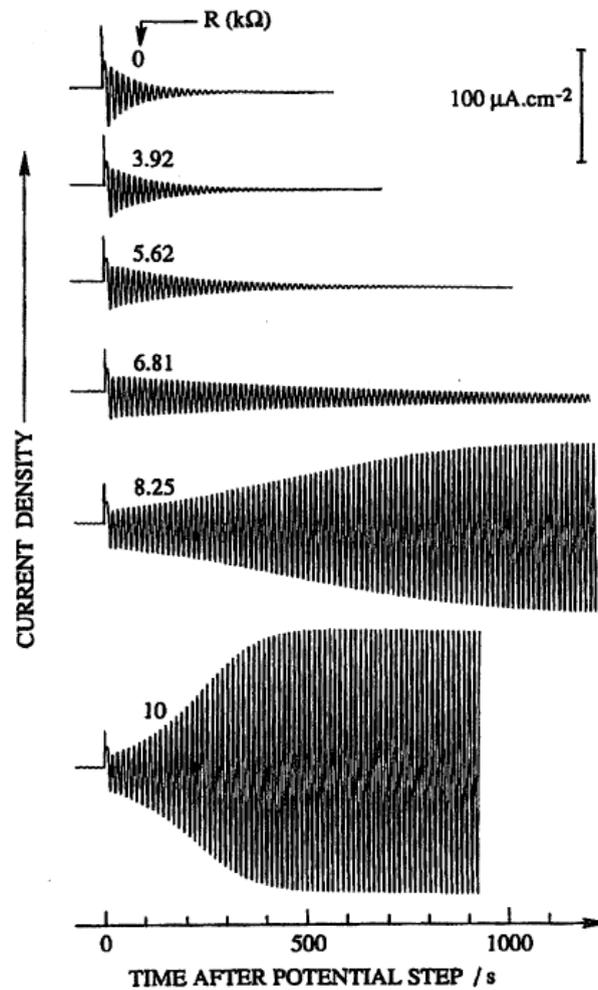


Figure 1.39: Oscillations de courant observées suite à une excitation par un "pulse" de 100 mV pour différentes résistances externes ajoutées en série avec l'anode. L'électrolyte est une solution aqueuse de 0.025 M HF + 0.025 M NH₄F + 0.95 M NH₄Cl et le potentiel initial est de 3 V [171].

1.4.2 Homogénéité de surface

Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer le rôle de la résistance externe sur la stabilisation de l'oscillation potentiostatique. L'hypothèse la plus établie a été proposée par le groupe de Chazalviel et se base sur les notions de couplage et de synchronisation [168]. Une autre hypothèse a été proposée récemment par le groupe de Krischer et fait appel au concept de NDR "negative differential resistance" dans la courbe courant-potentiel [172]. Ces deux mécanismes sont successivement décrits ci-après.

Selon ces deux hypothèses, la surface de l'anode est soit potentiellement inhomogène (cfr. Chazalviel) soit toujours homogène (cfr. Krischer). Il s'agit d'un aspect particulièrement important du mécanisme oscillatoire car il définit l'origine de la stabilisation ou de l'amortissement des oscillations.

Couplage et synchronisation. L'étude approfondie des comportements dynamiques dans les systèmes électrochimiques est relativement récente [173–175]. Cette discipline s'intéresse aux réactions électrochimiques inhomogènes dans le temps et l'espace. Cela s'applique à des systèmes où les vitesses de réaction varient en fonction du temps et de la position sur l'électrode [176]. Ces études expliquent comment de tels systèmes évoluent en décrivant l'interaction entre les différentes positions (càd. le couplage). Notre intérêt pour le couplage provient du fait que les oscillations électrochimiques sont la marque d'un système inhomogène [173, 177].

Dans un premier temps, les bases des mécanismes de couplage sont présentées. Ensuite, nous constaterons que ce mécanisme s'applique à nos oscillations et est capable d'expliquer la relation entre les oscillations et la résistance externe de la cellule électrochimique.

Pour que la notion de couplage soit pertinente il faut que le système électrochimique soit spatialement inhomogène, c'est-à-dire divisé en régions homogènes plus ou moins indépendantes. Suivant Chazalviel, nous appellerons ces régions domaines [178]. La figure 1.40 schématise un tel système, où les domaines sont représentés par des éléments RC en parallèle. Notons également que la position, la forme et la taille de ces domaines n'est pas obligatoirement constante durant l'anodisation [170]. Il existe deux types de couplage entre ces domaines : local et global. Le premier décrit une interaction entre domaines proches. Le deuxième décrit une situation où l'ensemble des domaines interagissent.

Ce couplage global nous intéresse particulièrement car, comme pour nos oscillations, il dépend du mode d'anodisation et de la résistance externe en série avec le système [174–176]. Si le mode d'anodisation est galvanostatique (càd. courant de cellule fixe), le couplage global est automatique. En effet, une augmentation

(diminution) du courant traversant un domaine implique une diminution (augmentation) du courant alloué à l'ensemble des autres domaines. En revanche, si le mode d'anodisation est potentiostatique, l'intensité du couplage dépend de la résistance externe. Si la résistance externe est nulle, le couplage global est inexistant car un changement du courant traversant un domaine change le courant de cellule mais ne modifie pas le potentiel appliqué sur les autres domaines. Avec une résistance externe non nulle, il y a couplage global : une augmentation (diminution) du courant traversant un domaine entraîne une augmentation (diminution) du potentiel ohmique de la résistance externe et, par conservation du potentiel de cellule, une diminution (augmentation) du potentiel appliqué sur l'ensemble des domaines.

Les conditions de couplage global sont donc identiques aux conditions d'oscillation durable. En effet, en mode galvanostatique les oscillations sont toujours durables tandis qu'en mode potentiostatique elles ne sont durables que si la résistance externe est suffisamment élevée (cfr. figure 1.39). Comme l'indique Chazalviel, cette similitude suggère que l'observation d'oscillations résulte du couplage positif (càd. synchronisation) entre différents domaines oscillants de la surface de l'anode [178].

En conséquence, la surface de l'anode peut être considérée comme une collection de domaines ayant un comportement spontanément oscillatoire à l'échelle microscopique. La taille de ces domaines a été estimée à $0.01 \mu\text{m}^2$ [178]. En présence d'un couplage, les domaines sont en phase et le signal macroscopique est une amplification de l'oscillation microscopique locale : l'oscillation est stable. En l'absence de couplage, les domaines sont déphasés aléatoirement et le signal macroscopique est constant : l'oscillation est amortie. Cette description du phénomène oscillatoire a été confirmée par spectroscopie d'impédance [168, 178] et a été largement acceptée [57, 85, 170, 179]. Elle permet d'expliquer l'effet de la résistance externe sur la forme de l'oscillation (cfr. figure 1.38) et l'amortissement (cfr. figure 1.39). De plus, le caractère potentiellement chaotique (cfr. figure 1.33) des oscillations peut également s'expliquer si on imagine que la synchronisation est susceptible de se stabiliser à différents niveaux.

Selon cette approche, le phénomène oscillatoire est la combinaison d'un mécanisme (local) d'oscillation avec un mécanisme macroscopique de couplage. En pratique, cela signifierait que la mesure du signal oscillant est une quantité globale issue de la somme des contributions des domaines. Il ne faut donc jamais perdre de vue que l'oscillation observée pourrait ne pas correspondre exactement au mécanisme microscopique d'oscillation car elle dépend du degré de synchronisation entre les domaines [172].

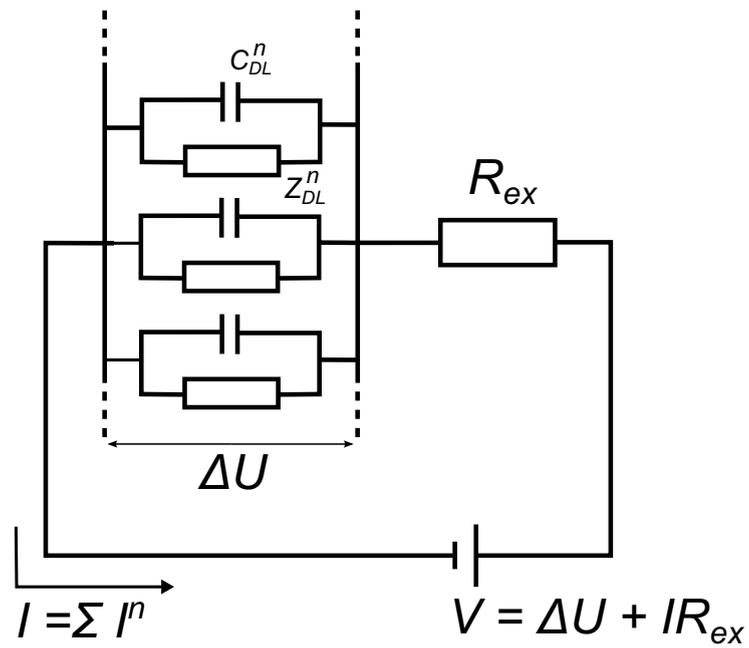


Figure 1.40: Schéma électrique d'une électrode spatialement inhomogène. Chaque domaine est représenté par une capacité (C_{DL}^n) et une impédance (Z_{DL}^n). Ce couple est une modélisation pertinente d'un film d'oxyde anodique [9]. La résistance en série R_{ex} est la somme des résistances de l'électrolyte et du circuit électrique externe. Dessiné selon [175] et [176].

Système N-NDR. Contrairement à ce qui est avancé par l'hypothèse précédente, le groupe de Krischer considère que la résistance est requise par le mécanisme d'oscillation lui-même et que la synchronisation des domaines est spontanée [172]. Cette situation est présentée comme analogue aux cas des systèmes possédant une courbe courant-potentiel "en-forme-de-N" [174].

La figure 1.41 permet d'illustrer le comportement de ce type de systèmes. La figure 1.41(a) présente une courbe courant-potentiel en-forme-de-N typique : le courant de réaction (I) y est représenté en fonction de la chute de potentiel à l'anode (ΔU). Cependant, la cellule électrochimique complète est caractérisée par le potentiel de cellule V ($V = \Delta U + \Omega_{ex}$) : la valeur de la résistance externe a donc aussi une influence sur la courbe $I-V$ qui caractérise notre système. A un tel point que si la résistance est suffisamment élevée, une région de bistabilité apparaît (cfr. figure 1.41(b)).

Selon cette approche, la région de bistabilité est à l'origine de l'oscillation et n'existe que pour une valeur suffisamment élevée de la résistance externe. Cette situation n'est possible que pour une courbe de courant-potentiel ($I-\Delta U$) en-forme-de-N.

En pratique, cette caractéristique est commune à de nombreux systèmes électrochimiques [174]. La diminution du courant avec l'augmentation du potentiel dans une certaine gamme de potentiel caractérise la forme-de-N (cfr. figure 1.41(a)) et peut être attribuée à trois causes. La première est l'adsorption d'une espèce "empoisonnante" à partir d'un certain potentiel. La deuxième est la désorption d'un catalyseur à partir d'un certain potentiel. La troisième est la diminution de la concentration en espèces électro-actives causée par la répulsion électrostatique induite par l'électrode. Notons toutefois que ces situations sont toutes associées à une électrochimie de surface : les notions d'empoisonnement, de catalyse et de concentration d'espèces actives dans l'électrolyte ne sont pas, a priori, pertinentes durant la formation d'oxyde anodique.

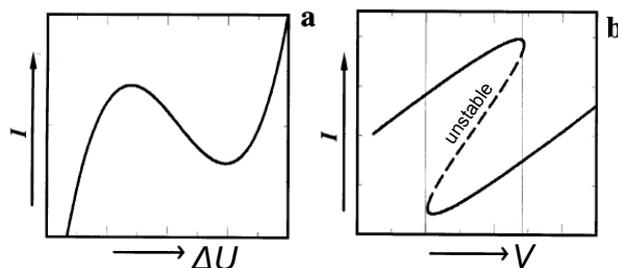


Figure 1.41: (a) Courbe courant-potentiel en-forme-de-N. (b) Bistabilité dans la courbe $I-V$ provenant de l'interaction de la courbe courant-potentiel en-forme-de-N et de la résistance externe.[174]

1.4.3 Oscillation des caractéristiques de l'oxyde

Les oscillations du courant et du voltage s'accompagnent d'une oscillation des propriétés de l'oxyde de silicium présent à la surface de l'anode. La caractérisation de cet oxyde durant l'anodisation permet de mieux comprendre le processus responsable du mécanisme fondamental d'oscillation. Cette sous-section présente l'évolution de l'épaisseur, de la vitesse de dissolution, de la rugosité, et de la contrainte mécanique de la silice anodique en régime oscillatoire.

Epaisseur : l'oscillation de l'épaisseur d'oxyde est la plus documentée. Ces mesures ont été réalisées in-situ par ellipsométrie ou spectroscopie infrarouge. La figure 1.42 montre l'évolution simultanée de l'épaisseur de l'oxyde durant les oscillations galvanostatique et potentiostatique. Dans cet exemple, l'épaisseur de la couche d'oxyde varie entre 4 et 10 nm. D'autres mesures in-situ de l'épaisseur ont été réalisées par Aggour *et al.* [180], Böhm *et al.* [181], Miethe et Krischer [172], Lublow et Lewerenz [182] ; les gammes d'oscillation d'épaisseur observées sont respectivement de 5-17 nm, 21-25 nm, 5-11 nm, 4.8-13.8 nm. L'épaisseur et l'amplitude de la variation d'épaisseur sont donc toujours du même ordre de grandeur.

Le déphasage et la forme des oscillations d'épaisseur sont toujours identiques à ceux présentés dans la figure 1.42 [172, 181, 183–185]. En mode potentiostatique, l'épaisseur augmente brusquement juste après le pic de courant et décroît ensuite jusqu'à l'augmentation suivante. Un plateau est parfois observé entre la fin de la décroissance et le nouveau pic de courant. En mode galvanostatique, l'épaisseur augmente après la chute de potentiel, passe par un maximum et décroît jusqu'à la chute de potentiel suivante. Comme dans le précédent mode, un plateau est parfois observé entre la fin de la décroissance et la nouvelle chute de potentiel. Dans les deux cas, l'événement caractéristique de l'oscillation est associé à une augmentation de l'épaisseur d'oxyde. Cet événement augmente donc la conductivité ionique de l'oxyde.

Vitesse de dissolution : la figure 1.42 montre également les cartes de la vitesse de dissolution de l'oxyde dans les deux modes d'anodisation. Elles indiquent le profil des vitesses de dissolution pour chaque épaisseur. Par exemple, à 250 s, le film de silice formé potentiostatiquement a une épaisseur de 8.5 nm qui est approximativement divisée en : une couche supérieure relativement résistante à la dissolution (noir), une couche intermédiaire très aisément soluble (blanc), une nouvelle couche relativement résistante (noir), et une couche modérément soluble à proximité de l'interface oxyde/silicium (gris). Ces informations ont été obtenues en mesurant la diminution d'épaisseur qui suit l'interruption de l'anodisation à différents moments. Cette mesure permet de faire deux observations pertinentes. Premièrement, le film de silice est divisé en couches ayant

des propriétés différentes. Nous verrons par la suite que ces couches peuvent être distinguées grâce à d'autres types de mesures. Deuxièmement, la vitesse de dissolution change durant l'oscillation en fonction de la couche en contact avec l'électrolyte. Cette observation est confirmée par les travaux des groupes de Krischer, Cattarin et Decker [84, 169, 186].

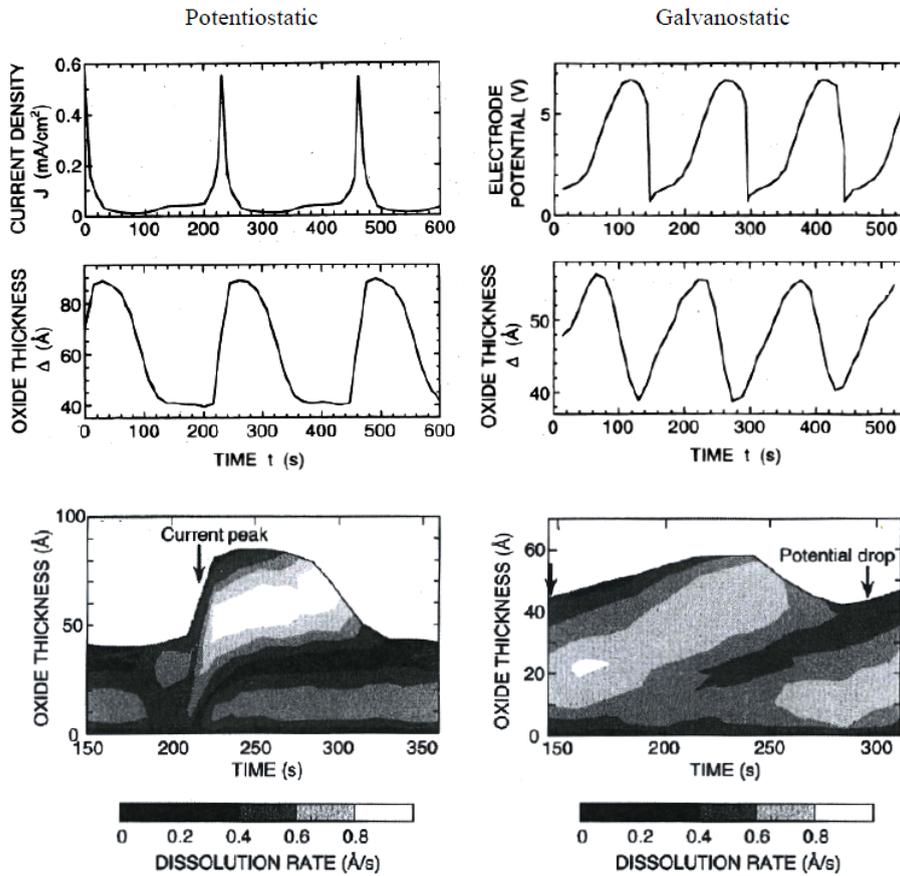


Figure 1.42: Oscillations simultanées du signal électrique et de l'épaisseur durant l'anodisation en mode potentiostatique (7 V avec $R_{ex} = 10\text{k}\Omega$) et galvanostatique (0.058 mA/cm^2). Pour chaque mode, la carte de la vitesse de dissolution est donnée en fonction du temps et de la distance par rapport à l'interface silice/silicium. Anodisation conduite dans $0.86\text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.1\text{ M NH}_4\text{F} + 0.04\text{ M NH}_4\text{Ac} + 0.06\text{ M HAC}$ en solution aqueuse [160].

Rugosité : la figure 1.43 montre l'évolution de la rugosité durant l'oscillation potentiostatique. Elle est légèrement déphasée par rapport au signal de courant. En comparant la figure 1.43 avec la figure 1.42 on constate que le changement de rugosité n'est pas corrélé avec un changement de la couche d'oxyde en surface. Nast *et al.* attribuent l'augmentation de la rugosité à une fracture de la surface causée par l'augmentation rapide du volume d'oxyde durant les pics de courant (cfr. equation 1.3).

Contrainte : Les figures 1.44 et 1.45 montrent l'évolution in-situ de la courbure d'un échantillon de silicium anodisé en régime oscillatoire. Cette courbure est proportionnelle au produit de l'épaisseur d'oxyde et de sa contrainte mécanique interne : $R^{-1} \propto h_{ox}\sigma$. Une courbure positive indique ici une contrainte compressive. La figure 1.44 montre une augmentation du produit épaisseur-contrainte durant le pic de courant. L'oscillation de la courbure est donc identique à l'oscillation de l'épaisseur en terme de phase et de forme (cfr. figure 1.42). Cela a conduit Cattarin *et al.* à supposer que la contrainte reste constante et que le changement de courbure est uniquement causé par un changement d'épaisseur [56]. Cependant, cette explication requiert que le changement de courbure et le changement d'épaisseur soient proportionnels. Cette hypothèse devrait donc être confirmée par une mesure d'épaisseur simultanée. La figure 1.45 indique une augmentation abrupte du produit épaisseur-contrainte durant la chute de potentiel. Ce changement de courbure ne coïncide pas avec une variation significative de l'épaisseur du film (cfr. figure 1.42). En conséquence, l'existence d'une variation de la contrainte du film est indiscutable : au moment de la chute de potentiel, la contrainte dans la silice devient brusquement plus compressive.

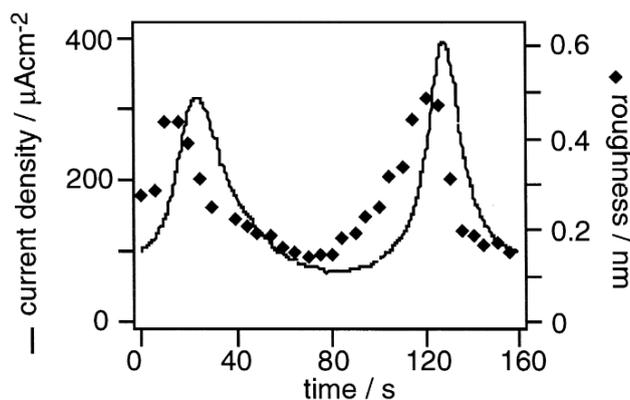


Figure 1.43: Oscillation de la rugosité de la silice formée par anodisation à 5.2 V dans 0.1 M NH_4F en solution aqueuse [183].

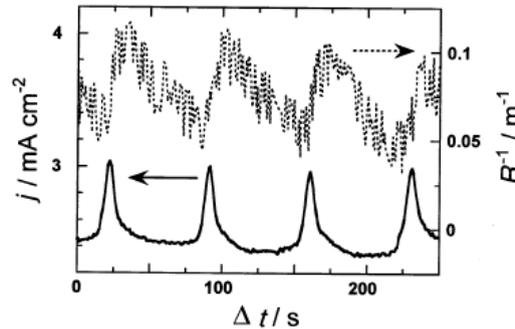


Figure 1.44: Oscillation du signal de courbure mesuré durant l'anodisation de silicium à 7 V dans 0.2 M NH_4F + 0.1 M CH_3COOH en solution aqueuse [56].

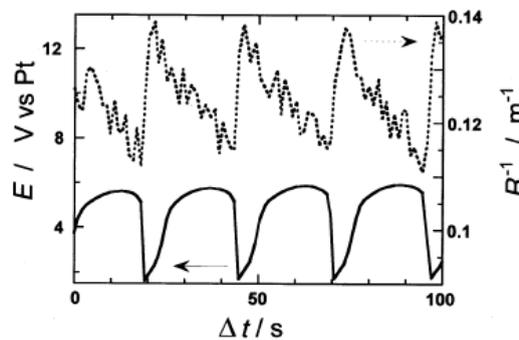


Figure 1.45: Oscillation du signal de courbure mesuré durant l'anodisation de silicium à 2.8 mAcm^2 dans 0.2 M NH_4F + 0.1 M CH_3COOH en solution aqueuse [56].

Finalement, la mesure de la courbure confirme la division de l'oxyde en couches car elle permet d'observer les différences de contraintes entre différentes couches [55, 56].

Ces observations expérimentales confirment l'équivalence fondamentale entre les oscillations potentiostatiques et galvanostatiques. Elles montrent que, dans les deux cas, le mécanisme d'oscillation microscopique est lié à un événement se produisant au moment des chutes de voltage et des pics de courant. Cet événement est principalement associé à une augmentation brusque de la vitesse de croissance et de la contrainte de l'oxyde. Pour obtenir plus d'information sur cet événement, d'autres types d'oscillations ont été étudiées.

1.4.4 Oscillations amorties dans des électrolytes non-fluorés

Dans un électrolyte sans fluorure, l'oxyde croît de manière continue et des oscillations peuvent apparaître au début de la croissance. Au fur et à mesure de l'épaississement de l'oxyde, l'amplitude des oscillations diminue et elles disparaissent après quelques cycles. Ce régime est étudié car il permet d'obtenir des informations plus pures concernant le mécanisme d'oscillation. En effet, l'absence de dissolution diminue la complexité du système.

Dans la littérature, ce type d'oscillation est observé exclusivement en mode galvanostatique. La figure 1.46 présente l'influence de la température et de la densité de courant sur les oscillations. L'augmentation de la température de l'électrolyte entraîne une diminution de la période, comme pour les oscillations durables (cfr. figure 1.30). En revanche, contrairement aux oscillations durables, augmenter la densité de courant diminue la période. Cela s'explique si l'on considère la loi empirique $j \times T \propto V$ (cfr. figure 1.37) : à potentiel équivalent, l'augmentation de j entraîne une diminution de T . En l'absence de dissolution, chaque oscillation est donc associée à un cycle de croissance d'oxyde. Ce constat est confirmé par Chazalviel [152].

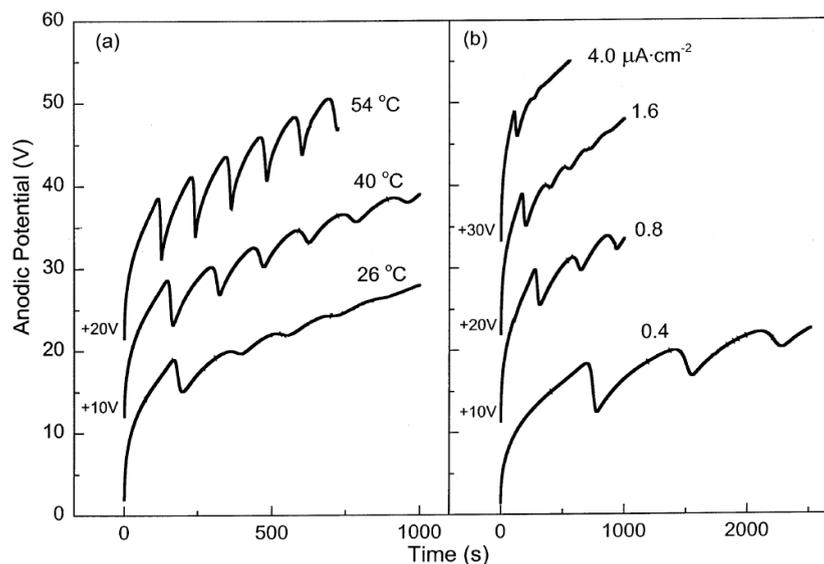


Figure 1.46: Oscillations amorties du potentiel durant l'anodisation de Si dans 0.1 M H₃PO₄. (a) influence de la température pour une anodisation à 1.6 mA/cm². (b) Influence de la densité de courant pour une température de 26°C. Les courbes sont décalées successivement de 10 V pour éviter leur superposition. [122]

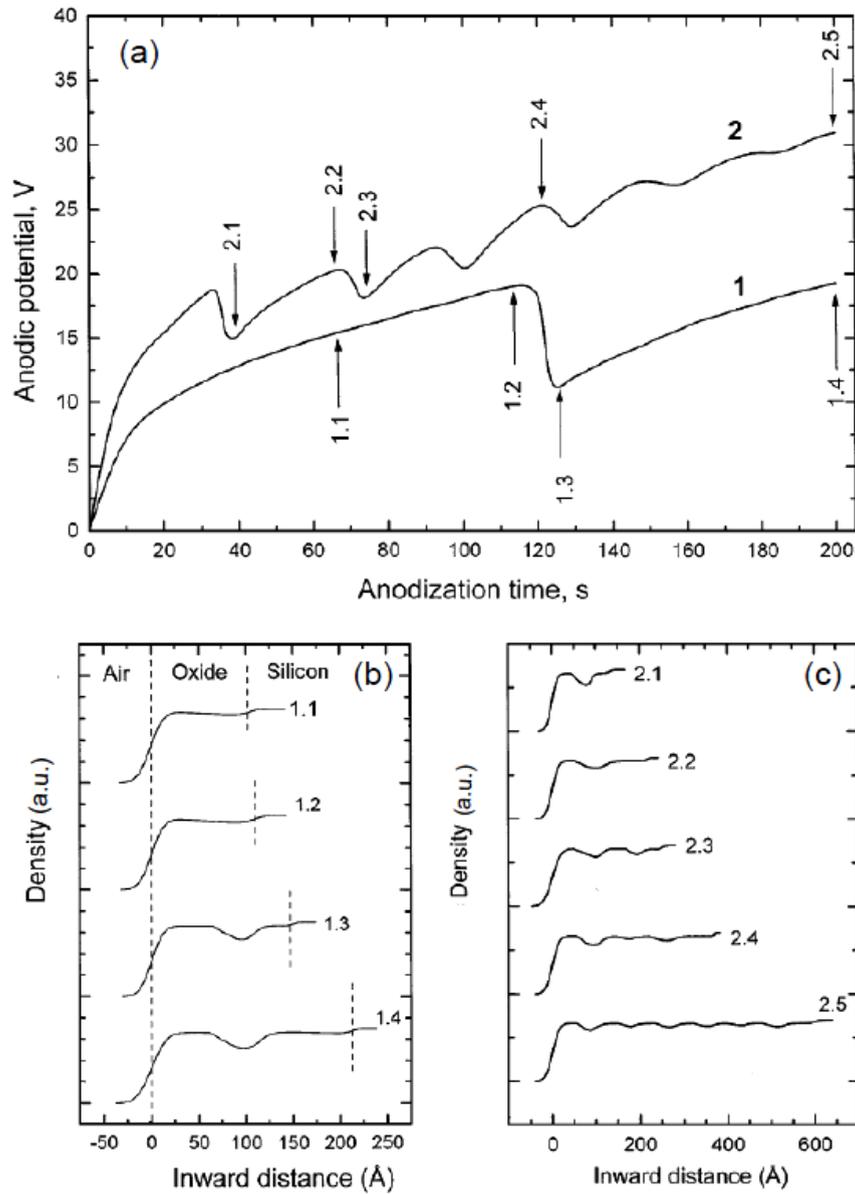


Figure 1.47: (a) Oscillations amorties du potentiel durant l'anodisation de Si à 0.5 mA/cm^2 (courbe 1) et 2 mA/cm^2 (courbe 2) dans $0.1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ à 50°C . (b) Profils de densité électronique dans la silice aux moments indiqués sur la courbe 1 (c) Profils de densité électronique dans la silice aux moments indiqués sur la courbe 2. [104, 122, 187]

Ces oscillations sont également associées à des transformations de l'oxyde [57, 104, 122, 187]. Les figures 1.47 et 1.48 montrent les résultats de la caractérisation de la silice formée en régime oscillatoire sans fluorure. Pour sa part, la figure 1.47 présente la caractérisation par réflectométrie à rayons X de la silice. Cette mesure permet de déduire l'épaisseur et le profil de densité de la silice à différentes étapes des cycles d'oscillation. La figure 1.48 présente l'évolution simultanée du voltage, de l'épaisseur et de la contrainte durant la croissance. Du point de vue de l'épaisseur, ces deux études sont en accord avec les caractéristiques générales de la croissance de silice anodique. L'efficacité et la vitesse de croissance diminuent fortement après la croissance des quelques premiers nanomètres. Néanmoins, une accélération de la croissance est observée au moment de la première chute de potentiel. Dans la figure 1.47, le changement de vitesse de croissance est déterminé en comparant les épaisseurs des points (1.1), (1.2) et (1.3). Du point de vue de la contrainte, la figure 1.48 montre qu'elle est toujours compressive et que chaque chute de potentiel est associée à une brusque augmentation de la contrainte dans la direction compressive. Du point de vue de la densité du film, la figure 1.47(c) montre l'inhomogénéité périodique du film et révèle donc sa division en couches. De plus, dans la figure 1.47(a), le creux dans le profil de densité apparaît après la chute de potentiel. Cela démontre qu'une transformation de la silice et l'apparition de couches est provoquée par l'événement associé à la chute de potentiel. Enfin, la chute de potentiel provoque une augmentation de la rugosité de surface de 0.06 nm à 0.30 nm [57].

Ces observations montrent que la silice subit les mêmes transformations durant les oscillations amorties dans des électrolytes non-fluorés que durant les oscillations durables dans des électrolytes fluorés. Il est donc raisonnable de supposer qu'elles ont pour origine le même mécanisme d'oscillation [57].

En résumé, la caractéristique principale de l'oscillation est un événement se produisant au moment de la chute de potentiel (ou du pic de courant) et qui entraîne l'augmentation de la vitesse de croissance, la génération de contraintes compressives, et la transformation des propriétés de la silice (ex. densité, vitesse de dissolution, rugosité). La nature de cet événement est toujours un sujet de discussion.

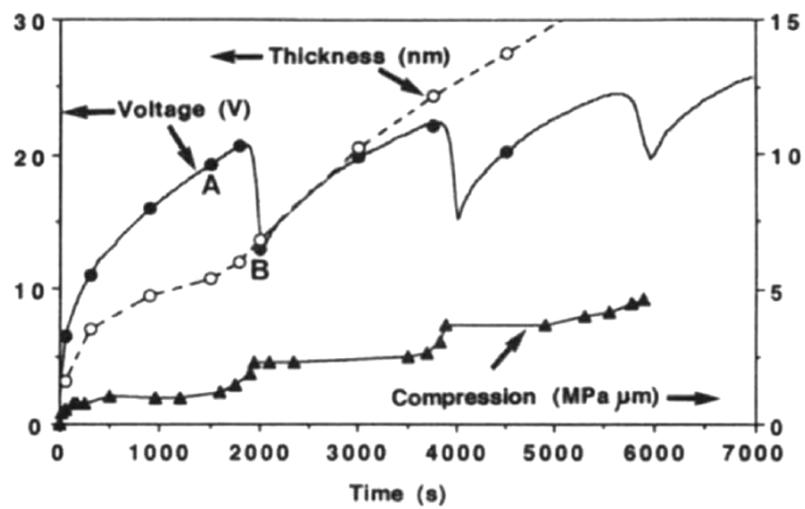


Figure 1.48: Oscillations du voltage, de l'épaisseur et du produit contrainte-épaisseur durant l'anodisation de Si à 0.1 mA/cm^2 dans de l'acide acétique 10% [57].

1.4.5 Modèles de croissance oscillatoire

Les modèles et théories qui ont été élaborés pour expliquer l'existence d'oscillations durant la croissance de silice sont discutés. Il existe cinq modèles, proposés respectivement par Lehmann [57], Chazalviel *et al.* [152], Parkhutik *et al.* [104], le groupe de Föll [146, 161, 179, 188, 189] et le groupe de Lewerenz [85, 150, 190, 191]. Ces différents modèles peuvent être classés en deux catégories : premièrement, les modèles "intrinsèques" ont pour but de décrire un mécanisme d'oscillation valable pour tous les régimes. Lehmann, Chazalviel, Parkhutik et leurs collègues supposent qu'une transformation périodique de la silice (ex. fracture ou porosification) est responsable de l'oscillation. Selon ces modèles, les oscillations proviennent du mécanisme de croissance d'oxyde et l'éventuelle dissolution du film par des fluorures n'est ni requise ni préjudiciable à l'oscillation.

Deuxièmement, les modèles "basés sur la dissolution" décrivent un mécanisme d'oscillation général (càd. oscillation locale et couplage) dans les électrolytes contenant des fluorures. Föll, Lewerenz et leurs collègues partagent l'idée que les oscillations proviennent de l'alternance entre des phases de croissance et des phases de dissolution de la silice. La dissolution y joue donc un rôle primordial.

Les cinq modèles sont présentés succinctement. Dans le modèle de Lehmann (cfr. figure 1.49), l'oxyde croît jusqu'à ce que la contrainte interne accumulée provoque une porosification de l'oxyde. Cette brusque porosification est jugée responsable d'une relaxation de la contrainte mécanique (càd. chute de courbure) et de la perte des propriétés isolantes du film (càd. chute de voltage). Ensuite, l'électrolyte pénètre la couche poreuse et un nouveau film dense croît jusqu'à la transition suivante. Si l'oxyde est formé dans un électrolyte contenant des fluorures, la couche supérieure du film est dissoute continuellement et l'oscillation de l'épaisseur provient de la différence de vitesse de dissolution entre couches denses et poreuses. Ce modèle est le premier à avoir été proposé et il permet d'expliquer les transitions mécaniques, électriques et morphologiques de la silice au moment de l'oscillation. En outre, il a fortement influencé les modèles postérieurs, car la majorité de ceux-ci s'efforcent de prendre en compte le changement mécanique en proposant une transformation de l'oxyde. Cependant, la transformation morphologique à la base de ce raisonnement n'a jamais été observée directement.

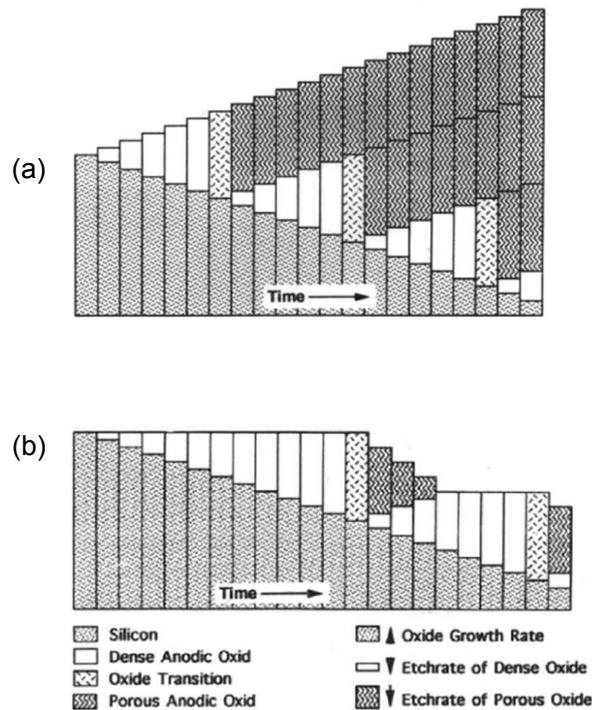


Figure 1.49: Schéma du mécanisme de croissance de silice anodique dans (a) des électrolytes ne contenant pas de fluorure et (b) des électrolytes contenant des fluorures. Les transitions correspondent aux événements caractéristiques des oscillations (e.g. chutes de potentiel ou pics de courant) [57].

Le modèle de Parkhutik *et al.* est résumé dans la figure 1.50 et suppose que le champ électrique E provoque une dissolution de l'oxyde ; il y a donc toujours dissolution même en l'absence de fluorures. L'oxyde commence par croître de manière dense. A partir d'une certaine épaisseur la croissance ralentit, la dissolution devient proportionnellement plus importante et des pores se développent. Cette phase de porosification diminue l'épaisseur de l'oxyde dense et provoque la chute du potentiel. Ensuite, une couche dense recommence à croître à partir des pores principaux qui s'élargissent simultanément. Et ainsi de suite. Ce mécanisme produit une alternance de couches de faible porosité avec des couches de haute porosité. Le principal avantage de ce modèle est d'expliquer la variation périodique de la densité d'un film d'oxyde formé dans un électrolyte sans fluorure (cfr. figure 1.47). Cependant, la structure poreuse présentée dans la figure 1.50 n'a pas été observée expérimentalement.

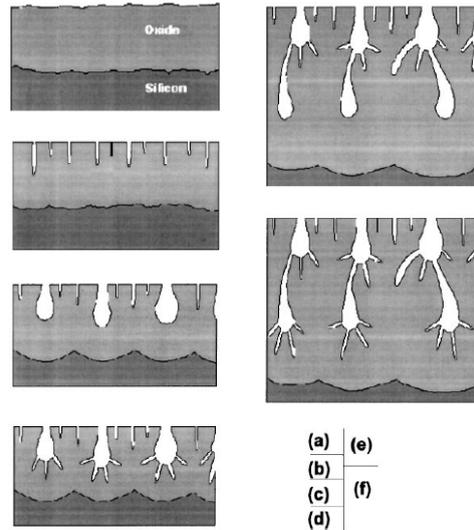


Figure 1.50: Schéma de la croissance de silice anodique en régime oscillatoire selon Parkhutik : (a) croissance d'une couche dense. (b) dissolution locale de la silice et formation de micropores. (c) recroissance d'une couche dense à partir du fond des pores. (d) dissolution locale de la silice et formation de micropores. (e) recroissance d'une couche dense à partir du fond des nouveaux pores. (f) etc. [104].

Chazalviel *et al.* proposent le mécanisme d'"Expansion-Shrinking-Cracking" (ESC) présenté dans la figure 1.51. Il prend en compte la présence d'une discontinuité dans la croissance de la silice anodique (cfr. sous section 1.1.2). L'anodisation commence par former une couche d'oxyde humide riche en H_2O . A partir d'une certaine épaisseur, l'eau accède difficilement à la partie interne du film et de l'oxyde sec est formé à proximité du substrat. La formation de cet oxyde change les contraintes internes dans le sens tensif car son volume est plus faible que celui de l'oxyde humide. Finalement, la contrainte provoque la fracture du film et l'ouverture de fissures relaxe les contraintes tensives (càd. chute de courbure), provoquant ainsi la perte des propriétés isolantes du film (càd. chute de voltage). Le cycle se répète avec la croissance d'un nouveau film sous la couche fracturée. L'ESC est le plus avancé des modèles "intrinsèques" car il explique les changements mécaniques de l'oxyde et les variations périodiques de sa densité et de sa vitesse de dissolution en fonction de l'épaisseur.

Ce groupe est le seul à tenir compte du fait qu'il faut obligatoirement relaxer des contraintes tensives pour observer une augmentation compressive de la contrainte. L'intérêt majeur de leur modèle est de proposer une explication à la provenance de contraintes tensives.

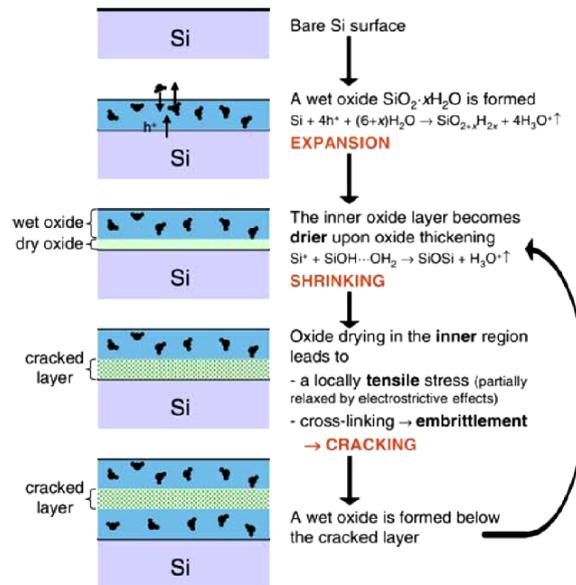


Figure 1.51: Schéma de la croissance de silice anodique en régime oscillatoire selon Chazalviel [152].

Le modèle de Föll *et al.* est le "Current Burst Model" (CBM). Selon ce modèle, l'oscillation intrinsèque provient d'une distribution binaire du courant entre les domaines. Les domaines sont soit dans une phase de croissance (càd. courant "on"), soit dans une phase de dissolution de l'oxyde (càd. courant "off"). Le passage d'un état à un autre dépend du champ électrique, qui est fonction de l'épaisseur d'oxyde (cfr. figure 1.52). Quand l'épaisseur d'oxyde augmente, le champ diminue jusqu'au point où le courant arrête de passer. A partir de ce moment, l'oxyde est dissous par les fluorures et l'épaisseur diminue jusqu'au point où le champ devient suffisant pour provoquer le claquage de l'oxyde et le passage du courant. Le CBM décrit donc un ensemble de domaines ayant une certaine probabilité de passer d'un état à un autre en fonction de l'épaisseur locale d'oxyde.

Pour que les domaines puissent se synchroniser et que les oscillations apparaissent macroscopiquement, ce modèle propose un mécanisme de couplage local. Föll *et al.* supposent que la croissance d'oxyde déborde sur les domaines adjacents. Cela tend à homogénéiser l'épaisseur des domaines proches et, par conséquent, à synchroniser leurs transitions entre phases "on" et "off". L'implémentation du modèle dans des simulations Monte-Carlo a montré sa capacité à reproduire des oscillations électriques. Cependant, il ne tient pas compte des

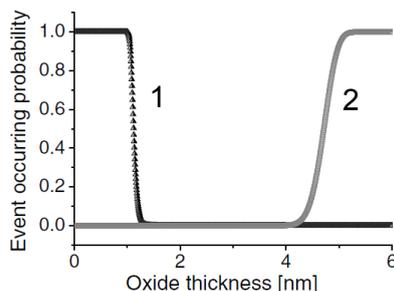


Figure 1.52: Représentation des probabilités (1) de provoquer un claquage et de passer en phase de croissance et (2) de passer en phase de dissolution après la croissance [188].

changements mécaniques et morphologiques observés expérimentalement durant les oscillations électriques.

Finalement, le modèle du groupe de Lewerenz explique les oscillations en se basant sur la contrainte compressive générée par la croissance. Son mécanisme d'oscillation est fondamentalement identique à celui du groupe de Föll. En revanche, le mécanisme de couplage local est différent et repose sur une modulation de la vitesse de dissolution de l'oxyde durant la phase correspondante. La figure 1.53 illustre ce mécanisme. L'idée est que la croissance de l'oxyde génère des contraintes compressives dans la silice des domaines adjacents et que les contraintes mènent à la formation d'un oxyde poreux sur ces domaines. Durant la phase de dissolution, l'oxyde poreux formé en dernier se dissout donc plus rapidement et le décalage temporel entre les domaines diminue (càd. synchronisation). Ce modèle a été mis en équation et sa simulation permet de reproduire des oscillations de courant, d'épaisseur, et de rugosité. Cependant, le déphasage obtenu entre les oscillations de courant et d'épaisseur ne correspond pas à la réalité expérimentale [191].

Il n'existe malheureusement pas d'accord sur l'origine des oscillations électrochimiques, car presque chaque groupe a proposé un autre modèle. Ces modèles présentent tous des avantages et des inconvénients : de manière générale, les "basés-sur-la-dissolution" sont quantitativement plus mûrs mais sont incapables d'expliquer l'existence des oscillations amorties dans les électrolytes non fluorés. Il est possible que les deux régimes oscillatoires aient des origines différentes. Cependant, les similitudes expérimentales suggèrent qu'un même mécanisme est à l'oeuvre.

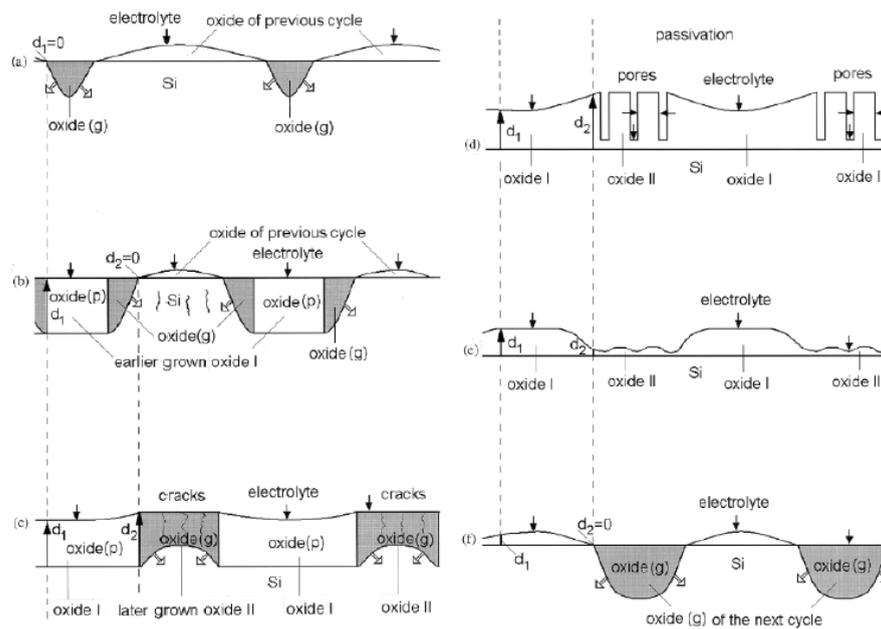


Figure 1.53: Modèle de croissance et de couplage local entre plusieurs domaines. L'oxyde(g) désigne un oxyde en phase de croissance et l'oxyde(p) désigne un oxyde en phase de dissolution. (a) croissance et dissolution d'oxyde dans différents domaines, (b) la formation d'oxyde I génère des contraintes dans le silicium, (c) l'oxyde II se forme à partir du silicium contraint, (d) L'oxyde II devient poreux (e) L'oxyde II se dissout plus vite que l'oxyde I, (f) retour à la situation initiale avec un accroissement de la taille de certains domaines. [190].

1.5 Conclusion

Une caractéristique remarquable et intrigante de l'anodisation du silicium est le comportement oscillatoire qui apparaît spontanément dans différents régimes de formation de silice anodique. Dans des électrolytes contenant de faibles quantités de fluorures, l'électrodissolution du silicium peut mener à des oscillations durables du potentiel ou du courant pour un contrôle galvanostatique ou potentiostatique, respectivement. Ces oscillations indiquent une inhomogénéité temporelle dans le mécanisme de croissance d'oxyde mais l'existence d'une inhomogénéité spatiale a aussi été envisagée. Selon la première théorie, les oscillations sont le résultat du couplage entre des domaines spontanément oscillants tandis que selon la seconde théorie, l'oscillation est spatialement homogène. Indépendamment de l'homogénéité de surface, l'oscillation est associée à des modifications périodiques de la silice anodique, qui affectent les propriétés telles que l'épaisseur, la rugosité, et la contrainte mécanique interne. Dans des électrolytes ne contenant pas de fluorures, c'est-à-dire en l'absence de dissolution de la silice, des oscillations amorties sont généralement observées durant la croissance de silice anodique. Ces oscillations amorties présentent des caractéristiques similaires à celles des oscillations durables. Par exemple, dans les expériences galvanostatiques, les chutes de potentiel se produisent simultanément aux changements de contrainte interne quel que soit le régime.

En conséquence, de nombreux modèles proposés dans la littérature se basent sur ces observations expérimentales en faisant intervenir, d'une manière ou d'une autre, une composante mécanique dans leurs descriptions du mécanisme oscillatoire. Ces modèles ont en commun de considérer que les oscillations sont associées à une transformation morphologique de l'oxyde provoquée par la contrainte interne, telle que la fracture ou la porosification.

Une meilleure compréhension du mécanisme mécanique à l'oeuvre durant les oscillations semble donc cruciale pour faire avancer la compréhension du mécanisme oscillatoire lui-même. Ces objectifs sont réalisés en employant le dispositif expérimental présenté dans le chapitre suivant pour étudier les oscillations durables et amorties.

Chapitre 2

Aspects expérimentaux

Dans le chapitre précédent, nous avons constaté que le phénomène oscillatoire n'est pas élucidé. Pour en comprendre l'origine, les composantes mécaniques et morphologiques de la croissance de silice anodique sont étudiées dans les chapitres 3 à 5. Ce chapitre présente les détails expérimentaux du suivi in situ de l'anodisation et de la caractérisation ex-situ des films de silice.

Le dispositif expérimental et la cellule électrochimique sont présentés afin de fournir un aperçu des outils de mesure et de leurs interactions. Ensuite, les échantillons et les conditions expérimentales sont décrits. Troisièmement, les outils de mesure in-situ sont détaillés : le capteur de contrainte et l'ellipsomètre spectroscopique. Finalement, les techniques de caractérisation ex-situ sont présentées.

Sommaire

2.1	Dispositif et cellule électrochimique	86
2.2	Echantillons et conditions expérimentales	89
2.3	Capteur de contrainte	90
2.3.1	Formule de Stoney	91
2.3.2	Suivi de courbure in-situ dans un liquide	94
2.4	Ellipsométrie Spectroscopique	95
2.4.1	Principe de fonctionnement	96
2.4.2	Mesure de Ψ et Δ par modulation de polarisation	98
2.4.3	Mesure ellipsométrique en milieu liquide	101
2.4.4	Modélisation optique	101
2.5	Techniques de caractérisation ex-situ	109
2.5.1	Microscopie électronique à balayage	109
2.5.2	Microscopie électronique en transmission	109
2.5.3	Microscopie à force atomique	110
2.5.4	Spectrométrie par torche à plasma	111
2.6	Conclusion	111

2.1 Dispositif et cellule électrochimique

Le dispositif expérimental nouvellement construit pour cette étude est constitué d'une cellule électrochimique conçue spécialement pour supporter l'utilisation simultanée d'un capteur de contrainte (MOSS) et d'un ellipsomètre spectroscopique (SE) pendant l'anodisation. Le MOSS mesure la courbure de l'échantillon et le SE fournit l'épaisseur et les propriétés optiques du film d'oxyde anodique. La combinaison de ces deux techniques optiques nous permet de déterminer la contrainte interne de la silice anodique. En effet, la formule de Stoney (cfr. sous-section 2.3.1) lie la contrainte d'un film mince à l'épaisseur de ce film et à la courbure de son substrat. L'ensemble du dispositif est montré dans les figures 2.1 et 2.2.

La cellule électrochimique, montrée schématiquement dans la figure 2.3, est un récipient de polytétrafluoroéthylène (PTFE) doté de trois fenêtres transparentes permettant l'accès optique à l'échantillon. Les deux fenêtres pour l'ellipsométrie ont 1.5 mm d'épaisseur et sont faites du thermodur optique CR39 (Edmund Optics). La fenêtre du MOSS a 2 mm d'épaisseur et est faite d'un monocristal de saphir ayant l'axe optique perpendiculaire au plan de sa surface (Crystran). Un couvercle amovible de PTFE supporte l'échantillon, la contre-électrode, et l'électrode de référence Ag/AgCl. Des vis et des guides permettent le positionnement reproductible des échantillons ainsi que leur alignement avec les faisceaux optiques.

Les matériaux de la cellule sont sélectionnés car ils résistent à l'acide fluorhydrique (dilué). En outre, les fenêtres du SE sont faites de CR39 car ce matériau est optiquement homogène et la fenêtre du MOSS est faite de saphir car les lasers du MOSS endommagent le thermodur CR39.

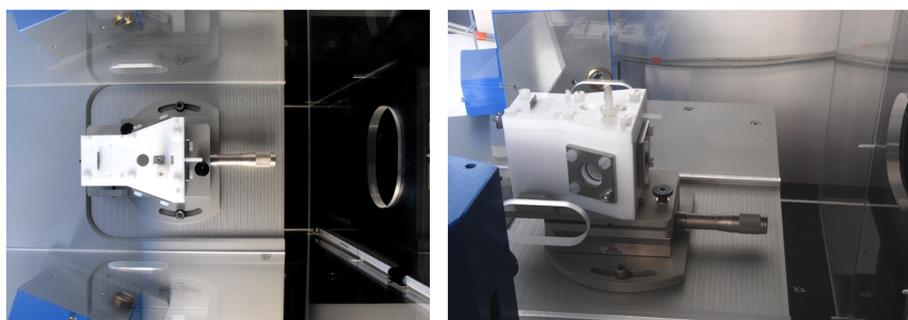
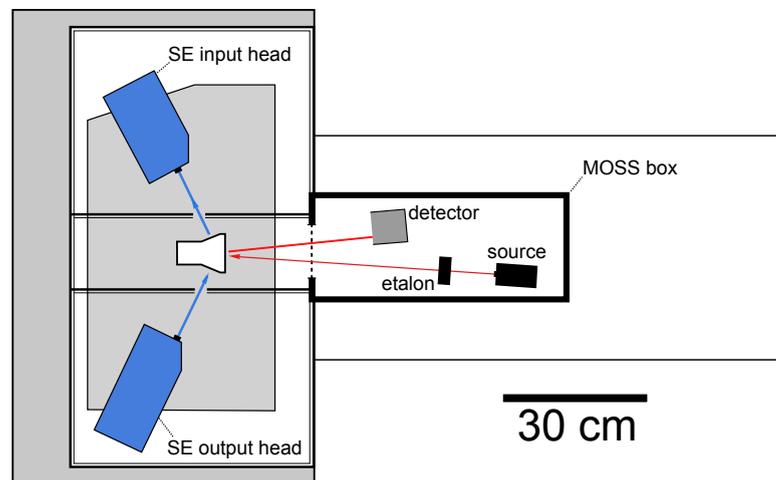


Figure 2.1: Photographies du dispositif expérimental, centrées sur la cellule électrochimique. Les outils de mesure in situ entourent la cellule : la boîte MOSS en noir et les deux têtes du SE en bleu.

Top view



Side view

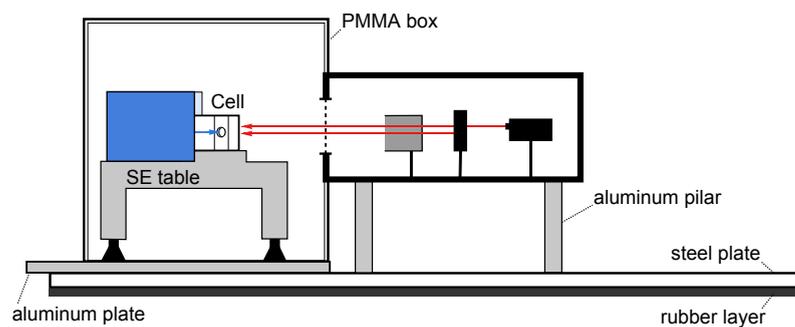


Figure 2.2: Représentation schématique de l'ensemble du dispositif expérimental et des chemins optiques. La boîte en PMMA et la couche de caoutchouc aident à réduire le bruit de mesure provenant des perturbations acoustiques extérieures.

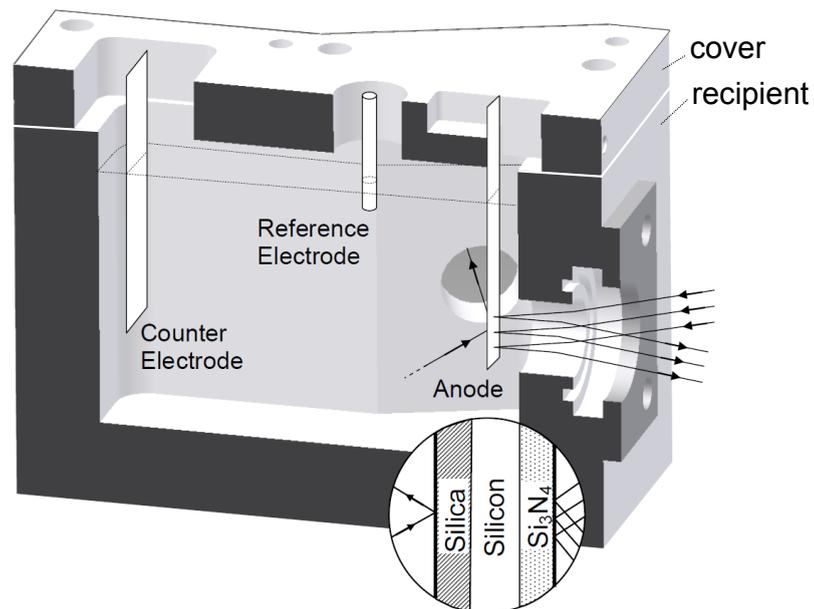


Figure 2.3: Vue en coupe de la cellule électrochimique montrant les électrodes et les chemins optiques. Quand le récipient est rempli, les électrodes sont partiellement immergées dans l'électrolyte. La silice anodique croît uniquement du côté de l'ellipsomètre grâce à la présence de nitrure de silicium sur le côté du MOSS.

2.2 Echantillons et conditions expérimentales

Les échantillons sont des poutres de flexion de 50 par 4 mm découpées dans des "wafers" de silicium monocristallin (100) de 200 μm d'épaisseur. Le silicium anodisé est de type p et sa résistivité est de $10 \pm 5 \Omega \text{ cm}$. Pour obtenir une surface inerte et réfléchissante, la face arrière des poutres est passivée par le dépôt d'un film de Si_3N_4 LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) de 100 nm d'épaisseur. Sur la face avant, une bande du même Si_3N_4 est déposée à l'emplacement de l'interface air-électrolyte. Cela empêche la variation de la position du ménisque causée par la transition d'une surface de silicium hydrophobe à une surface de silice hydrophile. Cette transition se produirait au début et/ou à la fin de l'anodisation et introduirait une erreur dans la mesure de courbure [55]. Un contact d'aluminium est évaporé directement sur le silicium. La structure et le positionnement des échantillons sont représentés dans la figure 2.4. Parfois, des échantillons sont légèrement modifiés pour un usage spécifique. Dans un souci de clarté, ces modifications sont décrites après la description de l'objectif correspondant (càd. dans le chapitre de résultat ad-hoc).

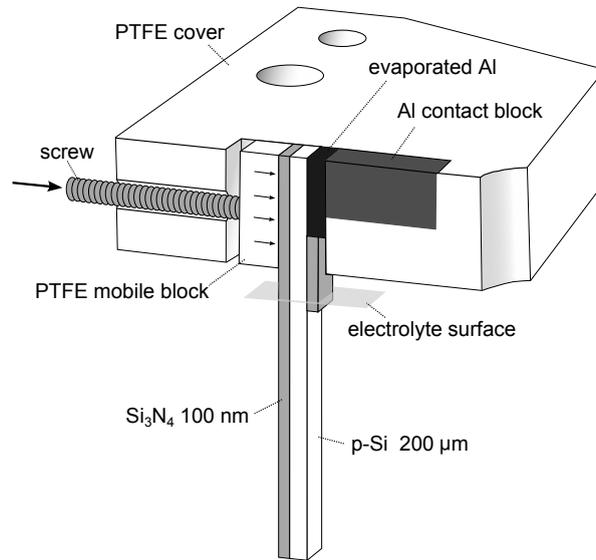


Figure 2.4: Echantillon de silicium dans son mécanisme d'encastrement (pas à l'échelle). La silice en formation est scannée par le SE et la face arrière inerte est utilisée pour la mesure MOSS. L'échantillon est pressé contre un bloc d'aluminium grâce à une vis pour assurer le contact électrique et l'ancrage mécanique.

L'anodisation est effectuée avec un Keithley 2400 SourceMeter. Il peut délivrer jusqu'à 20 W pour des voltages et courants de sortie maximum de 200 V et 1 A, respectivement. L'électrode de référence Ag/AgCl (Metrohm) est faite de PTFE pour résister à l'acide fluorhydrique et a un potentiel standard de 209.8 mV. La contre électrode est une feuille de Pt ou de Ti.

Deux types d'électrolytes sont utilisés dans cette étude. L'acide acétique 10 % est un mélange d'eau ultra-pure (résistivité > 18 MΩ cm) et d'acide acétique glacial dans une proportion 9 : 1 en volume. La résistivité de cet électrolyte est approximativement de 550 Ω cm. L'électrolyte faiblement fluoré est une solution aqueuse contenant 0.025 M HF, 0.025 M NH₄F et 0.975 M NH₄Cl (pH ≈ 3). Les électrolytes sont conservés à température ambiante 19 ± 2 °C, mais aucune régulation thermique n'est implémentée durant les expériences.

2.3 Capteur de contrainte

La mesure in situ de la contrainte mécanique des oxydes anodiques est une spécialité du laboratoire IMAP et notre dispositif expérimental actuel est une amélioration du dispositif MOSS (Multiple beam Optical Stress Sensor) installé par J.-F. Vanhumbecq et amélioré par Q. Van Overmeere [30, 34]. Etant donné que cette amélioration concerne l'addition d'un ellipsomètre spectroscopique, l'utilisation du MOSS se base sur le travail de mes prédécesseurs.

Le MOSS est un dispositif de mesure de courbure basée sur l'utilisation de lasers (cfr. figure 2.5) qui a une résolution spatiale de 0.1 km⁻¹ et une résolution temporelle de 0.1 s. Cette technique optique a l'avantage de pouvoir être utilisée in-situ sans perturber le déroulement de l'anodisation. Un rayon laser est divisé en une série de rayons parallèles qui se réfléchissent sur la face arrière de l'échantillon et sont renvoyés sur une caméra CCD. Le changement d'écartement entre les rayons laser est mesuré par la caméra et est proportionnel au changement de courbure de l'échantillon. Cette relation de proportionnalité est calibrée grâce à des miroirs de rayons de courbure connus (cfr. sous-section 2.3.2). Finalement, la formule de Stoney est utilisée pour calculer la contrainte biaxiale moyenne des films d'oxyde à partir de leur épaisseur (h_{ox}) et de la courbure de l'échantillon [53, 192, 193].

$$\sigma_{ox} = \left(\frac{Y_s}{1 - \nu_s} \right) \frac{h_s^2}{6 h_{ox}} \kappa \quad (2.1)$$

où Y_s et ν_s sont, respectivement, le module de Young et le coefficient de Poisson du substrat de silicium, h_s est l'épaisseur du substrat, κ est le changement de courbure de l'échantillon mesuré par le MOSS.

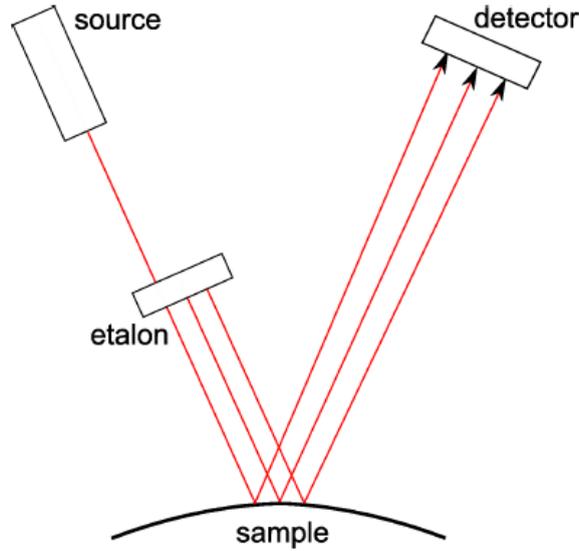


Figure 2.5: Schéma du dispositif de mesure de courbure [34].

2.3.1 Formule de Stoney

La formule de Stoney introduite précédemment (cfr. équation 2.1) est au centre de la procédure de mesure de contrainte dans un film mince. Cette sous-section présente une méthode intuitive permettant de calculer la formule de Stoney et qui a été proposée par W. Nix dans son ouvrage traitant de la mécanique des films minces. Un calcul plus détaillé est disponible dans l'article de Janssen *et al.* et conduit au même résultat [192]. Le but de ce développement est d'explicitier le lien entre la contrainte du film et la courbure du substrat. Cela permettra également de justifier les limites de cette équation.

Le raisonnement suivant est illustré par le schéma de la figure 2.6. Commençons par considérer un film mince d'épaisseur h_{ox} et un substrat élastique d'épaisseur h_s avec $h_{ox} \ll h_s$. Les dimensions latérales du substrat sont significativement plus grandes que son épaisseur pour nous permettre de considérer son comportement mécanique comme celui d'une plaque.

Imaginons une situation telle que le film et son substrat n'aient pas, individuellement, les mêmes dimensions latérales d'équilibre (cfr. figure 2.6(a)). Or, le film étant attaché à son substrat, leurs dimensions latérales doivent s'accorder. En outre, l'épaisseur supérieure du substrat impose au film de s'adapter aux

dimensions du substrat. Pour satisfaire ces contraintes, il faut appliquer une force (compressive dans notre exemple) sur le film pour ramener celui-ci aux dimensions du substrat. Cette force (F) correspond à une contrainte appliquée sur le film :

$$F = \sigma h_{ox}. \quad (2.2)$$

En réaction, une force de même amplitude et de direction opposée est appliquée sur le bord du substrat (cfr. figure 2.6(b)). Cette force induit à son tour un moment de flexion (M) qui courbe l'ensemble (cfr. figure 2.6(c-d)) :

$$M = -F \frac{h_s}{2} \quad (2.3)$$

La relation entre la courbure du substrat et le moment de flexion est donnée par la mécanique des plaques [194] :

$$\kappa = \frac{1}{R} = \left(\frac{1 - \nu_s}{Y_s} \right) \frac{12}{h_s^3} M \quad (2.4)$$

avec R le rayon de courbure. Finalement, la formule de Stoney est obtenue en combinant les équations 2.2, 2.3 et 2.4.

Il est maintenant possible de vérifier les conditions de validité de l'équation de Stoney. Premièrement, les dimensions du substrat et du film doivent satisfaire les conditions, décrites dans le développement de la formule, d'un film mince sur une plaque. Ces conditions sont satisfaites car l'épaisseur du substrat (200 μm) est très supérieure à celle du film (< 100 nm) et beaucoup plus faible que les dimensions latérales du substrat (50 par 4 mm). Deuxièmement, la déformation du substrat de silicium doit rester dans le domaine élastique. Sa contrainte

$$\sigma_s = \sigma_{ox} \frac{h_{ox}}{h_s} \quad (2.5)$$

doit être inférieure à 7 GPa [195]. Cette condition est toujours vérifiée car la contrainte de nos films ne dépasse jamais 1 GPa et que $h_{ox} \ll h_s$. Troisièmement, la rigidité du film lui-même est négligée dans l'équation de Stoney. Il faut donc vérifier que la rigidité du système film/substrat est assurée par le substrat en vérifiant la validité de l'équation [34] :

$$h_s \left(\frac{Y_s}{1 - \nu_s} \right) \gg 4 h_{ox} \left(\frac{Y_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \right) \quad (2.6)$$

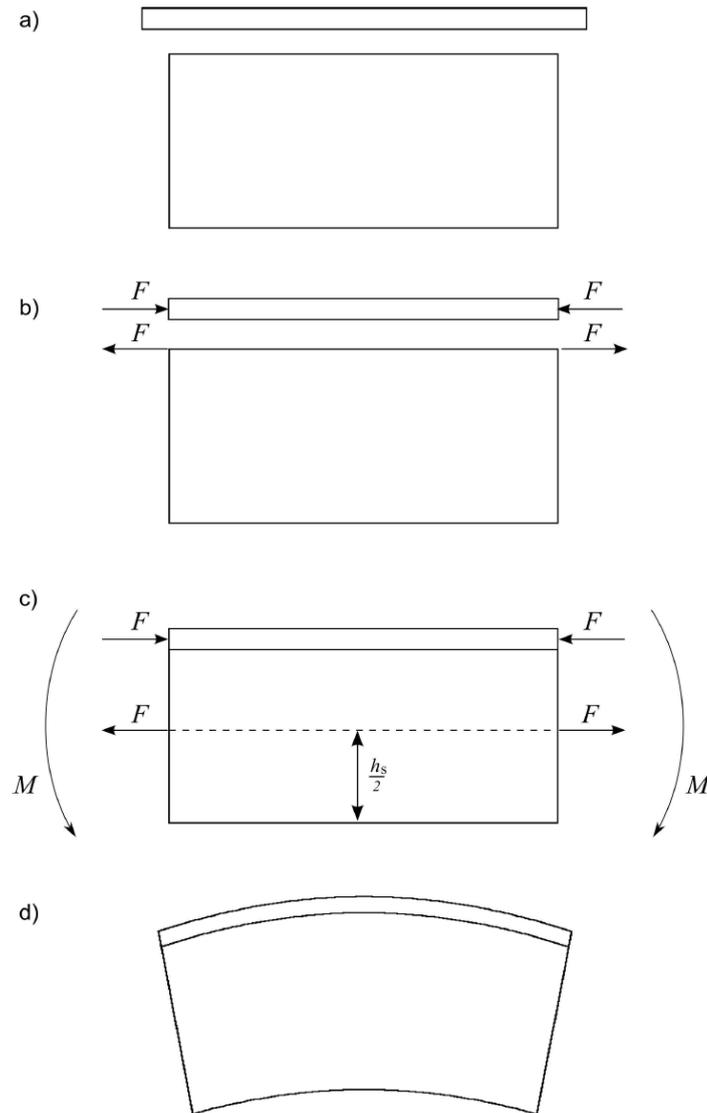


Figure 2.6: Schéma des étapes permettant de représenter le lien entre contrainte interne dans le film mince et courbure du substrat. (a) Le film et le substrat auraient des dimensions différentes s'ils étaient libres. (b) Le film est ramené aux dimensions du substrat par l'application d'une force F qui, par réaction, est aussi exercée sur le bord du substrat. (c) Représentation équivalente faisant apparaître le moment M . (d) Le substrat se courbe [34].

où Y_{ox} et ν_{ox} sont, respectivement, le module de Young et le coefficient de Poisson du film de silice. En considérant que l'épaisseur maximale des films est de 100 nm et que $Y_{ox} = 65$ MPa [148, 149], $\nu_{ox} = 0.17$, $Y_s = 130$ MPa [192], $\nu_s = 0.28$ [192] et $h_s = 200$ μm , l'équation 2.6 devient $36110 \gg 29$ et est vérifiée. Finalement, la courbure du substrat doit être suffisamment faible pour assurer une déformation isotrope : $\kappa \ll h_s/b^2$ où b est la largeur de l'échantillon [34, 196]. Dans nos expériences, la courbure absolue maximale est de l'ordre de 200 km^{-1} . La condition devient $200 \text{ km}^{-1} \ll 12500 \text{ km}^{-1}$ et indique que la flexion reste isotrope.

En outre, il convient d'éviter les effets de bord durant la prise de mesure. En pratique, la mesure de la courbure doit être éloignée des bords d'une distance 5 fois supérieure à l'épaisseur du substrat (càd. > 1 mm) [197]. Cela est possible en positionnant la réflexion des lasers au centre de l'échantillon de 4 mm.

2.3.2 Suivi de courbure in-situ dans un liquide

La courbure de l'échantillon est déterminée grâce au dispositif MOSS à partir de la mesure de la position des lasers sur la caméra CCD (cfr. figure 2.7).

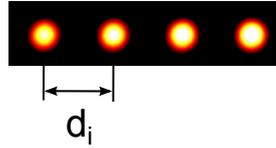


Figure 2.7: Exemple de projection des rayons lasers sur la caméra. d_i est la mesure en pixel de la distance entre deux spots consécutifs.

L'information brute est une série d'espacements entre les rayons laser (d_i). Mesurer un espacement a l'avantage de faire disparaître le bruit provenant de vibrations ayant une longueur d'onde supérieure à celle de la distance entre les lasers. En effet, ces vibrations déplaceraient la position des lasers de manière simultanée sans altérer leur espacement. La moyenne des espacements relatifs (MDS) est l'information retirée de la mesure :

$$\text{MDS} = \frac{1}{i} \sum \left(\frac{d_i - d_i^0}{d_i^0} \right) \quad (2.7)$$

où d_i^0 est l'espacement de référence dans le cas d'une réflexion sur une surface plane et i est le nombre d'espacements entre les $i+1$ lasers. Enfin, le MDS est

introduit dans l'équation de calibration développée par J.-F. Vanhumbecq et Q. Van Overmeere pour la mesure de la courbure en milieu liquide [30, 34].

$$\kappa = \frac{1}{R} = \text{MDS} \frac{\cos(\gamma)}{2 L n_{liq}} \quad (2.8)$$

où γ est l'angle d'incidence des rayons lasers sur la fenêtre de la cellule, L est la distance du trajet optique entre la caméra CCD et l'échantillon, et n_{liq} est l'indice optique du liquide dans lequel est immergé l'échantillon. En pratique, γ et L sont calibrés grâce à la mesure du MDS correspondant à des miroirs de rayon de courbure connu. L'erreur introduite par l'équation 2.8 est inférieure à 1 % si la distance parcourue dans le liquide par les rayons lasers est beaucoup plus petite que la distance parcourue dans l'air. Les figures 2.2 et 2.3 montrent que c'est le cas.

2.4 Ellipsométrie Spectroscopique

L'ellipsomètre spectroscopique (SE) est spécialement ajouté au dispositif MOSS pour étudier l'électrochimie du silicium. La fonction principale du SE est de mesurer l'épaisseur du film pour pouvoir calculer sa contrainte grâce à l'équation de Stoney. En effet, l'épaisseur du film de silice anodique doit être mesurée indépendamment car, contrairement au cas du TiO_2 et de Al_2O_3 , il n'y existe pas de rapport anodique constant permettant de relier la mesure du potentiel à l'épaisseur d'oxyde (cfr. figure 1.21).

Pour résumer la méthode, le SE mesure le changement de l'état de polarisation induit par la réflexion d'un rayon lumineux sur une surface. Cette information est contenue dans les angles ellipsométriques Ψ et Δ . L'épaisseur et l'indice optique des différents films présents sur la surface peuvent ensuite être déterminés en comparant les angles Ψ et Δ expérimentaux avec les angles correspondant à un modèle optique censé représenter l'échantillon. On trouve l'épaisseur et l'indice optique des différents films (càd. les paramètres du modèle) quand les angles du modèle se superposent aux angles expérimentaux.

Le SE est un Smart SE de Jobin-Yvon S.A.S. ; la gamme de longueurs d'onde est de 450 à 1000 nm, le temps d'acquisition minimum est de 2 secondes, l'angle d'incidence est de 70° et la zone analysée par le faisceau couvre un carré de $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$. Dans cette section, nous présentons le principe de fonctionnement d'un ellipsomètre spectroscopique, la technique de mesure de Ψ et Δ , les détails pratiques relatifs à son utilisation en milieu liquide et les procédures de modélisation employées.

2.4.1 Principe de fonctionnement

Pour expliquer le principe de la mesure ellipsométrique, nous considérons la réflexion d'une onde électromagnétique sur un matériau semi-infini.

Lors de la réflexion d'une onde plane sur une surface plane, une partie de l'onde incidente est réfléchi. La figure 2.8 montre que les champs électriques des ondes incidente et réfléchi peuvent être décomposés en une composante perpendiculaire et une composante parallèle au plan d'incidence. Concrètement, la réflexion de la lumière sur une surface entraîne la transformation du champ électrique incident E_i en un champ réfléchi E_r en fonction de deux coefficients complexes [198, 199]. La transformation de la composante parallèle s'écrit :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\Gamma_p) \quad (2.9)$$

et la transformation de la composante perpendiculaire s'écrit :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\Gamma_s) \quad (2.10)$$

D'un point de vue physique, les modules $|r_p|$ et $|r_s|$ indiquent la modification apportée à l'amplitude des champs électriques tandis que Γ_p et Γ_s indiquent les déphasages induits par la réflexion.

Avec l'ellipsomètre, il est possible de mesurer les angles Ψ et Δ qui sont liés au rapport des coefficients de réflexion par l'équation fondamentale d'ellipsométrie :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \exp(i\Delta) \quad (2.11)$$

avec

$$\tan\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad 0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ \quad (2.12)$$

et

$$\Delta = \Gamma_p - \Gamma_s \quad 0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ \quad (2.13)$$

Le principe de fonctionnement est donc le suivant : la mesure ellipsométrique fournit les valeurs de Ψ et Δ qui sont fonctions des coefficients de réflexion qui sont eux-mêmes fonctions des propriétés de la surface sur laquelle a lieu la réflexion (càd. des inconnues). En effet, les coefficients de réflexion dépendent

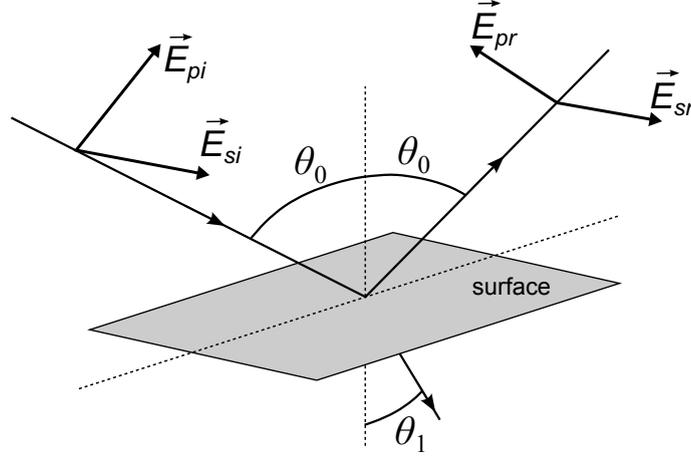


Figure 2.8: Réflexion optique à une interface. E_{pi} et E_{si} sont respectivement les composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique incident. E_{pr} et E_{sr} sont respectivement les composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique réfléchi.

directement de l'angle d'incidence ainsi que des propriétés optiques et géométriques des couches à la surface. Dans le cas particulier d'une réflexion sur un matériau semi-infini (cfr. figure 2.8), les coefficients de réflexion sont égaux aux coefficients de Fresnel décrivant la réflexion à une interface [200] :

$$r_p \equiv r_p^F = \frac{\tilde{n}_1 \cos(\theta_0) - \tilde{n}_0 \cos(\theta_1)}{\tilde{n}_0 \cos(\theta_0) + \tilde{n}_1 \cos(\theta_1)} \quad (2.14)$$

$$r_s \equiv r_s^F = \frac{\tilde{n}_0 \cos(\theta_0) - \tilde{n}_1 \cos(\theta_0)}{\tilde{n}_0 \cos(\theta_0) + \tilde{n}_1 \cos(\theta_1)} \quad (2.15)$$

où θ_0 est l'angle d'incidence, θ_1 est l'angle de réfraction, \tilde{n}_0 est l'indice de réfraction du milieu ambiant et \tilde{n}_1 est l'indice de réfraction du matériau sur lequel a lieu la réflexion. En introduisant les équations 2.14 et 2.15 dans l'équation 2.11 on obtient :

$$\frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}_0} = \sin(\theta_0) \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \tan\Psi \exp(i\Delta)}{1 + \tan\Psi \exp(i\Delta)} \right)^2 \tan^2(\theta_0)} \quad (2.16)$$

Il est ainsi possible de déterminer les propriétés optiques d'une surface à partir de la mesure d'un couple (Ψ, Δ) si l'on connaît l'angle d'incidence et les propriétés optiques du milieu ambiant.

Pour généraliser cette méthode à des systèmes plus complexes (ex : multicouches), il faut changer l'expression théorique de r_p et r_s pour tenir compte des contributions de chaque interface à l'onde réfléchie. Les coefficients de réflexion totaux peuvent ainsi être calculés en sachant que la réflexion et la transmission à chaque interface sont décrites par les équations de Fresnel. Dans cette situation, les coefficients de Fresnel en transmission sont également nécessaires [200] :

$$t_p^F = \frac{2 \tilde{n}_0 \cos(\theta_0)}{\tilde{n}_1 \cos(\theta_0) - \tilde{n}_0 \cos(\theta_1)} \quad (2.17)$$

$$t_s^F = \frac{2 \tilde{n}_0 \cos(\theta_0)}{\tilde{n}_0 \cos(\theta_0) - \tilde{n}_1 \cos(\theta_1)} \quad (2.18)$$

Le calcul des expressions théoriques de r_p et r_s correspondant à chaque système est géré par le programme Delta Psi 2 (Jobin-Yvon S.A.S.). Notons également que dans le cas d'un système multicouches, le nombre d'inconnues dépasse l'unité et empêche la résolution de l'équation 2.11. Ce problème est surmonté par l'utilisation d'un ellipsomètre spectroscopique qui ajoute une nouvelle équation pour chaque nouvelle longueur d'onde.

2.4.2 Mesure de Ψ et Δ par modulation de polarisation

En pratique, un ellipsomètre mesure l'intensité lumineuse au détecteur et cette intensité est liée au champ électrique réfléchi sur le détecteur par [198] :

$$I(t) = |E_{pr}|^2 + |E_{sr}|^2 \quad (2.19)$$

Cette sous-section montre comment notre ellipsomètre à modulation de polarisation permet de déduire Ψ et Δ de cette simple mesure d'intensité lumineuse. Commençons par décrire le système de mesure ellipsométrique. La figure 2.9 présente les éléments optiques de l'ellipsomètre. La source émet une lumière isotrope. Le polariseur et l'analyseur sont deux filtres polarisants linéaires. Le modulateur est une pièce de silice qui devient biréfringente quand elle est soumise à une contrainte mécanique imposée. Le détecteur contient un monochromateur et mesure l'intensité lumineuse de chaque longueur d'onde. L'avantage de ce type d'ellipsomètre est l'absence d'éléments en rotation (qui introduiraient du bruit dans la mesure MOSS) et sa vitesse d'acquisition élevée (permise par le modulateur photo-élastique opérant à une fréquence d'environ 50 kHz).

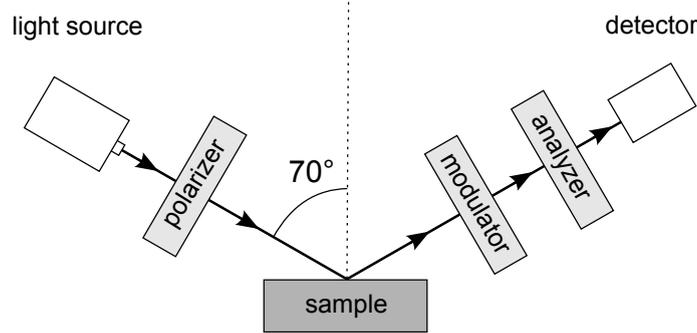


Figure 2.9: Détail d'un ellipsomètre à modulation de polarisation.

Chaque élément contribue à polariser (càd. modifier) l'onde lumineuse, la polarisation étant le comportement temporel du vecteur de champ électrique en un point de l'espace.

La première étape de la procédure de mesure consiste à quantifier l'effet des différents éléments optiques (ex. surface, polariseurs). Pour ce faire, nous introduisons le formalisme de Jones : les champs électriques sont représentés par des vecteurs 2×1 et les transformations de ces champs par des éléments optiques sont représentées par des matrices 2×2 . Par exemple, la réflexion d'une source de lumière isotrope ($E_{pi} = E_{si} = E_0$) sur une surface s'écrit :

$$\begin{bmatrix} E_{pr} \\ E_{sr} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Cette formulation est bien équivalente aux équations 2.9 et 2.10. L'intérêt de ce formalisme est donc de pouvoir exprimer sous forme matricielle l'effet de chaque élément présenté dans la figure 2.9. Premièrement, le polariseur et l'analyseur sont deux polariseurs linéaires dont l'effet est donné par :

$$P = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

Deuxièmement, l'influence du modulateur est donnée par :

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i \delta(t)) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i A \sin(\varphi t)) \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

où $\delta(t)$ est le retard de phase induit par le modulateur et qui dépend de l'amplitude (A) et de la fréquence angulaire (φ) de modulation. Troisièmement,

des rotations doivent être appliquées entre les différents éléments pour tenir compte de leurs orientations respectives. En effet, les matrices 2.20 à 2.22 ne s'appliquent que dans le système de coordonnées de l'élément correspondant.

$$R(\Theta) = \begin{bmatrix} \cos(\Theta_i) & \sin(\Theta_i) \\ -\sin(\Theta_i) & \cos(\Theta_i) \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

où Θ_i est l'angle de rotation de l'élément optique par rapport à la surface de l'échantillon. Le champ électrique au détecteur est obtenu par combinaison des effets de l'échantillon et des éléments de l'ellipsomètre [198] :

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} E_{pr} \\ E_{sr} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\Theta_A - \Theta_M) & \sin(\Theta_A - \Theta_M) \\ -\sin(\Theta_A - \Theta_M) & \cos(\Theta_A - \Theta_M) \end{bmatrix} \\ &\times \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\delta(t)) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\Theta_M) & \sin(\Theta_M) \\ -\sin(\Theta_M) & \cos(\Theta_M) \end{bmatrix} \\ &\times \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\Theta_P) & -\sin(\Theta_P) \\ \sin(\Theta_P) & \cos(\Theta_P) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.24)$$

où Θ_P , Θ_M et Θ_A sont respectivement les angles du polariseur, du modulateur et de l'analyseur. Finalement, l'intensité est obtenue en développant les équations 2.24, en introduisant les composantes du champ dans l'équation 2.19 et en éliminant r_s et r_p grâce à la relation 2.11. $I(t)$ s'écrit alors [199] :

$$I(t) = I [I_0 + I_s \sin(A \sin(\varphi t)) + I_c \cos(A \sin(\varphi t))] \quad (2.25)$$

avec I un terme multiplicateur à calibrer, qui est omis dans les calculs suivants, et :

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 + \cos(2\Theta_A) \cos(2\Theta_M) \cos(2\Theta_P - 2\Theta_M) \\ &\quad - [\cos(2\Theta_A) + \cos(2\Theta_M) \cos(2\Theta_P - 2\Theta_M)] \cos(2\Psi) \\ I_s &= \sin(2\Theta_P - 2\Theta_M) \sin(2\Theta_A) \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \\ I_c &= \sin(2\Theta_P - 2\Theta_M) [\sin(2\Theta_M) \{\cos(2\Psi) - \cos(2\Theta_A)\} \\ &\quad + \sin(2\Theta_A) \cos(2\Theta_M) \sin(2\Psi) \cos(\Delta)] \end{aligned} \quad (2.26)$$

Le signal mesuré est périodique et varie en fonction de la modulation imposée par l'élément optique éponyme. En faisant le lien entre la modulation imposée et la variation du signal reçu il est possible d'extraire les contributions I_0 , I_s , et I_c du signal total par analyse harmonique (càd. "Fourier-analysis").

Finalement, on fait apparaître Ψ et Δ en positionnant les éléments optiques selon des angles appropriés. Si l'on sélectionne $\Theta_P = 45^\circ$, $\Theta_M = 0^\circ$, et $\Theta_A = 45^\circ$ l'équation 2.26 devient :

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 \\ I_s &= \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \\ I_c &= \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \end{aligned} \tag{2.27}$$

Avec I_s et I_c connus, la résolution des équations 2.27 donne Ψ et Δ .

2.4.3 Mesure ellipsométrique en milieu liquide

Nos mesures sont effectuées in-situ sur des échantillons immergés (cfr. figure 2.3) et l'ellipsométrie a déjà démontré sa pertinence pour le suivi in-situ de la formation d'oxydes anodiques [83, 144, 181, 201]. En effet, la mesure en milieu liquide ne pose pas de problème particulier si l'on prend en compte la contribution des deux fenêtres optiques et du milieu liquide à la polarisation du faisceau optique. Pour chaque électrolyte, cette contribution est déterminée en comparant la mesure d'un échantillon de référence dans la cellule immergée avec la mesure du même échantillon à l'air libre.

Cependant, la mesure dans un liquide fait apparaître, à certaines longueurs d'onde, un bruit significatif dans les spectres de Ψ et Δ . Ce problème est résolu en limitant la mesure in-situ à la gamme 450-900 nm ou à la gamme 500-850 nm.

2.4.4 Modélisation optique

La dernière étape de la mesure ellipsométrique consiste à créer un modèle optique représentant la surface analysée. Ce modèle décrit le nombre, l'épaisseur et les propriétés des couches sur la surface. Notons que les propriétés d'une couche sont représentées par l'indice de réfraction $\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + i k(\lambda)$ qui est fonction de la longueur d'onde λ et est composé d'une partie réelle n et d'une partie imaginaire k .

La géométrie et les propriétés optiques de la surface modélisée servent à générer des angles Ψ et Δ théoriques grâce aux coefficients de Fresnel (cfr. sous-section 2.4.1). L'objet de la procédure de modélisation est d'optimiser le modèle pour que ces Ψ et Δ modélisés correspondent au mieux aux Ψ et Δ expérimentaux.

La modélisation et l'optimisation sont effectuées par le logiciel Delta Psi 2 (Jobin-Yvon S.A.S.).

La validité et la précision de la mesure ellipsométrique dépendent fortement de l'étape de modélisation, et en particulier du modèle optique utilisé pour représenter le film. En effet, le modèle optique contient des hypothèses fondamentales sur la structure et/ou la nature de la surface de l'échantillon. Les modèles associés aux trois principales situations expérimentales vont être discutés pour démontrer la validité de la mesure d'épaisseur présentée dans les chapitres 3 à 5. En particulier, nous validerons l'hypothèse récurrente qui consiste à considérer les propriétés optiques de la silice constantes durant la croissance.

Avant cette discussion, une limitation de la modélisation optique doit être établie. D'un point de vue mathématique, l'ellipsomètre spectroscopique permet de déterminer simultanément un grand nombre de paramètres du modèle. Malheureusement, cette détermination simultanée est parfois imprécise. Pour des épaisseurs faibles (< 10 nm), la forte corrélation entre l'épaisseur et les propriétés optiques rend leur détermination simultanée peu digne de confiance. Dans ces situations, il est prudent de sélectionner un seul paramètre variable : soit l'épaisseur, soit les propriétés optiques.

Les trois situations expérimentales discutées correspondent à trois types de silice : la silice formée par passivation cyclique dans l'acide acétique, la silice formée galvanostatiquement dans l'acide acétique, et la silice formée dans des électrolytes contenant des fluorures.

Silice anodique formée par passivation cyclique dans l'acide acétique.

L'anodisation potentiodynamique du silicium telle que décrite dans le chapitre 3 entraîne la croissance continue de silice à la surface du silicium. Un modèle optique à trois couches, électrolyte-SiO₂-Si, est comparé aux données ellipsométriques. La présence d'un oxyde natif est négligée et, grâce à la procédure décrite dans la sous-section 2.4.3, les seules inconnues du modèle sont l'épaisseur et les propriétés optiques de la couche de silice.

L'indice de réfraction est déterminé à partir de mesures réalisées ex-situ sur des échantillons épais dont l'épaisseur est mesurée par SEM en coupe (cfr. 2.5.1).

L'indice de réfraction ainsi obtenu est représenté par la formule de Cauchy :

$$\begin{aligned} n(\lambda) &= 1.443 + \frac{0.063 \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{0.779 \cdot 10^9}{\lambda^4} \\ k(\lambda) &= 0 \end{aligned} \quad (2.28)$$

où $k = 0$ indique la transparence de la couche. Les propriétés optiques de la silice sont ensuite considérées constantes durant la croissance et égales à celles données par la formule 2.28. Nous allons maintenant justifier cette décision.

Premièrement, l'indice de réfraction est considéré constant car la détermination simultanée de l'épaisseur et des propriétés optiques n'est ni pertinente ni fiable :

- Dans la figure 2.10, l'épaisseur et l'indice de réfraction sont déterminés simultanément à chaque étape de croissance. Cette figure indique que l'épaisseur du film n'influence pas l'indice de réfraction au-dessus de 9 nm.
- La figure 2.11 compare deux spectres Ψ et Δ expérimentaux avec les spectres Ψ et Δ obtenus à partir des deux hypothèses de modélisation possibles : propriétés optiques fixes ou variables. On remarque que la précision du "fit" n'est pas améliorée quand les propriétés optiques sont laissées libres de varier.
- Dans la figure 2.12 la détermination simultanée de l'épaisseur et des propriétés optiques mène à une surestimation de l'épaisseur ellipso-métrique par rapport à l'épaisseur mesurée par SEM en coupe sur des échantillons anodisés dans les mêmes conditions.

En conséquence, l'indice de réfraction est supposé constant durant la croissance. Une incertitude persiste concernant l'épaisseur en dessous de 9 nm, car il est possible que la diminution de l'indice (cfr. figure 2.10) soit réelle. Heureusement, cette incertitude n'impacte que les 1000 premières secondes d'anodisation et n'a pas d'incidence sur les conclusions relatives à ce type de mesure.

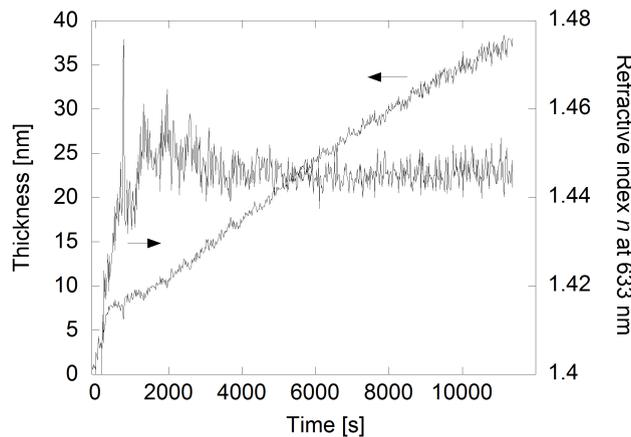


Figure 2.10: Détermination simultanée de l'épaisseur d'oxyde et de l'indice de réfraction à 633 nm pendant l'anodisation potentiodynamique dans l'acide acétique 10% : le potentiel est cyclé linéairement entre 0 et 16 V à 0.05 V/s.

Deuxièmement, l'utilisation de l'indice constant donné par la formule 2.28 est justifiée par son accord avec les deux mesures indépendantes de l'épaisseur par SEM en coupe. Par exemple, la figure 2.12 montre que l'épaisseur d'oxyde est sous-estimée si elle est déterminée à partir de l'indice constant de la silice thermique. Troisièmement, l'indice de réfraction donné par la formule 2.28 est physiquement pertinent. A 632.8 nm, il est égal à 1.449 :cette faible diminution d'indice par rapport à l'indice de la silice thermique, 1.46 [83, 132], est justifiée par l'incorporation d'espèces hydratées dans les films de silice anodique [83].

Silice anodique formée galvanostatiquement dans l'acide acétique.

L'anodisation galvanostatique du silicium entraîne la croissance continue de silice à la surface du silicium. Un modèle optique à trois couches, électrolyte-SiO₂-Si, est comparé aux données ellipsométriques. A nouveau, les seules inconnues du modèle sont l'épaisseur et l'indice de réfraction de la silice. Cependant, il apparaît que les films de silice formés à différentes densités de courant ne peuvent pas être représentés par le même indice. La densité de courant influence les propriétés optiques du film anodique.

En conséquence, nous supposons que l'indice de réfraction de chaque film de silice reste constant durant la croissance et égal à l'indice optique de ce même film mesuré à son épaisseur maximale. Les spectres d'indices optiques des films sont donc déterminés simultanément à l'épaisseur, à partir de la mesure ellipsométrique faite sur les films complètement formés (50-60 nm). Une épaisseur maximale est choisie pour éviter l'indétermination résultant de la corrélation entre propriétés optiques et épaisseur. A une longueur d'onde de 633 nm, ces indices sont, respectivement, de 1.438, 1.434 et 1.409 pour la silice anodique formée à 0.07, 0.13 et 1.0 mA/cm². Ils sont donc physiquement vraisemblables.

Pour démontrer la validité de cette méthode, les épaisseurs déterminées selon différentes hypothèses de modélisation optique sont comparées avec les épaisseurs mesurées ex-situ par réflectométrie à rayons X (cfr. figure 2.13). Il apparaît que les épaisseurs déterminées selon notre méthode sont spontanément en accord avec ces mesures d'épaisseur indépendantes, quand bien même un éventuel séchage du film ai pu se produire avant les mesures ex-situ. A l'inverse, les autres hypothèses envisageables conduisent à sous-estimer ou surestimer l'épaisseur. En outre, comme dans le cas potentiodynamique, la précision du "fit" n'est pas améliorée par l'hypothèse de propriétés optiques variables.

La validité du choix d'un indice optique constant sera renforcée à posteriori par l'homogénéité de la composition des films de silice anodique (cfr. mesures TEM du chapitre 4).

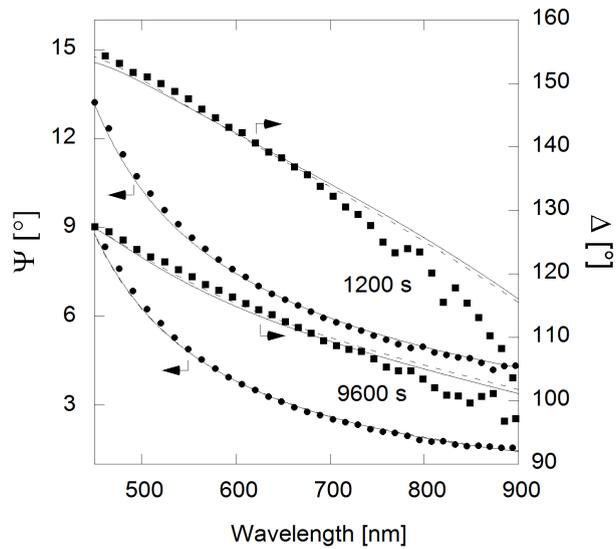


Figure 2.11: Angles Ψ (cercles) et Δ (carrés) mesurés après 1200 secondes et 9600 secondes d'anodisation. Un point de mesure sur 30 est représenté. Aux mesures se superposent les courbes déterminées à partir des modèles optiques ayant un indice de réfraction constant (courbes continues) ou variable (courbes discontinues).

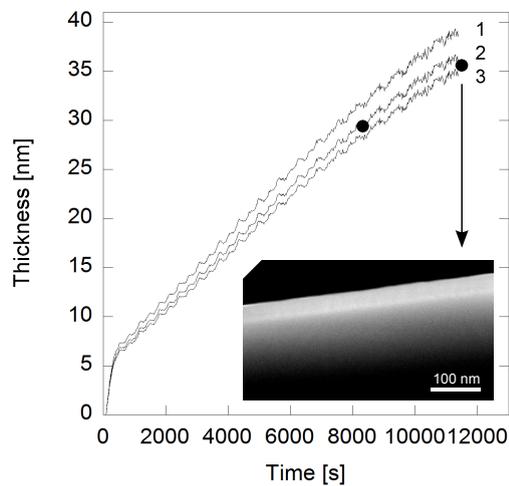


Figure 2.12: Croissance potentiodynamique de la silice selon trois hypothèses de modélisation : (1) épaisseur et propriétés optiques variables à chaque mesure, (2) propriétés optiques fixes et données par la formule 2.28, (3) propriétés optiques fixes et égales à celle de la silice thermique. Les points donnent les épaisseurs mesurées par SEM.

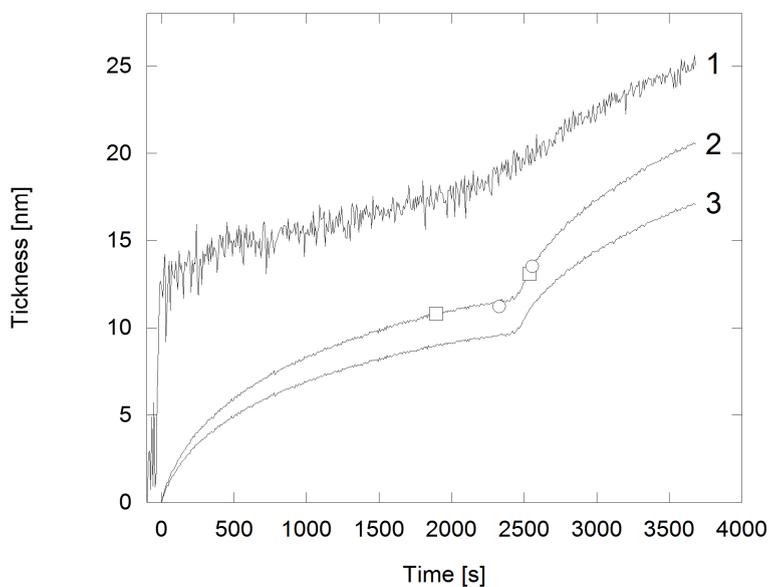


Figure 2.13: Croissance galvanostatique de silice à 0.1 mA/cm^2 dans de l'acide acétique 10 %. Les trois courbes correspondent aux données ellipsométriques traitées selon trois hypothèses de modélisation : (1) épaisseur et propriétés optiques variables à chaque mesure, (2) propriétés optiques fixes et déterminées à la fin de la croissance, (3) propriétés optiques fixes et égales à celle de la silice thermique. Les épaisseurs sont comparées avec les épaisseurs de Lehmann (cercles) et Parkhulik (carrés) mesurées ex-situ par réflectométrie à rayons X sur de la silice anodisée dans des conditions semblables [57, 104]. Ces mesures ex-situ sont repositionnées sur notre échelle de temps en conservant leur position relative dans le cycle d'oscillation.

Silice anodique formée dans des électrolytes fluorés. Pour ce type d'expérience, il n'y a pas de croissance continue de la silice car celle-ci est simultanément dissoute par les fluorures. L'épaisseur des films est donc limitée à ~ 20 nm. A nouveau, un modèle optique à trois couches est utilisé et les inconnues sont l'épaisseur et les propriétés optiques.

La figure 2.14 montre l'épaisseur et l'indice de réfraction de la silice, déterminés simultanément à partir de la mesure ellipsométrique in-situ pendant une expérience d'anodisation galvanostatique dans un électrolyte contenant des fluorures. Cette figure montre que l'indice de réfraction est relativement constant en régime oscillatoire. L'indice de réfraction peut donc, à nouveau, être considéré constant et être représenté par la formule de Cauchy :

$$n(\lambda) = 1.432 + \frac{0.663 \cdot 10^9}{\lambda^4} \quad (2.29)$$

$$k(\lambda) = 0$$

qui est le résultat de la moyenne des valeurs associées à la figure 2.14. L'indice optique est de 1.436 à 633 nm, soit dans la même gamme que la silice anodique formée galvanostatiquement dans de l'acide acétique. La qualité de la modélisation à indice constant est confirmée dans la figure 2.15.

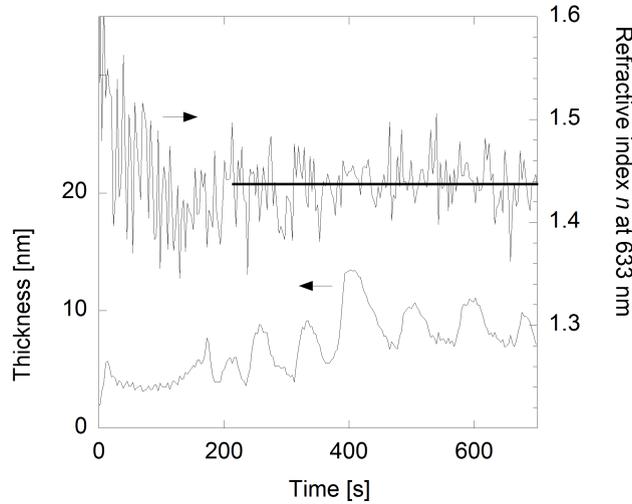


Figure 2.14: Evolution temporelle de l'épaisseur et de l'indice de réfraction en régime oscillatoire. Les paramètres sont déterminés simultanément à partir de la mesure ellipsométrique in-situ. Anodisation à 0.5 mA/cm^2 dans 0.025 M HF , $0.025 \text{ M NH}_4\text{F}$ et $0.975 \text{ M NH}_4\text{Cl}$.

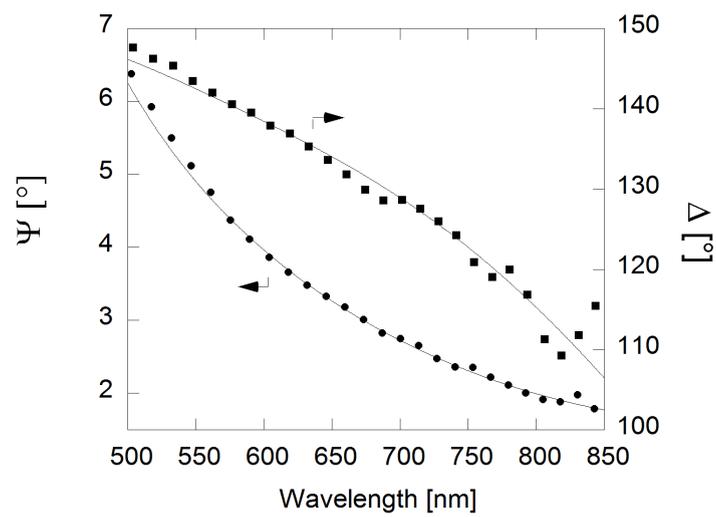


Figure 2.15: Angles Ψ et Δ correspondant à la mesure à 435 sec de la figure 2.14. Un point de mesure sur 30 est représenté. Aux mesures se superposent les courbes du "fit" par le modèle utilisant l'équation 2.29.

2.5 Techniques de caractérisation ex-situ

Les techniques de microscopie sont utilisées pour caractériser la morphologie de la silice anodique après sa formation et la technique de spectrométrie est utilisée pour quantifier la quantité d'ions Si dans l'électrolyte après anodisation.

2.5.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (SEM) utilise la réflexion d'électrons sur un matériau là où la microscopie classique utilise la réflexion de photons. Cette technique permet d'observer la morphologie des films anodiques en plan et en coupe. Pour la mesure en coupe, les échantillons sont découpés en propageant une fissure dans le substrat de silicium grâce à une pointe en diamant et en fracturant le film en tension. Le SEM employé est un FEG-SEM ULTRA55 (@ Zeiss).

Majoritairement, les mesures en coupe des films de silice dense permettent de déterminer leurs épaisseurs pour les comparer avec les résultats ellipsométriques. En outre, lors de la formation de films poreux, les images SEM permettent de quantifier la géométrie des pores. Nous pouvons également noter que les mesures SEM n'ont pas nécessité l'utilisation d'un dépôt conducteur sur la surface de l'échantillon.

2.5.2 Microscopie électronique en transmission

Des informations plus fines concernant la microstructure des films de silice sont obtenues par microscopie électronique en transmission (TEM). Les mesures TEM en coupe ont été réalisées par Hosni Idrissi de l'équipe de Stuart Turner au département de physique de l'université d'Antwerp. Durant ce type de mesures, l'échantillon est traversé par un faisceau d'électrons qui interagit avec la matière avant d'être analysé.

Les tranches extrêmement minces utilisées pour la mesure en transmission ont été préparées à partir de découpes des échantillons anodisés. La préparation consiste à creuser la matière avec un faisceau d'ions concentrés (FIB) dans un FEI Helios FIB-SEM pour obtenir une lamelle de la section transverse de l'échantillon (cfr. figure 2.16). Afin d'éviter d'endommager la surface pendant l'étape de découpe ionique, un film de platine (Pt) est préalablement déposé sur la silice.

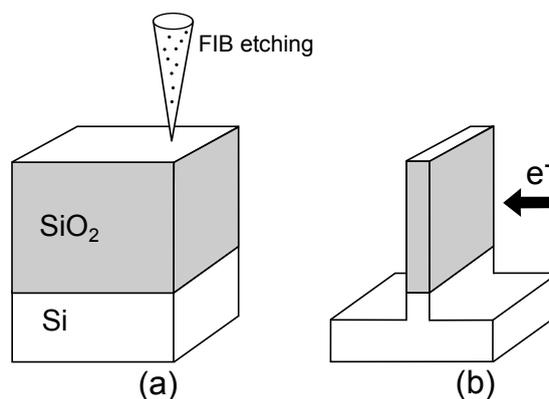


Figure 2.16: (a) Morceau d'échantillon anodisé avant la gravure par faisceau d'ions concentrés (FIB). (b) Après la gravure : lamelle TEM prête pour la mesure en coupe par transmission d'électrons.

Deux modes d'acquisition sont utilisés. Premièrement, la microscopie électronique en transmission par *High-angle annular dark-field scanning* (HAADF-STEM) fournit une image haute-résolution de la microstructure du film. Deuxièmement, la spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon en utilisant les techniques standard de quantification du logiciel Digital Micrograph. Le TEM lui-même est un FEI Titan³ 80-300 fonctionnant à 300 kV et équipé de correcteurs d'aberrations et d'un filtre à énergie Gatan (GIF) pour la mesure EELS.

2.5.3 Microscopie à force atomique

La morphologie et la rugosité de surface de la silice sont caractérisées par microscopie à force atomique (AFM). Cette technique consiste à faire interagir une surface avec une pointe microscopique située au bout d'une poutre de flexion. L'interaction entre la pointe et la surface (ex : répulsion) est mesurée par la déflexion de la poutre. Dans notre cas, nous obtenons une information topologique : la hauteur en chaque point de la surface scannée.

Les mesures AFM sont réalisées en mode de contact intermittent, "tapping mode", avec un NANOSCOPE V (Veeco Metrology). Les pointes utilisées (PPP-NCHR de nanosensorsTM) ont une fréquence de résonance de 330 kHz et le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe est plus petit que 10 nm. Les informations pertinentes sont extraites des images AFM à l'aide du logiciel NanoScope Analysis.

2.5.4 Spectrométrie par torche à plasma

La dissolution de la silice et l'éjection de cations silicium sont évaluées en mesurant la présence de silicium dans les électrolytes après anodisation par spectrométrie par torche à plasma (ICP-OES). La solution est d'abord ionisée par vaporisation et création d'un plasma. Ensuite, les espèces ionisées émettent un rayonnement aux longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément. L'intensité d'émission est proportionnelle à la concentration de cet élément. La calibration de l'intensité permet de déterminer la concentration en silicium dans la solution. L'ICP-OES est un VARIAN 720-ES et la limite de détection du silicium est de 10 $\mu\text{g/litre}$.

2.6 Conclusion

L'ensemble formé par les équipements présentés dans ce chapitre permet de mesurer in-situ la contrainte et l'épaisseur d'un film mince, en particulier d'un film mince d'oxyde anodique en croissance. Les deux appareils complémentaires de cette mesure sont le capteur de courbure (MOSS) et l'ellipsomètre spectroscopique (SE). Le principe de mesure MOSS développé par mes prédécesseurs reste inchangé et les détails de la nouvelle mesure ellipsométrique ont été présentés.

Une série de méthodes de mesure ex-situ permet également de caractériser la morphologie des films d'oxyde après leur croissance.

Le dispositif expérimental in-situ dont nous disposons est unique car il combine les deux mesures nécessaires au calcul de la contrainte : épaisseur et courbure. Cet avantage et sa résolution temporelle élevée nous permettent de réaliser des mesures plus riches et d'apporter des éléments de compréhension nouveaux dans le cadre de l'étude de la formation électrochimique d'oxydes.

Chapitre 3

Electrostriction dans la silice

Dans ce chapitre, les contraintes électrostrictives sont mesurées in-situ pendant la croissance de silice anodique ou pendant la polarisation sans croissance de silice. Ces contraintes internes dans la silice sont obtenues grâce à la combinaison de l'équation de Stoney, de la mesure de courbure et de la mesure d'épaisseur. Notre objectif principal est d'améliorer la compréhension du mécanisme d'oscillation en étudiant le lien entre ses composantes mécanique et électrique : nous montrons que la contrainte électrostrictive présente dans la silice anodique est tensile et non négligeable. Cela aura des conséquences fondamentales sur notre manière de comprendre les oscillations.

Un objectif secondaire nous amène également à étudier l'électrostriction dans la silice thermique. Le but est de permettre d'évaluer l'impact des contraintes électrostrictives sur les dispositifs de microélectronique utilisant la silice comme diélectrique.

Sommaire

3.1	Préambule	114
3.1.1	Motivation additionnelle	114
3.1.2	Spécificités expérimentales	115
3.2	Electrostriction dans SiO₂ anodique et thermique	116
3.3	Electrostriction durant l'anodisation de Si	119
3.4	Discussion générale	125
3.4.1	Comparaison entre silice thermique et anodique	126
3.4.2	Comparaison avec la théorie	126
3.4.3	Electrostriction dans la silice thermique	127
3.5	Conclusion	128

3.1 Préambule

Dans cette introduction, nous commençons par justifier l'extension de notre étude à la silice thermique. Ensuite, une équation est dérivée pour exprimer le lien entre la contrainte électrostrictive, le champ électrique et les propriétés du film mince. Enfin, les spécificités expérimentales relatives à ce chapitre sont détaillées.

3.1.1 Motivation additionnelle

Outre son utilité pour la compréhension des oscillations électrochimiques, l'étude de l'électrostriction dans les films minces de silice (anodique ou thermique) présente un intérêt en microélectronique.

Les films minces de silice formés par oxydation thermique sont abondamment utilisés comme diélectriques en microélectronique. Cependant, l'utilisation de films minces de silice anodique a été également envisagée, car ils ont l'avantage d'être formés à basse température [110, 111, 117]. Indépendamment de la méthode de synthèse, la stabilité mécanique des films de silice doit être assurée pour éviter leur fracture ou leur délamination, qui auraient des effets préjudiciables pour les performances des dispositifs. La tendance continue à la miniaturisation et la perspective de dispositifs électroniques flexibles compliquent la préservation de l'intégrité mécanique des films minces [202]. Le contrôle des niveaux de contrainte interne est également une piste d'amélioration des performances des dispositifs miniaturisés [203].

Les sources de contraintes internes dans les films minces sont soit intrinsèques, soit extrinsèques. Les sources intrinsèques sont liées à la croissance du film et à l'évolution de sa microstructure. Les contraintes associées sont généralement irréversibles, excepté pour les traitements à très haute température. Les sources extrinsèques de contraintes sont associées à des facteurs externes tels que la température ou le champ électrique. Les contraintes associées sont généralement réversibles. A titre d'exemple, la différence entre les coefficients d'expansion thermique du film et du substrat est une source majeure de contraintes dans les dispositifs électroniques soumis à des variations de température durant leur fabrication ou leur fonctionnement [204, 205]. La contribution électrostrictive (cfr. 1.1.4) est généralement considérée comme une source de contrainte secondaire; mais elle pourrait devenir critique avec l'augmentation du champ électrique qui accompagne la réduction des dimensions sans réduction proportionnelle du voltage [203].

3.1.2 Spécificités expérimentales

Trois types d'échantillons sont utilisés dans cette étude. Le premier type d'échantillons est la poutre de flexion standard présentée à la section 2.2. Il sert pour la mesure de l'électrostriction pendant la croissance de silice anodique.

Les deux autres types d'échantillons servent à mesurer l'électrostriction "pure" dans la silice anodique et thermique. Cela nécessite le blocage de la croissance anodique. En effet, la croissance modifierait la nature de la couche de silice thermique et le courant ionique associé pourrait perturber la réaction électrostrictive. Les surfaces d'échantillons standard sont donc spécialement modifiées. Celles-ci sont recouvertes d'un multicouche faite d'un film de 20 nm de silice, d'un film de 5 nm de titane et d'un film de 10 nm de platine. Les deux films de métal ont été successivement déposés par évaporation sur le film de silice. Le platine est sélectionné pour éviter la croissance d'oxyde à l'anode tandis que la couche de titane assure une bonne adhésion entre le platine et la silice.

La différence entre ces deux échantillons réside dans la méthode de croissance des 20 nm du film de silice : l'un est formé thermiquement à 950° en conditions sèches et l'autre est formé anodiquement pendant 4870 secondes d'oxydation cyclique dans de l'acide acétique 10% (cfr. figure 3.5). Pour ces échantillons de silice recouverts de platine, aucune électrode de référence n'a été utilisée et la contre électrode est une feuille de Ti. En l'absence d'une électrode de référence, la différence de potentiel dans la silice peut différer du potentiel de cellule appliqué à cause des chutes de potentiel dans l'électrolyte et à la contre électrode. L'évaluation précise du champ électrique dans l'oxyde requiert donc d'évaluer ces contributions. La chute de potentiel dans l'électrolyte est calculée à partir de sa résistivité, de la distance entre les électrodes et du courant mesuré. Le potentiel de la contre électrode est négligé car sa valeur est normalement faible pour une contre électrode de Ti [34].

Le champ électrique dans les films de silice est modifié grâce au cyclage linéaire du voltage de cellule entre 0 et 16 V à 0.05 V/s. Cette procédure expérimentale induit une polarisation cyclique des films de silice recouverts de Pt, dont l'effet mécanique est présenté dans la section 3.2, et une oxydation cyclique de l'anode de silicium, dont l'effet mécanique est présenté dans la section 3.3.

Rappelons que pour calculer l'évolution du champ, nous supposons que la chute de potentiel dans la silice est égale à la différence de potentiel appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (cfr. équation 1.11).

3.2 Electrostriction dans SiO_2 anodique et thermique

Le film de métal déposé sur les anodes modifiées sert à empêcher toute nouvelle croissance d'oxyde durant le cyclage du potentiel de cellule en supprimant le courant ionique. L'absence de croissance ne peut pas être définitivement confirmée par ellipsométrie car il existe une incertitude sur l'épaisseur et les propriétés optiques des couches métalliques. Néanmoins, nous déduisons que la croissance de silice anodique est effectivement stoppée grâce à l'évolution de la densité de courant présentée dans la figure 3.1 car celle-ci ne montre pas d'hystérèse et ne varie pas de cycle en cycle. En effet, la croissance de silice anodique ou d'oxydes métalliques par migration ionique aurait pour effet de réduire le champ électrique pour des voltages identiques, ce qui entraînerait une diminution de la densité de courant de cycle en cycle.

En l'absence de croissance ionique, le courant dans la silice (cfr. figure 3.1) est donc de nature électronique. La densité de courant est plus faible pour l'anode faite avec de la silice thermique que pour l'anode faite avec de la silice anodique, en accord avec la littérature [110].

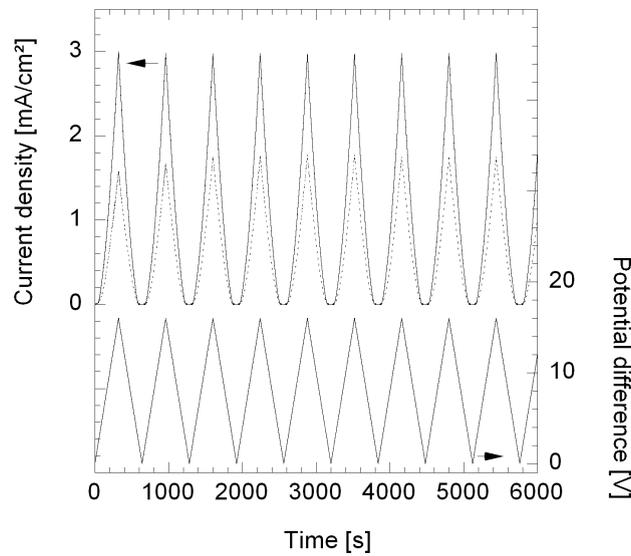


Figure 3.1: Densité de courant mesurée durant la polarisation cyclique de films de silice anodique (continu) et de silice thermique (discontinu) recouverts de platine.

La contrainte interne absolue des films de silice ne peut pas être calculée à cause des contraintes inconnues présentes dans les couches métalliques et qui contribuent à la courbure totale de l'échantillon. Nous allons nous limiter à la mesure d'un changement de contrainte. En faisant l'hypothèse que la contrainte dans les couches métalliques reste constante et que les changements de contrainte aux interfaces sont négligeables, le changement de courbure mesuré in-situ est proportionnel au changement de contrainte interne dans la couche de silice (cfr. équation 2.1).

La figure 3.2 montre les variations de contrainte interne se produisant pendant la polarisation cyclique de 20 nm de silices thermique et anodique. La variation de contrainte interne semble dépendre du potentiel de cellule mais aussi de l'histoire de l'échantillon. Pour la silice thermique, le changement de contrainte est initialement négatif (càd. la contrainte devient plus compressive) pendant l'augmentation du potentiel. Mais à partir d'un certain voltage, le changement devient positif et la contrainte bascule dans le domaine tensif jusqu'à la fin du cycle. Pour la silice anodique, le changement de contrainte induit par la polarisation commence par augmenter dans la direction tensive, ensuite il diminue légèrement dans la direction compressive, pour finalement augmenter dans la direction tensive jusqu'à la fin du cycle. Ces différences entre les comportements électrostrictifs des silices thermique et anodique sont probablement causées par les différences de composition et de densité.

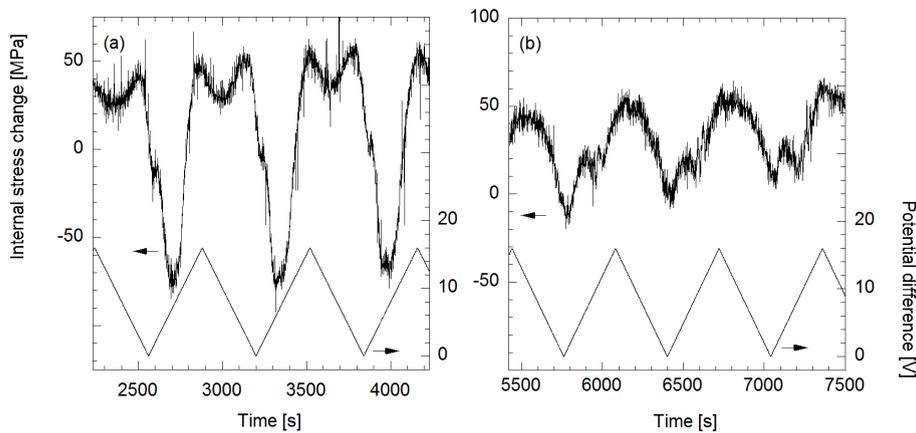


Figure 3.2: Evolutions des contraintes internes pendant la polarisation cyclique de films de silice recouverts de Pt. La contrainte de référence est définie pour un voltage appliqué nul. Pour la silice thermique (a), des variations positives et négatives de la contrainte sont observées. Pour la silice anodique (b), une contrainte relative tensive est générée.

Dans le but de relier nos données avec la théorie de l'électrostriction, la figure 3.3 montre l'évolution du changement de contrainte interne en fonction du carré du champ électrique imposé, pour la silice anodique et thermique.

En ce qui concerne la silice thermique, il convient de distinguer deux comportements : premièrement, durant l'augmentation initiale du champ, la diminution de contrainte dans la direction compressive est proportionnelle au carré du champ électrique et sa pente $d\sigma/dE^2$ est égale à $-820 \text{ MPa}/E^2$. Deuxièmement, pour des champs électriques plus élevés, l'augmentation de contrainte dans la direction tensile redevient linéaire après une phase de transition : entre 0.4 and $0.6 \text{ V}^2/\text{nm}^2$. Lors de ce régime linéaire à champ élevé, la pente $d\sigma/dE^2$ est égale à $100 \text{ MPa}/E^2$. En outre, le changement de contrainte le plus élevé est mesuré à $0.6 \text{ V}^2/\text{nm}^2$ et est de 50 MPa .

En ce qui concerne la silice anodique, il existe également un régime linéaire ($\sigma \propto E^2$) à champ électrique élevé. Dans ce régime, la pente $d\sigma/dE^2$ est égale à $80 \text{ MPa}/E^2$ et le changement de contrainte maximal est aussi d'environ 50 MPa .

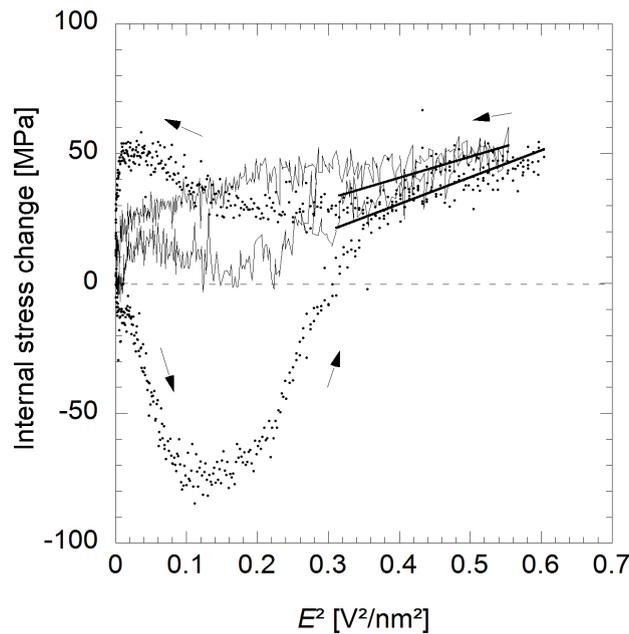


Figure 3.3: Changement de contrainte interne représenté par rapport au carré du champ électrique imposé à la silice thermique (points séparés) et anodique (points reliés). Les flèches indiquent l'évolution temporelle d'un champ électrique qui augmente puis qui diminue.

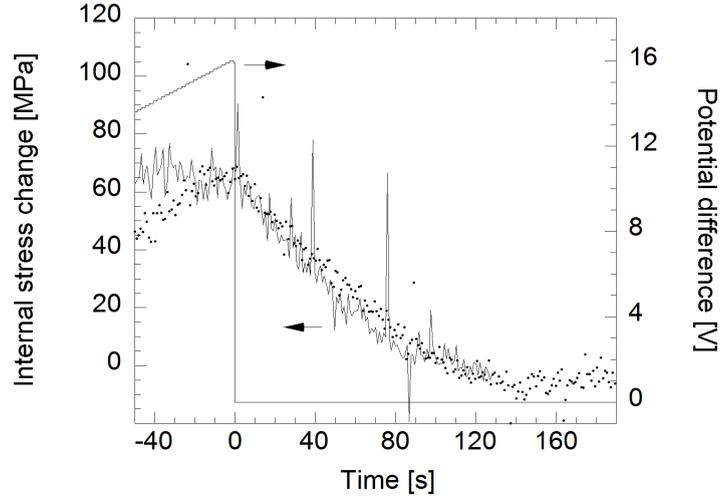


Figure 3.4: Changement de contrainte à la fin de la polarisation pour la silice thermique (points séparés) et anodique (points reliés). Le temps est défini égal à zéro à la coupure du voltage et la contrainte de référence est l'état stable final. La contribution positive de l'électrostriction prend environ 120 secondes pour se dissiper.

Dans la figure 3.4, la relaxation de la contrainte électrostrictive a été étudiée en mesurant l'évolution de la contrainte interne quand la cellule est laissée en condition de circuit ouvert suite à la coupure du voltage à 16 V (càd. son maximum). La relaxation électrostrictive subséquente entraîne une diminution de la contrainte. Pour les films de silice anodique et thermique, la contrainte interne atteint une valeur constante après environs 120 secondes.

3.3 Electrostriction durant l'anodisation de Si

La figure 3.5 montre l'évolution de l'épaisseur et de la densité de courant lors du cyclage linéaire du potentiel de l'anode de silicium. Après une croissance initiale rapide durant le premier cycle, l'oxyde continue de s'épaissir à une vitesse plus faible pendant les cycles suivants. Durant ce second régime de croissance, la comparaison entre la vitesse de formation de l'oxyde et la densité de courant indique une efficacité anodique d'environ 10%. Cette croissance continue a déjà été rapportée par Lewerenz et l'efficacité anodique estimée est en accord avec la littérature [57, 83].

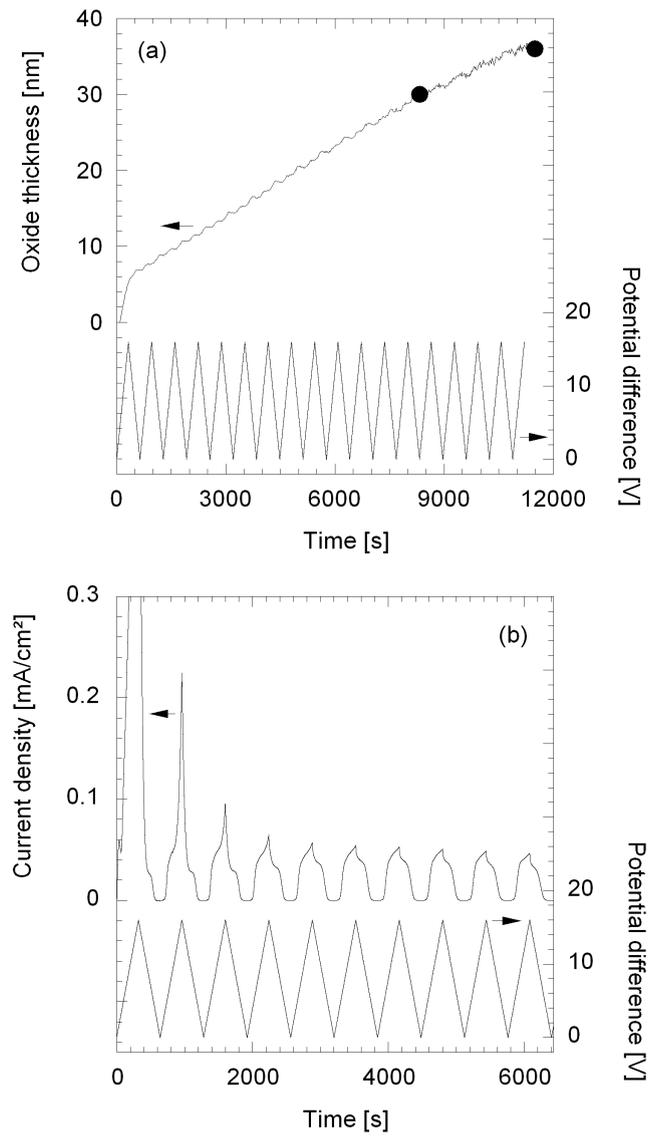


Figure 3.5: (a) Evolution de l'épaisseur de silice anodique durant une expérience d'anodisation cyclique. Les points noirs indiquent les épaisseurs mesurées ex-situ à partir d'image SEM en coupe. (b) Evolution de la densité de courant pendant l'anodisation cyclique.

Etant donnée l'augmentation de l'épaisseur à chaque cycle, le champ électrique dans l'oxyde diminue de cycle en cycle (cfr. équation 1.11).

L'évolution temporelle du champ électrique et de la contrainte interne dans la silice sont représentés dans la figure 3.6. Dans cette figure, les maxima locaux de la contrainte interne coïncident avec les maxima locaux du champ électrique. En outre, l'amplitude de la variation cyclique de la contrainte interne est proportionnelle à l'amplitude de la variation cyclique du champ électrique. Ces corrélations entre champ électrique et contrainte interne montrent que le champ électrique provoque l'ajout d'une contribution tensile (càd. positive) à la contrainte interne initialement compressive (càd. négative). Durant les 5 premiers cycles, la contrainte tensile générée par le champ électrique peut même être suffisamment grande pour observer une contrainte totale tensile dans le film de silice anodique.

L'évolution de la contrainte interne pour un champ électrique nul est représentée par la ligne en pointillé dans la figure 3.6. Cette évolution correspond manifestement à une modification de la contrainte de croissance au fur et à mesure de cette même croissance. Dans notre situation, la contrainte de croissance est toujours compressive et sa valeur absolue diminue jusqu'à ce que l'épaisseur atteigne 14.5 nm (fin du 5^{ème} cycle). Ensuite, pour tous les cycles suivants, la valeur de la contrainte de croissance augmente légèrement dans la direction compressive et est de -230 ± 25 MPa. L'évolution de la contrainte interne à champ électrique nul a deux origines potentielles. Premièrement, l'oxyde nouvellement formé peut avoir une contrainte interne différente et modifier ainsi la contrainte interne moyenne. Deuxièmement, la contrainte interne de l'oxyde déjà formé peut se modifier en cours de croissance : cela correspondrait à une relaxation de contrainte.

Dans la figure 3.7, le changement de contrainte est représenté en fonction du carré du champ électrique pour un cycle représentatif (le sixième cycle). A faible champ ($E^2 < 0.26$ V²/nm²), l'hystérèse pourrait être due à une asymétrie dans les mécanismes diélectrostrictifs. Il suffirait que la déformation/rotation des dipôles de l'oxyde soit plus ou moins aisée dans un sens ou dans l'autre pour obtenir cette absence d'équivalence entre augmentation et diminution du champ.

Au delà de 0.26 ± 0.05 V²/nm², la contrainte interne varie linéairement par rapport au carré du champ électrique. Dans ce régime linéaire, le changement de contrainte par rapport à la contrainte originelle à champ zéro peut être positif ou négatif. Le signe de ce changement de contrainte relative dépend de l'amplitude du champ et du moment dans le cycle (càd. si E augmente ou diminue). En particulier, la transition entre un incrément de contrainte positif et un incrément de contrainte négatif se produit à 0.26 ± 0.05 V²/nm² pendant la diminution du champ électrique.

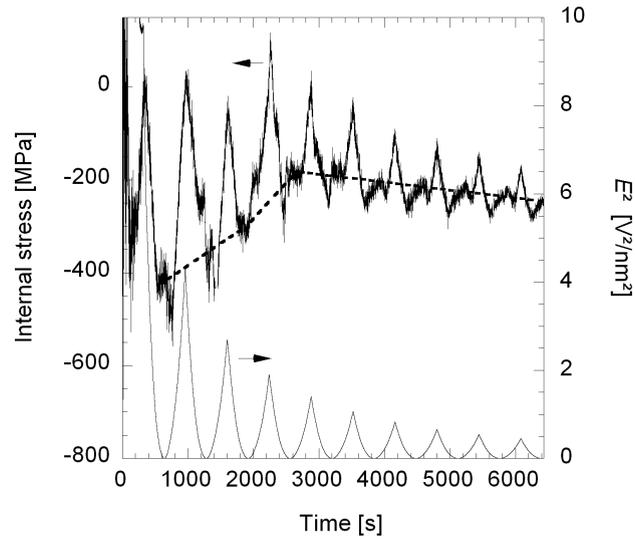


Figure 3.6: Evolution in-situ de la contrainte interne et du champ électrique dans le film de silice formé par l'oxydation cyclique du silicium. La ligne en pointillé montre l'évolution de la contrainte interne à champ électrique nul.

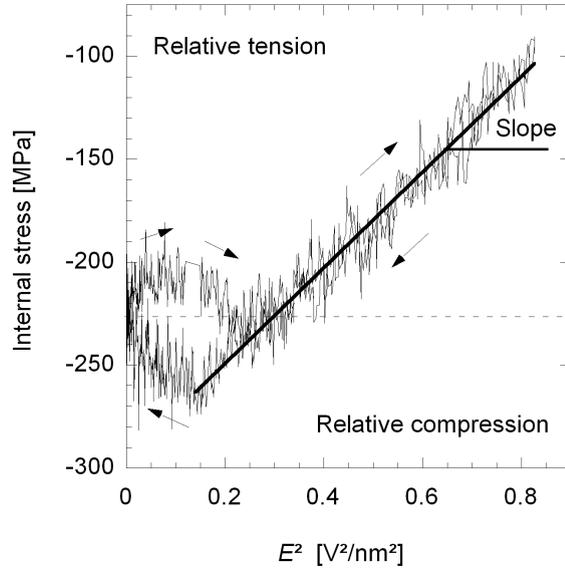


Figure 3.7: Corrélation entre la contrainte interne et le champ électrique pour le sixième cycle de potentiel. Les flèches indiquent l'évolution temporelle d'un champ électrique qui augmente puis diminue.

La pente caractérisant le rapport linéaire entre la contrainte et le champ ($d\sigma/dE^2$) varie de cycle en cycle. La figure 3.8 montre la variation de cette pente en fonction de l'épaisseur d'oxyde. L'augmentation de la pente indique que la sensibilité de la contrainte à la valeur du champ E est renforcée par l'épaississement du film de silice anodique. Si la région d'hystérèse est négligée, la contrainte interne dans le film de silice σ peut être approximée par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 + 12.75 h_{ox} (E^2 - 0.26) \quad (3.1)$$

où σ_0 est la contrainte mécanique à champ électrique nul en MPa, h_{ox} est l'épaisseur du film en nm et E est le champ électrique en V/nm. Cette relation empirique est valable quand le carré du champ électrique est plus grand que $0.26 \text{ V}^2/\text{nm}^2$.

Finalement, l'équation 3.1 exprime une dépendance entre la contrainte électrostrictive et l'épaisseur du film. Cette dépendance est en accord avec la variation de la contrainte à champ nul : ces deux résultats indiquent une modification de la structure de la silice anodique avec l'épaisseur [83, 117]. Une telle évolution des propriétés peut être attribuée à une diminution de la quantité relative de groupes hydroxyles incorporés dans l'oxyde de plus forte épaisseur.

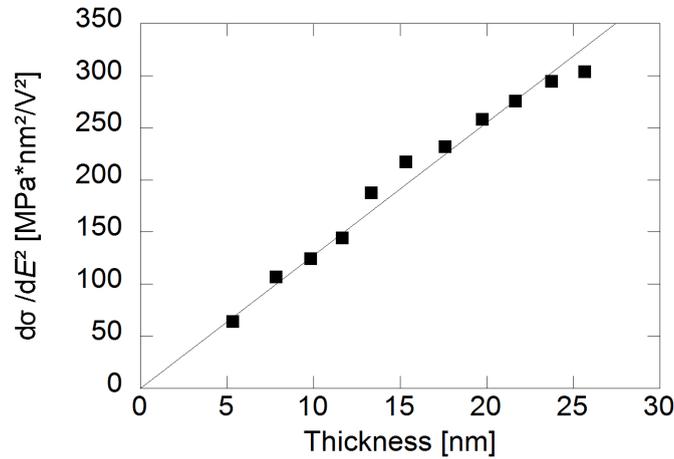


Figure 3.8: Evolution de la pente caractéristique de la relation entre la contrainte et le carré du champ électrique dans le régime linéaire. La régression linéaire appliquée à ces données donne l'équation 3.1.

Comme dans la section précédente, nous avons étudié le temps de stabilisation de la contrainte interne quand le champ électrique change instantanément. La figure 3.9 montre le résultat de la coupure de l'anodisation et du passage de la cellule en circuit ouvert. Trois observations sont réalisées. Premièrement, la valeur de contrainte d'équilibre est atteinte après environ 60 secondes : ce qui est significativement plus long que le temps de relaxation de la contrainte électrostrictive observé dans les oxydes anodiques de titane, de zirconium ou d'aluminium [34, 42]. Il n'est pas possible d'expliquer cette lenteur par un effet de relaxation additionnel de la contrainte de croissance car, cette dernière étant compressive, elle ne peut que se relaxer dans la direction tensile (càd. en augmentant la contrainte totale). La lenteur est donc liée à la dépoliarisation de l'oxyde et pourrait provenir d'une inertie dans la réorganisation des dipôles associée à la dissipation de l'effet diélectrostrictif. Deuxièmement, la relaxation de la contrainte tensile associée au chargement électrique de l'oxyde est totale : en comptant l'erreur expérimentale, le niveau de contrainte initial est retrouvé après la relaxation. Troisièmement, il y a relaxation de 100 MPa quand la contrainte électrostrictive associée à l'application de 16 V sur un oxyde de 17 nm devrait être de 130 MPa (cfr. équation 3.1). Ici, cette différence de 30 MPa pourrait provenir d'une relaxation tensile additionnelle de la contrainte de croissance compressive après l'arrêt de l'anodisation.

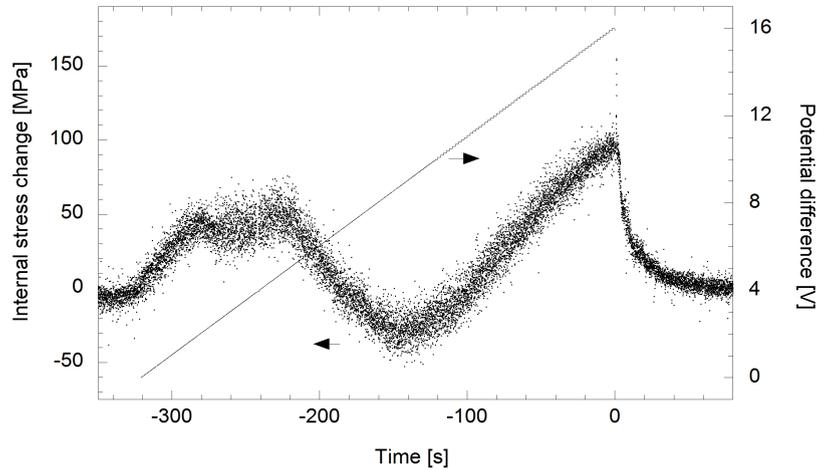


Figure 3.9: Changement de la contrainte interne relative pendant l'augmentation du potentiel et après sa coupure. Le temps est défini égal à zéro à la coupure et la contrainte de référence est l'état stable final. L'épaisseur à 16 V est égale à 17 nm.

Enfin, l'absence d'un changement de courbure abrupt pourrait expliquer pourquoi Decker, Cattarin et leurs collègues n'ont pas identifié la contrainte électrostrictive tensile durant leurs mesures de la dissolution en circuit ouvert qui suit la croissance de silice anodique dans un électrolyte fluoré [55] : l'évolution de courbure provoquée par la relaxation électrostrictive tensile a probablement été dissimulée par sa superposition avec l'effet de la dissolution de l'oxyde sur cette même courbure.

3.4 Discussion générale

Dans cette section, nous discutons le signe et l'évolution de la contrainte induite par le champ électrique dans la silice anodique et thermique.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il est pertinent d'évaluer l'influence des couches métalliques en comparant le comportement électrostrictif de la silice en croissance avec le comportement de la silice recouverte de platine (càd. sans croissance). La comparaison entre les figures 3.2 et 3.6 montre que l'amplitude de la contrainte électrostrictive est plus importante dans la silice en croissance, et que l'hystérèse est plus prononcée pour la silice anodique recouverte de platine. Par exemple, pour un champ électrique dont le carré est égal à $0.55 \text{ V}^2/\text{nm}^2$, la variation de contrainte interne est égale à 50 et 70 MPa dans les films de silice de 20 nm d'épaisseur avec et sans couche de Pt, respectivement (cfr. équation 3.1 et figure 3.3). L'hystérèse plus importante de la silice couverte par le platine pourrait être directement liée à l'existence d'un plus long temps de relaxation électrostrictif dans cette même couche d'oxyde (cfr. figures 3.4 et 3.9).

Les différences mentionnées peuvent être causées par : des effets mécaniques inconnus à l'interface métal-oxyde, l'absence de transport ionique, le changement des contraintes de surface, un impact du champ sur les contraintes dans les couches métalliques, ou une modification de la silice par l'étape de dépôt du métal. Il est manifeste que la présence d'une couche métallique affecte la réponse mécanique causée par l'application d'un champ électrique. Cependant, même si l'origine de ces modifications n'est pas établie, il est possible de conclure que la couche de platine ne modifie pas le sens fondamental (ici tensif) de la contrainte électrostrictive.

3.4.1 Comparaison entre silice thermique et anodique

La figure 3.3 permet de comparer la réponse électrostrictive des films de silice thermique et anodique. La contrainte électrostrictive d'un film de 20 nm de silice thermique présente une plus grande hystérèse et sa valeur initialement négative devient positive quand le champ augmente. Dans un film de 20 nm de silice anodique, la contrainte électrostrictive est toujours tensile et l'hystérèse est donc moins importante. La différence principale entre la silice thermique et la silice anodique est donc le sens de la contrainte électrostrictive à faible champ. En particulier, la transition compressif-tensif observée dans la silice thermique sera analysée dans la sous-section 3.4.3.

Ces différences de comportement proviennent soit d'une différence de rugosité de la surface de la silice, soit de différences entre les propriétés des deux matériaux en termes de densité, de composition et de constante diélectrique (cfr. section 1.3). Cependant, ces deux types de silice sont relativement proches et la forte différence entre leurs comportements électrostrictifs est une illustration particulièrement puissante de la sensibilité de ce phénomène électrostrictif.

3.4.2 Comparaison avec la théorie

Dans les trois types de silice étudiés (silice anodique en croissance, silice anodique de 20 nm et silice thermique de 20 nm), plusieurs régimes présentent une réponse électrostrictive où l'évolution de la contrainte en fonction du champ électrique est quadratique. La dépendance quadratique observée est en accord avec l'expression théorique de la contrainte électrostrictive biaxiale dans un film mince donnée par l'équation 1.30. Dans cette équation, le terme qui caractérise le lien entre la contrainte et le champ dépend de la constante diélectrique du solide non-déformé $\bar{\epsilon}$ et des paramètres diélectrostrictifs α_1 et α_2 .

Si α_1 et α_2 sont estimés selon les prédictions théoriques de Shkel et Klingenberg pour un solide amorphe, l'équation 1.30 est égale à $\sigma = -5.9 E^2$ et $\sigma = -3.8 E^2$ pour, respectivement, la silice thermique et anodique [72, 206]. Le signe négatif de ces deux expressions est en désaccord avec l'évolution tensile observée dans la silice thermique et anodique. En outre, la valeur prédite est deux ordres de grandeur plus petite que l'évolution électrostrictive compressive observée au début du cycle de polarisation de la silice thermique. L'estimation de α_1 et α_2 à partir des prédictions de Shkel et Klingenberg n'est donc pas adaptée pour estimer l'électrostriction dans la silice thermique et anodique.

3.4.3 Electrostriction dans la silice thermique

Pour un faible champ électrique ($< 0.1 \text{ V}^2/\text{nm}^2$ sur la figure 3.3), l'évolution linéaire de la contrainte dans la direction compressive est un ordre de grandeur plus élevé que la contrainte de Maxwell (cfr. équation 1.31) attendue dans un film mince fait d'un matériau ayant une constante diélectrique ($\bar{\epsilon}$) égale à 3.9 [147]. A titre de comparaison, la contrainte observée durant la polarisation de l'oxyde de titane anodique est aussi sous-estimée par la contrainte de Maxwell [53]. Pour un champ électrique plus élevé ($> 0.4 \text{ V}^2/\text{nm}^2$), la variation quadratique de la contrainte avec le champ électrique est tensile.

Ces deux observations montrent que la composante compressive de la contrainte de Maxwell n'est jamais suffisante pour expliquer le comportement électrostrictif dans la silice thermique. En conséquence, il est pertinent de supposer que la contribution additionnelle à la contrainte électrostrictive provient de l'influence du champ électrique sur l'orientation et/ou la déformation des dipôles du diélectrique : l'effet diélectrostrictif. Dans notre situation, cette contribution devrait être initialement compressive avant de devenir tensile.

Ce résultat diffère significativement des exemples de la littérature où sont reportées des évolutions monotones (tensives ou compressives) de la contrainte en fonction du champ [53, 72, 76]. Ce résultat contredit également l'expression de la contrainte donnée par l'équation 1.30, qui prédit une contrainte exclusivement tensile ou exclusivement compressive pour un matériau donné.

Pour que la direction de l'évolution de la contrainte change dans cette équation, les coefficients diélectrostrictifs α_1 et α_2 doivent subir un changement significatif à un certain champ électrique. Le couple de coefficients initial ($< 0.1 \text{ V}^2/\text{nm}^2$) entraînerait l'évolution compressive de la contrainte électrostrictive, et le second couple de coefficients ($> 0.4 \text{ V}^2/\text{nm}^2$) entraînerait une évolution tensile de la contrainte électrostrictive après avoir atteint un champ électrique critique. Selon Shkel et Klingenberg, les propriétés du matériau α_1 et α_2 dépendent fortement des détails de la microstructure du diélectrique [75].

Nous formulons donc l'hypothèse que le changement réversible du comportement électrostrictif est provoqué par un changement réversible de l'organisation des dipôles à l'intérieur de la silice thermique. Le mécanisme physique à l'origine de cette transition réversible et son lien avec les propriétés de la silice ne sont pas élucidés.

3.5 Conclusion

Cette étude montre que le champ électrique présent dans les films minces de silice génère une contrainte tensile ou compressive. Cela permet de compléter le travail de Decker *et al.* qui n'ont pas détecté de contrainte électrostrictive durant la croissance de silice anodique [55]. Les principaux apports de cette étude sont les suivants.

- Dans les films de silice formée par oxydation thermique sèche, le champ électrique génère une contrainte compressive ou tensile en fonction de l'amplitude du champ électrique. En dessous de $0.1 \text{ V}^2/\text{nm}^2$ l'électrostriction est compressive et est égale à $-820 \text{ MPa}/E^2$. Au-dessus de $0.4 \text{ V}^2/\text{nm}^2$, l'électrostriction est tensile et est égale à $100 \text{ MPa}/E^2$. Ce changement de sens est hypothétiquement attribué à un changement de l'organisation des dipôles à l'intérieur de la silice.
- La contrainte tensile ne disparaît pas instantanément avec la disparition du champ électrique. La présence d'une couche de métal ralentit cette relaxation de la contrainte électrostrictive.
- Dans la silice anodique en croissance, la contrainte électrostrictive est principalement tensile. Au-dessus de $0.26 \text{ V}^2/\text{nm}^2$, elle est proportionnelle au carré du champ électrique et dépend de l'épaisseur : $\sigma(\text{MPa}) = \sigma_0 + 12.75 h_{ox} (E^2 - 0.26)$. L'influence de l'épaisseur est attribuée à une modification de la composition de la silice anodique durant la croissance.
- La contrainte de croissance permanente dans la silice anodique est compressive, diminue pendant la croissance des 12 premiers nanomètres, et se stabilise ensuite à $-230 \pm 25 \text{ MPa}$.

Chapitre 4

Oscillations amorties

Ce chapitre est dédié à la compréhension de la nature du mécanisme qui est à l'origine des oscillations électrochimiques. Un nombre significatif des modèles présentés dans le chapitre 1 considèrent que les oscillations sont liées à une transformation morphologique de l'oxyde, provoquée par la contrainte. Ces hypothèses sont principalement basées sur des mesures montrant que les oscillations possèdent une composante mécanique (cfr. figures 1.44, 1.45 et 1.48). Nous allons réfuter ces hypothèses centrales.

Pour ce faire, nous reproduisons certaines des mesures révélant la composante mécanique des oscillations, plus particulièrement l'expérience de Lehmann sur les oscillations amorties. Notre avantage est de disposer d'un outil de caractérisation in-situ plus complet et plus performant. La morphologie des films d'oxyde anodique formés en régime oscillatoire est également caractérisée.

Nos observations nous amènent à la conclusion qu'il n'y a pas de transformation morphologique associée aux oscillations, que celles-ci ne sont pas provoquées par la contrainte, et que l'oscillation mécanique provient d'un effet électrostrictif. C'est la dépolarisation périodique de la silice anodique qui est à l'origine de l'oscillation et qui entraîne une transition mécanique.

Sommaire

4.1	Caractérisation in-situ des aspects mécaniques et morphologiques des oscillations électrochimiques amorties	130
4.2	Caractérisation morphologique de la silice	135
4.2.1	TEM et AFM	135
4.2.2	Dissolution	139
4.3	Analyse des données expérimentales	142
4.3.1	Origine de l'oscillation mécanique	142
4.3.2	Nature de la transition	144
4.3.3	Hypothèses sur l'origine de la dépolarisation	146
4.4	Conclusion	149

4.1 Caractérisation in-situ des aspects mécaniques et morphologiques des oscillations électrochimiques amorties

La première étape de l'étude consiste à reproduire l'expérience de Volker Lehmann (càd. figure 1.48) en anodisant un échantillon de silicium standard (cfr. section 2.2) à 10 mA/cm^2 dans de l'acide acétique 10%. L'outil de mesure in-situ combinant le MOSS et le SE est utilisé pendant l'anodisation. Le régime oscillatoire amorti a été sélectionné, car il est plus simple à analyser que le régime oscillatoire durable. En effet, l'absence de dissolution de la silice par les fluorures enlève un degré de liberté au système que nous voulons comprendre. La figure 4.1 montre les oscillations amorties typiques de l'anodisation de silicium dans un électrolyte ne contenant pas de fluorures. Les signaux sont caractérisés par une série de transitions périodiques. Ces transitions sont caractérisées par une chute de potentiel relativement abrupte, une augmentation de la vitesse de croissance et une augmentation prononcée de la contrainte interne dans la direction compressive. L'amplitude et la vitesse des transitions diminue à chaque cycle, et celles-ci finissent par être complètement amorties après le quatrième cycle.

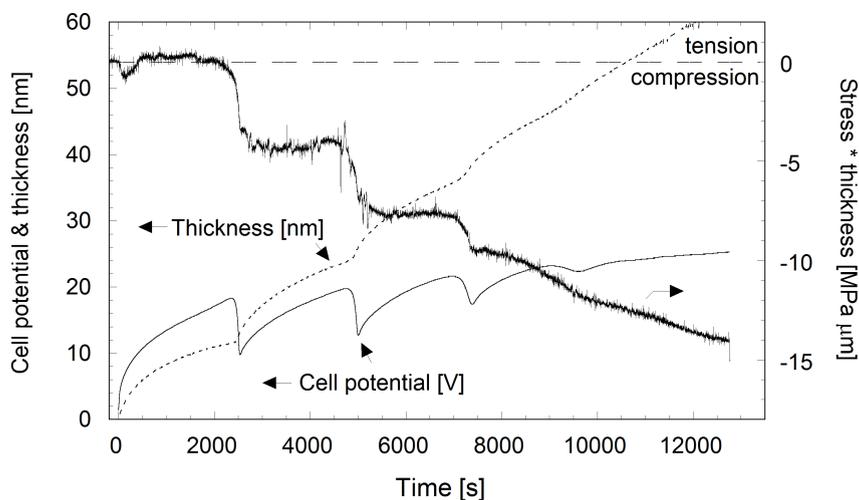


Figure 4.1: Evolution du potentiel de cellule, de l'épaisseur d'oxyde et du produit contrainte \times épaisseur durant l'anodisation de silicium à 0.10 mA/cm^2 dans de l'acide acétique 10%.

Au moment de la transition, les évolutions du voltage et de l'épaisseur ne sont pas parfaitement synchronisées. En effet, dans la figure 4.2, l'élargissement centré sur une transition montre que l'augmentation de la vitesse de croissance se produit plusieurs dizaines de secondes après le début de la chute de potentiel. Cela indique que l'augmentation de la vitesse de croissance peut être une conséquence de la chute de potentiel.

L'expérience de référence est complétée en faisant varier la densité de courant d'anodisation. La figure 4.3 montre l'évolution du potentiel de cellule et de l'épaisseur pour différentes densités de courant. La fréquence d'oscillation augmente avec la densité de courant, et chaque transition se produit après le passage d'une quantité de charge fixe : $250 \pm 13 \text{ mC/cm}^2$. Chaque cycle correspond également à une augmentation d'épaisseur de $11.8 \pm 0.1 \text{ nm}$. Entre les transitions, il y a une augmentation non-linéaire du potentiel et de l'épaisseur : elle est rapide au début de chaque cycle et ralentit progressivement jusqu'à la transition suivante. La mesure simultanée du potentiel et de l'épaisseur permet également d'analyser l'évolution du champ électrique supposé uniforme dans l'oxyde et défini tel que $E = V/h_{ox}$ avec V le potentiel de cellule que l'on suppose appliqué aux interfaces du film d'oxyde. La figure 4.4 montre l'évolution du potentiel de cellule (a) et du champ électrique (b) par rapport à l'épaisseur d'oxyde. Entre les transitions, les pentes relativement constantes de la figure 4.4(a) indiquent que le champ électrique est constant durant la croissance. Pendant les transitions, les chutes de potentiel (cfr. figure 4.2) provoquent une diminution relativement abrupte du champ.

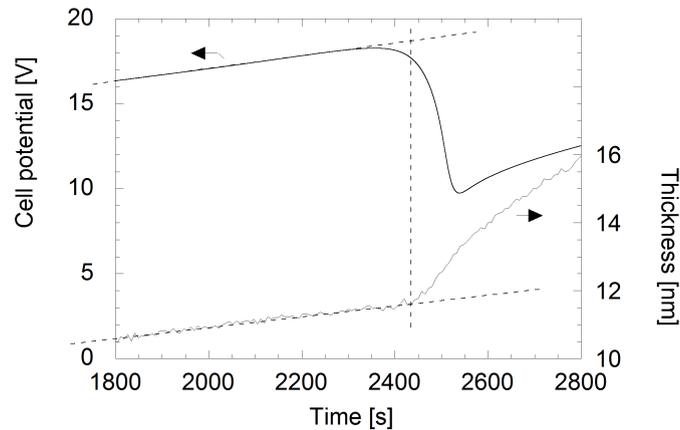


Figure 4.2: Elargissement des évolutions de potentiel et d'épaisseur de la figure 4.1 autour de la première transition. Les lignes discontinues révèlent un décalage temporel entre les débuts des transitions associées au potentiel et à l'épaisseur.

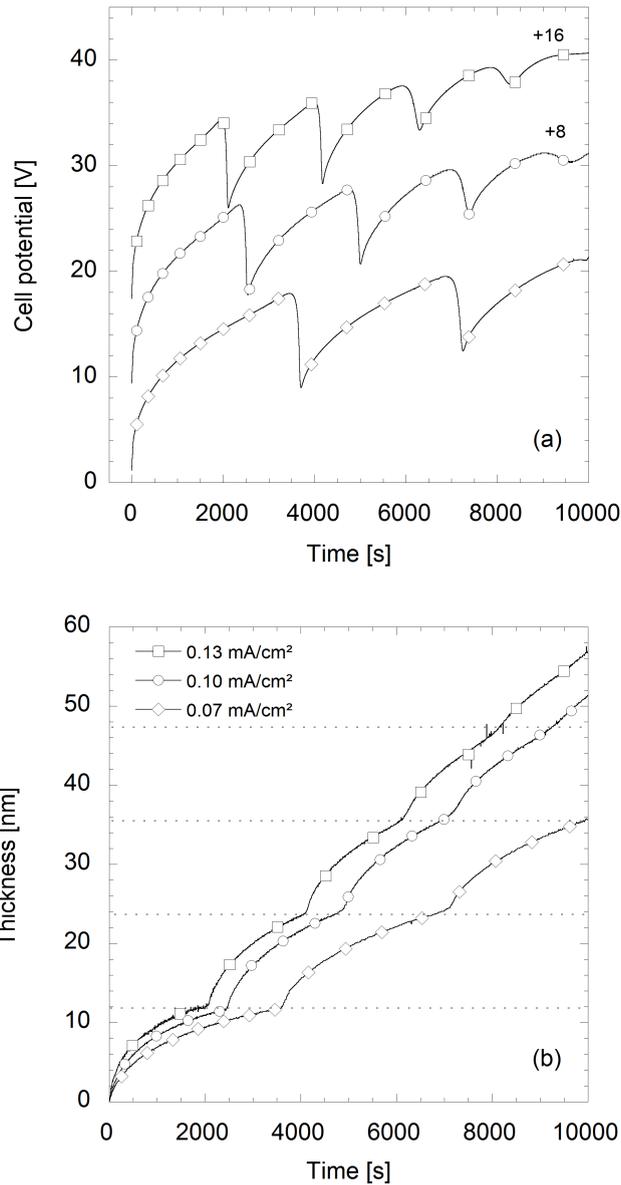


Figure 4.3: Evolution temporelle du potentiel de cellule (a) et de l'épaisseur (b) durant l'anodisation galvanostatique de silicium dans de l'acide acétique 10% pour 0.13 mA/cm^2 (carrés), 0.10 mA/cm^2 (cercles) et 0.07 mA/cm^2 (diamants). Pour des raisons de visibilité, les courbes de potentiel à 0.13 mA/cm^2 et 0.10 mA/cm^2 ont été décalées de 16 V et 8 V, respectivement.

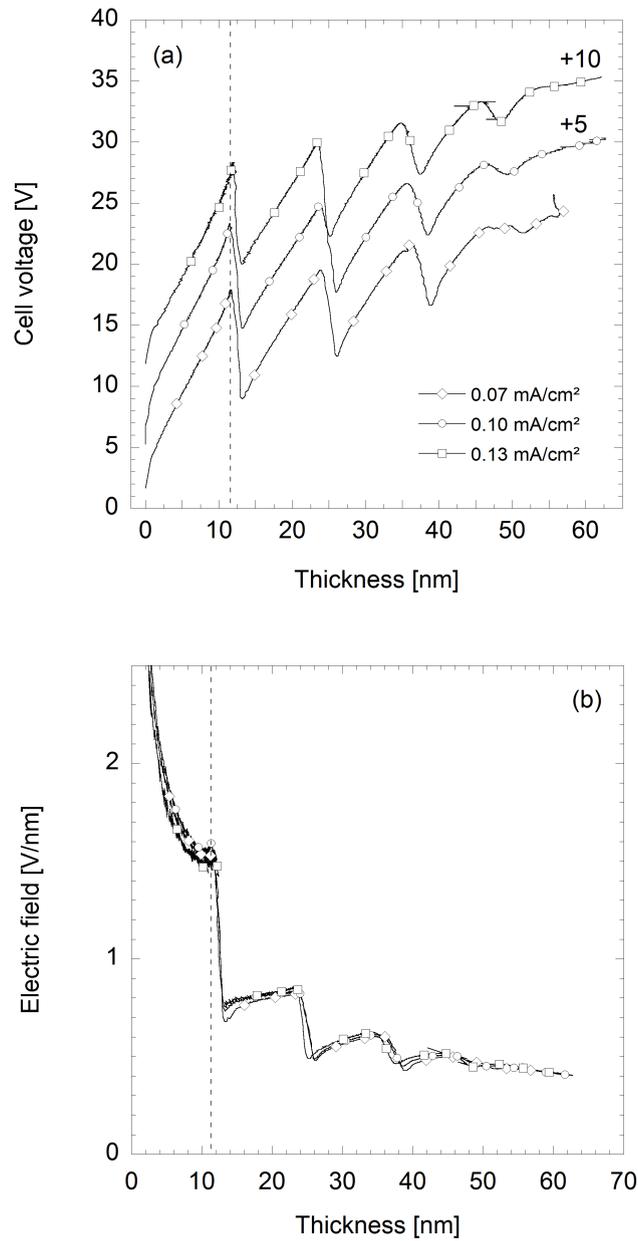


Figure 4.4: Evolutions du potentiel de cellule (a) et du champ électrique (b) par rapport à l'épaisseur de silice anodique formé à 0.13 mA/cm^2 (carrés), 0.10 mA/cm^2 (cercles) and 0.07 mA/cm^2 (diamants). La position de la ligne verticale discontinue est la même que dans la figure 4.2 et indique la première transition. Pour des raisons de visibilité, les courbes de potentiel à 0.13 mA/cm^2 et 0.10 mA/cm^2 ont été décalées de 10 V et 5 V, respectivement.

D'un point de vue mécanique, la figure 4.1 montre une augmentation systématique de la contrainte dans la direction compressive durant les transitions (càd. les chutes de voltage). Pour confirmer l'existence d'un changement de contrainte compressif au moment de la chute de voltage, une expérience supplémentaire est réalisée. Le courant d'anodisation est volontairement coupé avant que la chute de potentiel spontanée ait pu se produire. L'évolution de courbure qui résulte de cette chute de potentiel imposée est montrée dans la figure 4.5 et révèle un changement de contrainte dans la direction compressive, même si l'état de contrainte initial est tensif.

Le fait que le changement de contrainte associé aux chutes de voltages (spontanées ou imposées) soit toujours observé dans la direction compressive (càd. de compressif à plus compressif, ou de tensif à compressif) a déjà des conséquences importantes sur l'éventuelle origine mécanique des oscillations. En effet, cela permet d'exclure l'hypothèse postulant qu'une relaxation mécanique accompagne les transitions : une relaxation se contenterait de réduire la valeur absolue de la contrainte. En d'autres termes, les transitions ne peuvent pas être induites par la contrainte car elles sont elles-mêmes à l'origine d'un changement de contrainte interne.

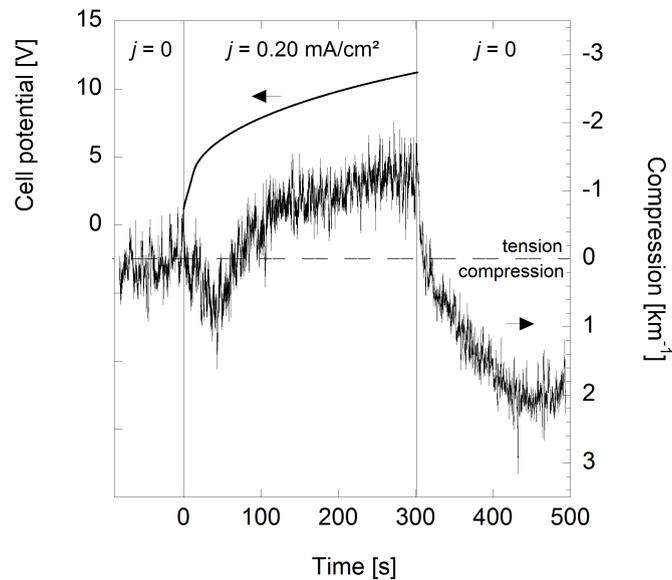


Figure 4.5: Evolution de la courbure quand le courant anodique de 0.20 mA/cm^2 est coupé avant la première transition, après 300 secondes. Le changement de courbure est dans la direction compressive.

4.2 Caractérisation morphologique de la silice

Dans le but de faire avancer la compréhension de la nature des transitions, la morphologie de la silice anodique est étudiée, d'une part, ex-situ à partir d'échantillons préalablement anodisés, d'autre part, in-situ grâce au suivi de la courbure et de l'épaisseur pendant la dissolution de films de silice, préalablement formés en régime oscillatoire.

4.2.1 TEM et AFM

La caractérisation TEM est réalisée sur des films de silice formés en régime oscillatoire à 0.10 mA/cm^2 pendant 6800 secondes et 12800 secondes. Ces deux durées correspondent à des films qui sont soit encore dans le régime oscillatoire proprement dit, soit dans le régime complètement amorti (cfr. figure 4.1).

La figure 4.6 montre les images TEM obtenues à partir de coupes des deux films de silice anodique. La géométrie de la découpe est présentée dans la section 2.5. Les épaisseurs des films sont de 32 et 64 nm pour les couches anodisées pendant 6800 et 12800 secondes, respectivement. Ces épaisseurs sont en accord avec la mesure d'épaisseur ellipsométrique de la figure 4.1.

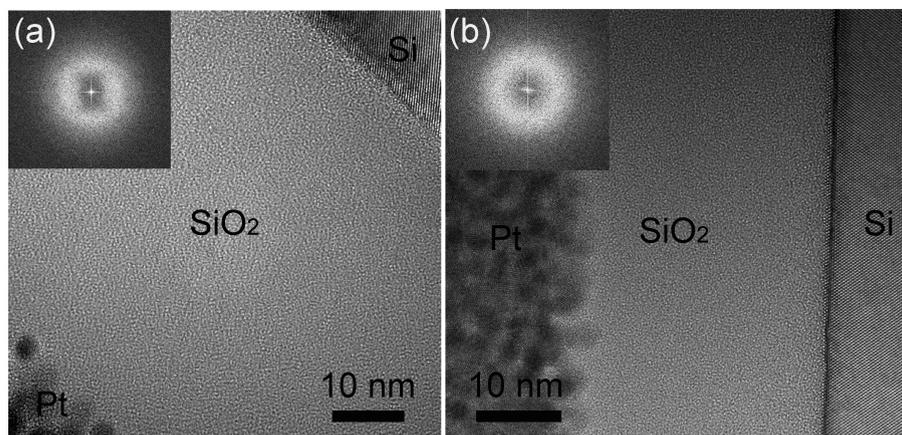


Figure 4.6: Images HRTEM en coupe de films de silice anodisés à 0.10 mA/cm^2 pendant 12800 secondes (a) et 6800 secondes (b). Le substrat de silicium et la couche de Pt protectrice sont visibles sur ces images. Le caractère entièrement amorphe de la silice est confirmé par la présence des anneaux sur les encarts correspondant aux transformées de Fourier réalisées sur le secteur de silice.

Les deux images de la figure 4.6 montrent une couche de silice homogène recouvrant un substrat de silicium cristallin. Les analyses par transformée de Fourier sont insérées dans l'image et confirment que la silice anodique est complètement amorphe : on ne peut y voir que des anneaux diffus et pas les "spots" qui indiqueraient la présence d'une périodicité cristalline. En outre, on n'observe pas de pores ou de fissures dans la silice.

Cependant, la présence de petits vides ne peut pas être complètement exclue sur la base de ces seules micrographies. La technique HAADF-STEM est donc utilisée pour déterminer si de petits pores ou de petits trous sont effectivement présents dans le film de silice. Cette technique fournit une image de contraste appelée "masse-épaisseur", sensible à la masse et à la quantité de matière traversée par le faisceau d'électrons du TEM.

Les figures 4.7(a) et (c) sont de images HAADF-STEM obtenues sur les couches de silice de 32 et 64 nm d'épaisseur, respectivement. Des profils d'intensité correspondants sont acquis sur la largeur totale de l'image. Ces profils confirment que l'épaisseur (càd. la quantité de matière) de chaque couche est presque constante. Seule une légère diminution d'épaisseur est observée à proximité de la surface du film de silice et peut être attribuée à la gravure FIB durant la préparation des échantillons. En conséquence, ces résultats excluent la présence de fissures nanométriques ou de vides ayant des dimensions supérieures à 0.5-1 nm.

La composition des films est également analysée par STEM-EELS résolu spatialement. Les scans montrés dans les figures 4.7(b) et (d) indiquent que le SiO_2 est parfaitement stoechiométrique au travers de toute l'épaisseur pour les deux films.

Pour compléter la caractérisation morphologique des films, des mesures AFM sont réalisées ex-situ à différentes étapes de croissance de la silice. Dans la figure 4.8, la caractérisation de la surface montre une augmentation stable de la rugosité durant la croissance, ainsi que des diminutions relativement faibles après les transitions. Cela indique que la variation de rugosité provoquée par les transitions est suffisamment faible pour être expliquée par un phénomène lié à la croissance. Par exemple, la vitesse de croissance augmente drastiquement durant la transition (cfr. figure 4.3) et la diminution de rugosité correspondante pourrait être la conséquence du remplissage du fond des vallées de la surface par l'oxyde anodique nouvellement formé.

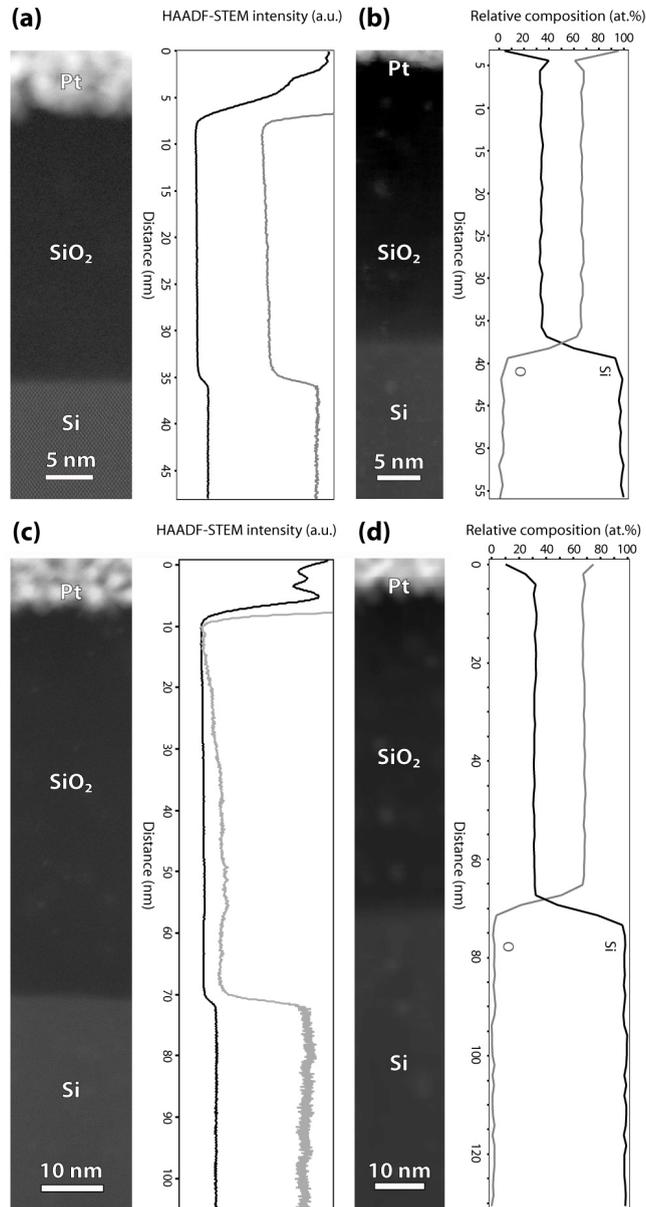


Figure 4.7: (a) Image HAADF-STEM de la couche de silice la plus fine : 6800 sec. d'anodisation, accompagnée d'un profil d'intensité HAADF (ligne grise : contraste amélioré). (b) Image HAADF-STEM de la même couche de silice, accompagnée de la composition relative en Si et en O obtenue grâce à un scan STEM-EELS sur la couche. (c) Image HAADF-STEM de la couche de silice la plus épaisse : 12800 sec. d'anodisation, accompagnée d'un profil d'intensité HAADF. (d) Image HAADF-STEM de la même couche de silice, accompagnée de la composition relative en Si et en O obtenue par STEM-EELS.

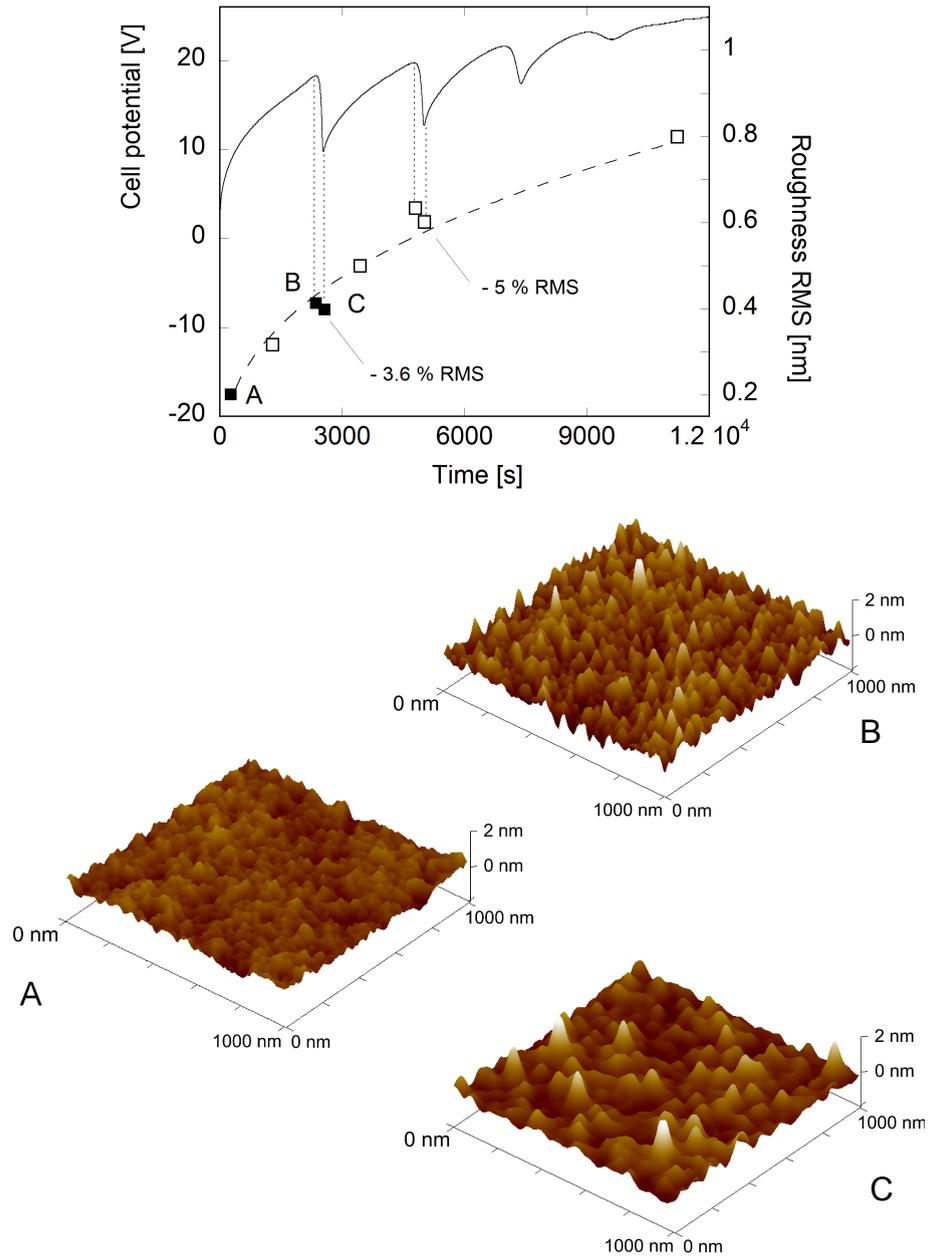


Figure 4.8: Evolution simultanée du potentiel (ligne continue) et de la rugosité de surface (carrés et ligne discontinue) mesurée ex-situ à différentes étapes de croissance des films de silice. Les trois images de topographie AFM montrent la surface aux trois étapes de croissance indiquées par les lettres correspondantes.

Ces mesures supplémentaires de caractérisation ex-situ nous permettent de conclure que le comportement oscillatoire, en plus de ne pas être provoqué par la contrainte, n'est pas non plus provoqué par une transition morphologique. En effet, nous sommes capables de réfuter les deux transitions morphologiques originellement proposées par Lehmann et qui servent de référence aux modèles considérant une transition morphologique comme étant à l'origine du phénomène oscillatoire.

La première est une augmentation de la rugosité censée représenter une ondulation de surface induite par la relaxation d'une contrainte interne ("rippling"). Lehmann a observé cette augmentation de rugosité à la transition par AFM ex-situ [57]. Cette observation est réfutée car nos propres mesures AFM, réalisées de manière plus systématique, ne montrent pas le "rippling" et relativisent le changement de rugosité se produisant au moment de la transition.

La seconde est une transformation de l'oxyde dense en un oxyde poreux au moment de la chute de potentiel (cfr. le diagramme de croissance de la figure 1.49). Ce type de transition est exclu par nos mesures TEM.

4.2.2 Dissolution

Un certain nombre d'études ont montré l'inhomogénéité de la silice anodique formée en régime oscillatoire [55, 57, 104, 160]. Cependant, les mesures TEM présentées dans la sous-section précédente ne montrent aucun signe d'inhomogénéité.

Afin d'éclaircir cette question, nous étudions l'homogénéité de la silice formée en régime oscillatoire. En pratique, les films de silice formés à 0.07, 0.10, 0.12 et 0.13 mA/cm² dans de l'acide acétique sont dissous dans une solution aqueuse contenant 0.05% d'acide fluorhydrique. La dissolution est suivie in-situ à l'aide du MOSS et du SE.

Les figures 4.9 et 4.10 montrent l'évolution temporelle de l'épaisseur d'oxyde anodique : la vitesse de dissolution n'est pas constante. L'épaisseur du film de silice semble constituée de zones dont les vitesses de dissolution alternent entre rapides et lentes. La différence entre les vitesses de dissolution est plus prononcée au début de la dissolution et finit par s'estomper.

Dans la figure 4.11, la diminution d'épaisseur est représentée par rapport à l'évolution simultanée de la courbure. Les épaisseurs auxquelles les vitesses de dissolution changent sont reproduites à partir de la figure 4.9. On remarque que ces épaisseurs de transition délimitent également des zones de la courbe épaisseur-courbure où la pente est constante localement. Selon ce principe, deux épaisseurs de transition supplémentaires sont ajoutées à 7 et 9 nm.

En accord avec l'équation de Stoney, chaque segment de courbe défini par une pente constante correspond à une épaisseur d'oxyde ayant une même contrainte interne (cfr. équation 2.1). La contrainte correspondant à chaque épaisseur est indiquée dans la figure 4.11 et un schéma représentant les différentes épaisseurs est dessiné. La contrainte de la couche supérieure d'oxyde n'est pas représentée car elle n'est pas constante : la contrainte des deux premiers nanomètres formés est d'environ -820 MPa tandis que la contrainte dans le fond de la couche supérieure est d'environ -240 MPa. Cela indique que l'oxyde formé au tout début de l'anodisation est caractérisé par de plus fortes contraintes permanentes que l'oxyde formé par la suite, en accord avec les observations réalisées dans le chapitre 3 (cfr. figure 3.6).

Dans le schéma du film de silice, les rectangles gris indiquent les zones ayant la vitesse de dissolution la plus élevée et la contrainte interne la plus faible. Le nombre de ces zones correspond au nombre de chutes de potentiel observées durant la croissance galvanostatique. Il existe donc bien une modification de l'oxyde associée au processus d'oscillation, quand bien même cette subtile modification n'est pas de nature morphologique (ex : introduction d'impuretés, variation de densité) et ne se perçoit pas au TEM.

Accessoirement, la densité moyenne des films de silice anodique est déduite de l'épaisseur, de la géométrie de l'anode, et de la masse de silicium mesurée par ICP dans la solution ayant dissous le film. La densité est égale à 2.09 ± 0.068 g/cm³, ce qui est pertinent pour la silice anodique (cfr. section 1.3).

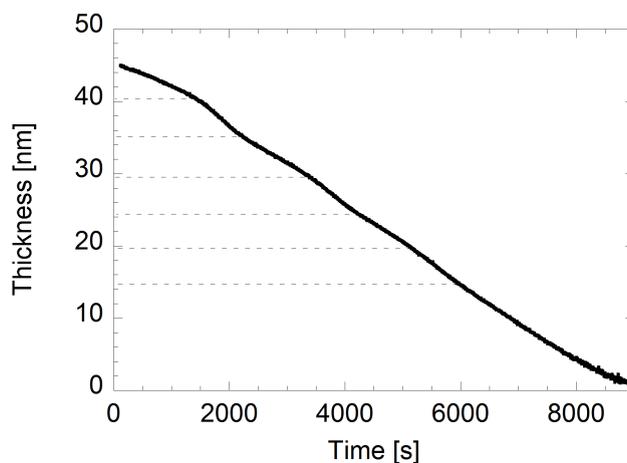


Figure 4.9: Diminution de l'épaisseur de silice formée à 0.12 mA/cm^2 durant sa dissolution dans 0.05% HF. Les lignes discontinues indiquent les changements de vitesse de dissolution.

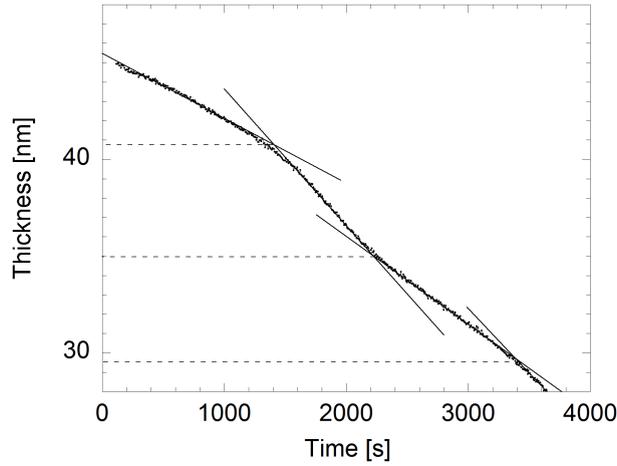


Figure 4.10: Elargissement du début de la figure 4.9. Les différences entre les vitesses de dissolution sont explicitées par les changements de pente des droites superposées aux mesures.

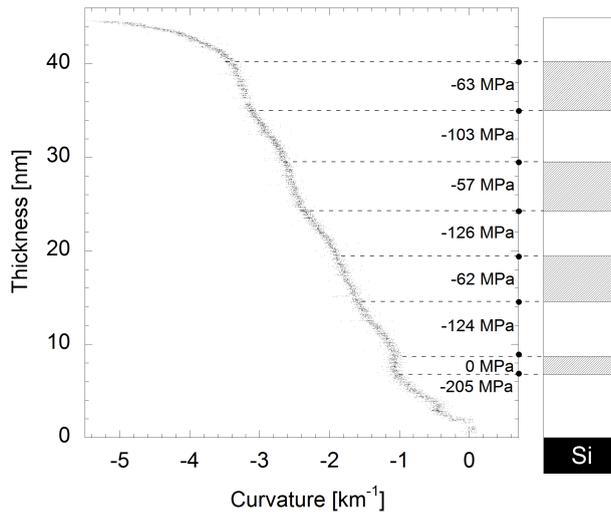


Figure 4.11: Evolution de l'épaisseur par rapport au changement de courbure pendant l'expérience de dissolution présentée dans la figure 4.9. La contrainte interne dans chaque épaisseur d'oxyde est proportionnelle à la pente locale de la courbe. Les lignes discontinues indiquent les changements de vitesse de dissolution ainsi que les changements de contrainte dans la silice. Le schéma à droite de la figure indique la position des différentes épaisseurs correspondant à une contrainte constante.

4.3 Analyse des données expérimentales

Les expériences présentées dans ce chapitre sont en désaccord fondamental avec les deux hypothèses principales de Lehmann concernant la nature des transitions qui sont à l'origine du comportement oscillatoire durant l'anodisation du silicium : les transitions ne sont pas provoquées par la contrainte et ne sont pas de nature morphologique.

Ces découvertes impliquent donc de reconsidérer la pertinence des modèles construits sur base de ces hypothèses (càd. les modèles de Lehmann, Parkhulik et Chazalviel de la section 1.4.5). En outre, il est nécessaire de proposer de nouvelles explications aux phénomènes qui étaient précédemment expliqués par les hypothèses que nous avons réfutées. Premièrement, nous devons déterminer quelle est la cause de l'augmentation systématique de la contrainte dans la direction compressive durant les transitions. Deuxièmement, nous devons déterminer la nature des transitions à l'origine des oscillations, sachant qu'elle n'est pas morphologique mais qu'elle est néanmoins susceptible de modifier ses propriétés.

4.3.1 Origine de l'oscillation mécanique

L'origine de l'aspect mécanique des oscillations sera élucidée en considérant les trois sources possibles d'une modification des contraintes internes, telles que présentées dans la sous-section 1.1.4. Premièrement, les contraintes de surface sont trop faibles pour entraîner la forte variation de contrainte observée dans la figure 4.1, et ne sont d'ailleurs pas supposées varier durant la transition car la composition des interfaces est constante. Deuxièmement, nous pouvons exclure la contribution de la contrainte de croissance. En effet, la figure 4.3 montre que l'épaisseur d'oxyde reste relativement constante durant la transition.

En conséquence, la seule source de variation de contrainte possible est l'électrostriction. Heureusement, nous avons déjà pu remarquer que les transitions sont caractérisées par une diminution relativement abrupte et significative du champ électrique E (cfr. figure 4.4). De plus, nous avons montré que l'évolution de la contrainte interne est le résultat (et non la cause) de la transition. En conséquence, il est attendu que la composante électrostrictive de la contrainte interne soit affectée par la diminution du champ à la transition (cfr. équation 1.30).

L'importance de la relation électrostrictive résumée par l'équation 1.30 est double : d'une part, nous avons montré dans le chapitre 3 que, pour la silice anodique, la composante électrostrictive de la contrainte est de signe tensif, contrairement à l'idée générale (mais néanmoins fausse) qu'une composante

électrostrictive est de signe compressif. Une diminution ou disparition du champ électrique entraîne donc une diminution de la composante électrostrictive tensile de la contrainte interne. En conséquence, la contrainte interne totale va augmenter (et non pas être relaxée) dans la direction compressive. Qualitativement, cette description est en accord total avec l'ensemble des observations de la composante mécanique des oscillations, présentées dans les figures 4.1, 1.44, 1.45 et 1.48. D'autre part, du point de vue quantitatif, l'équation d'électrostriction 1.30 indique que la variation de contrainte interne aux transitions doit évoluer de manière quadratique avec le champ électrique. La figure 4.12 montre que cette relation quadratique est vérifiée pour les deux premières transitions pour toutes les densités de courant testées. Pour une densité de courant fixe, la figure 4.12 révèle également une augmentation de la pente de la courbe σ - E^2 durant les transitions au cours de l'anodisation. Selon l'équation 1.30, cela indique un changement du comportement diélectrique de la silice anodique, probablement par un changement des paramètres diélectrostrictifs α_1 et α_2 ou de leur dépendance par rapport à ϵ . Ce dernier point reste, pour l'heure non résolu.

Nous avons donc démontré que l'aspect mécanique des oscillations est une conséquence de la chute de potentiel aux transitions, due à l'effet électrostrictif.

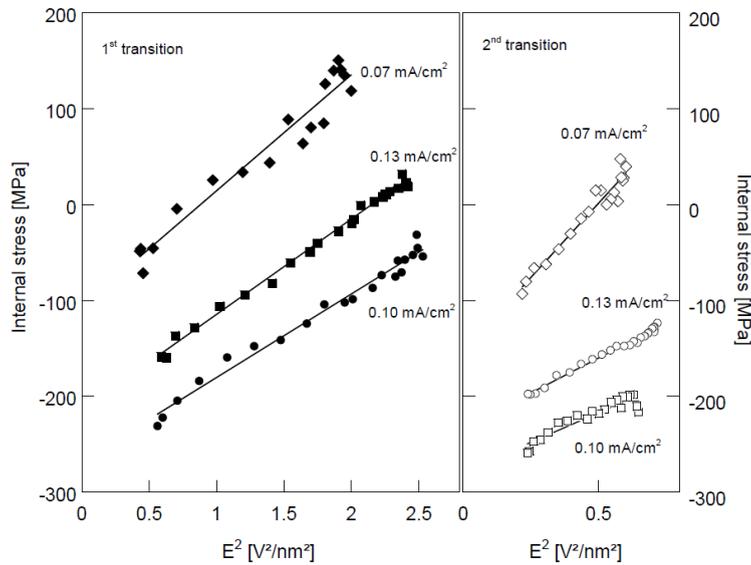


Figure 4.12: Corrélation entre l'amplitude de la contrainte interne et le carré du champ électrique durant la première et la seconde transition pour trois densités de courant. Pour les 3^{ème} et 4^{ème} transitions, le nombre réduit de points ne permet pas une régression linéaire fiable.

4.3.2 Nature de la transition

La seconde question à laquelle nous devons répondre est liée à la nature des transitions elles-mêmes. La piste que nous allons explorer s'inspire d'une étude récente qui suggère que les oscillations ont une origine électrique et non morphologique [169]. En effet, il semblerait que la diminution significative du champ électrique, causée par la chute de potentiel à une épaisseur relativement constante, indique une origine électrique.

Une expérience supplémentaire est réalisée pour évaluer cette possibilité. La figure 4.13 montre l'effet d'une dépolarisation imposée et temporaire de l'oxyde à un certain moment de la croissance anodique. Lors de cette expérience, le courant anodique ($j = 0.10 \text{ mA/cm}^2$) est coupé à environ 16 V (ou 11 nm), c.à.d. bien avant la première oscillation spontanée, et la diminution de voltage associée à la dépolarisation d'oxyde est mesurée. Ensuite, après un intervalle de temps bien défini, le courant anodique est réappliqué et les nouvelles évolutions du potentiel et de l'épaisseur sont mesurées.

Dans la figure 4.13, les deux situations possibles sont présentées et sont fonctions du temps qu'a duré la dépolarisation de l'oxyde. Pour une dépolarisation quasi-instantanée ($< 2 \text{ sec}$, carrés), l'effet de la coupure de courant est négligeable : le potentiel de cellule récupère rapidement sa valeur d'avant la coupure et la vitesse de croissance n'est pas affectée. Dans ce cas, l'épaisseur et le champ électrique à la première transition spontanée suivant la dépolarisation sont égaux à 12.7 nm et 1.6 V/nm, respectivement. Cependant, si la coupure de courant est plus longue ($> 5 \text{ sec}$, cercles sur ligne discontinue), la dépolarisation imposée déclenche le début d'une nouvelle oscillation, elle-même imposée. Dans cette deuxième situation, l'épaisseur et le champ électrique à la première transition spontanée suivant la dépolarisation sont égaux à 22.5 nm et 0.9 V/nm, respectivement.

Cette expérience a plusieurs implications majeures. Premièrement, le moment de la transition spontanée est indépendant de la valeur absolue de l'épaisseur ou de l'amplitude du champ électrique. En accord avec les observations de la figure 4.3, le moment de la transition semble plutôt associé à l'accumulation de la quantité de charges qui passe dans la cellule : environ 230 mC/cm² ou 12.7 nm par cycle pour la dépolarisation instantanée, et environ 180 mC/cm² ou 11 nm par cycle pour la plus longue. La quantité de charges passées à travers la cellule avant la transition spontanée diminue après une dépolarisation longue. Cet effet est probablement dû à la création d'une première transition artificielle à une épaisseur de 11 nm. L'origine de cet effet est attribuée à une dépolarisation artificielle insuffisante de l'oxyde : certaines charges resteraient

dans l'oxyde et fourniraient une avance pour atteindre le prochain niveau critique d'accumulation de charge. En conséquence, cette situation artificielle ne doit pas être comparée avec les oscillations standard spontanées.

Deuxièmement, la dépoliarisation du film d'oxyde par coupure du courant permet de reproduire fidèlement les caractéristiques distinctives des transitions en termes d'évolution de voltage et d'épaisseur. Nous attribuons donc l'origine des transitions à une dissipation soudaine des charges accumulées. Cette explication est proche de celle du groupe de Föll (cfr. sous-section 1.4.5) mais n'est pas équivalente. En effet, ce groupe fait appel à la notion de claquage ("break-down") et a imaginé que la transition est provoquée par un champ électrique critique. Etant donné que nous avons observé que la transition se produit indépendamment de l'amplitude du champ électrique, l'idée de claquage du groupe de Föll ne nous semble pas entièrement justifiée. Nous adhérons plutôt à la représentation donnée par Chazalviel d'une accumulation progressive de charges positives et négatives à proximité des interfaces de l'oxyde (cfr. figure 1.23(b) et la description associée).

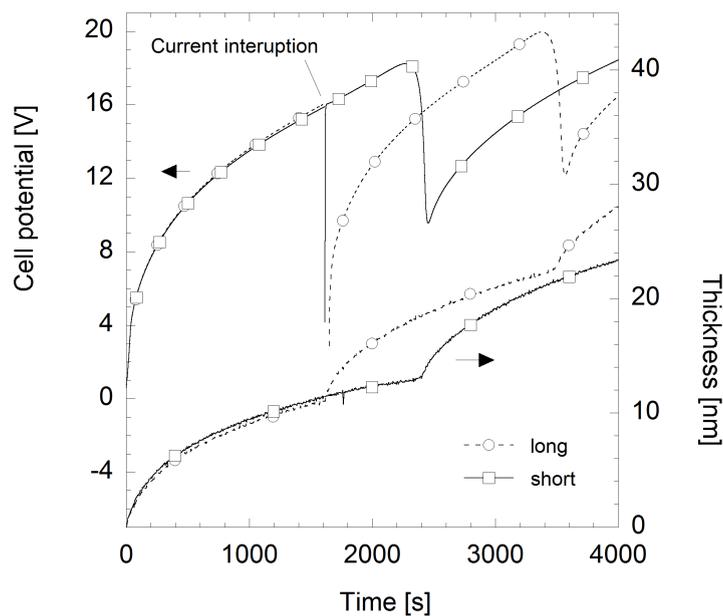


Figure 4.13: Evolution du potentiel de cellule et de l'épaisseur d'oxyde durant l'anodisation de silicium à 0.10 mA/cm^2 avec une interruption de courant imposée à 16 V. Le courant est coupé pendant 1.7 sec (carrés) et 4.7 sec (cercles sur ligne discontinue).

La description faite par Chazalviel du processus ionique se déroulant durant la croissance de silice est aussi en accord avec nos observations. En effet, pendant la croissance sous polarisation anodique galvanostatique, des espèces chargées vont progressivement s'accumuler dans le film d'oxyde et diminuer la vitesse de croissance selon deux mécanismes possibles. D'une part, la polarisation additionnelle causée par ces charges pourrait inhiber la migration ionique par atténuation locale du champ électrique. D'autre part, l'accumulation de ces charges pourrait progressivement augmenter la conductivité électronique [109] : ce qui augmenterait le courant électronique et diminuerait alors le courant ionique. La vitesse de croissance diminue donc graduellement jusqu'à ce que les charges accumulées se dissipent (spontanément ou artificiellement) et que la vitesse de croissance revienne à sa valeur initiale élevée.

Une telle injection de charges a déjà été associée à la notion de claquage électrique [28, 29], le claquage étant ici interprété comme la conséquence finale d'une dégradation progressive des propriétés diélectriques de l'oxyde [207].

Pour éviter le terme "claquage", qui pourrait erronément faire référence à une dépendance par rapport au champ, nous associons les oscillations à une dépolarisation cyclique du film de silice anodique, qui se produit après le passage d'un certain nombre de charges. La dissipation des charges qui accompagne cette dépolarisation entraîne la chute de voltage (et de champ) et le rétablissement de la dynamique de croissance initiale.

4.3.3 Hypothèses sur l'origine de la dépolarisation

Une étape supplémentaire permettant la compréhension complète des oscillations électrochimiques est intimement liée à la compréhension fondamentale du mécanisme de dissipation de charge. En effet, la nature du mécanisme de dissipation va aussi déterminer l'origine de l'homogénéité de surface (cfr. sous-section 1.4.2). Si elle est locale par nature (ex. claquage, fracture), l'homogénéité devrait être le résultat d'une synchronisation des domaines. Si elle est globale par nature, l'homogénéité devrait être spontanée. Nous allons discuter ce qui nous semble être les deux mécanismes de dissipation possibles.

Premièrement, le claquage reste une hypothèse séduisante : l'existence d'une transition après le passage d'un certain nombre de charges rappelle la notion de "charge injected to breakdown" utilisée pour quantifier le claquage [28]. En outre, la notion de dégradation qui est au centre du mécanisme de claquage pourrait également expliquer les inhomogénéités présentées dans la sous-section 4.2.2. Enfin, le claquage est un phénomène non-déterministe [28, 188], au sens

où son déclenchement sous certaines conditions est caractérisé par une loi de probabilité. Ceci serait la source de l'amortissement progressif des oscillations : les claquages locaux se produisent à des moments différents et la désynchronisation qui en résulte s'amplifie de cycle en cycle. En conséquence, les transitions sont de plus en plus étalées dans le temps.

Nous envisageons également la possibilité d'une dissipation des charges contrôlée par la diffusion. Selon Chazalviel, la dissipation des charges dans le régime transitoire (càd. sans champ électrique externe appliqué) est produite par la migration/diffusion des charges positives dans le silicium. Cependant, dans notre expérience galvanostatique, la direction du champ électrique est supposée empêcher, au moins partiellement, de migrer vers le silicium. Nous préférons donc penser que la dissipation de ces charges se produit par diffusion des charges au travers de l'épaisseur totale d'oxyde.

Cette hypothèse trouve sa source dans l'observation de la figure 4.14. On y constate qu'à densité de courant constante, la durée des chutes de voltage augmente proportionnellement au carré de l'épaisseur d'oxyde nominale à laquelle l'oscillation se produit. De plus, à partir des pentes statistiquement identiques de la figure 4.14, un coefficient de diffusion constant de l'ordre de 10^{-14} cm²/s est obtenu, indépendamment de la densité de courant. Ce coefficient correspond aux charges dissipatives principales. Le fait que cette valeur soit beaucoup plus faible que celle rapportée pour la diffusion d'oxygène chargé dans la silice (de l'ordre de 10^{-7} cm²/s si l'on choisit un facteur pré-exponentiel de 8.10^{-3} cm²/s [208] et une énergie d'activation de 0.27 eV [209]) peut suggérer deux choses. Premièrement la dissipation peut être contrôlée par d'autres charges que l'anion oxygène, en accord avec l'étude de Chazalviel. Deuxièmement, la diffusion des espèces chargées peut être partiellement inhibée par un champ électrique résiduel, en accord avec les travaux de Jorgensen [210].

Dans le cadre de cette hypothèse de diffusion, une observation supplémentaire concerne l'intersection des courbes de la figure 4.14 avec l'axe des abscisses à des valeurs positives. Celle-ci pourrait indiquer un délai temporel entre le début de la chute de potentiel et le début du processus de diffusion. L'insert dans la figure 4.14 montre que ces décalages temporels augmentent avec la diminution de la densité de courant, selon $1/j$.

Nous réalisons que, dans le cadre de cette hypothèse, les détails du mécanisme de dissipation doivent encore être déterminés et cela nécessiterait donc des études supplémentaires. Néanmoins, l'idée d'un mécanisme de dissipation contrôlé par la diffusion fournit une explication alternative à l'amortissement progressif des oscillations observé dans des électrolytes ne contenant pas de fluorures : la dissipation est de plus en plus ralentie par l'épaississement de l'oxyde.

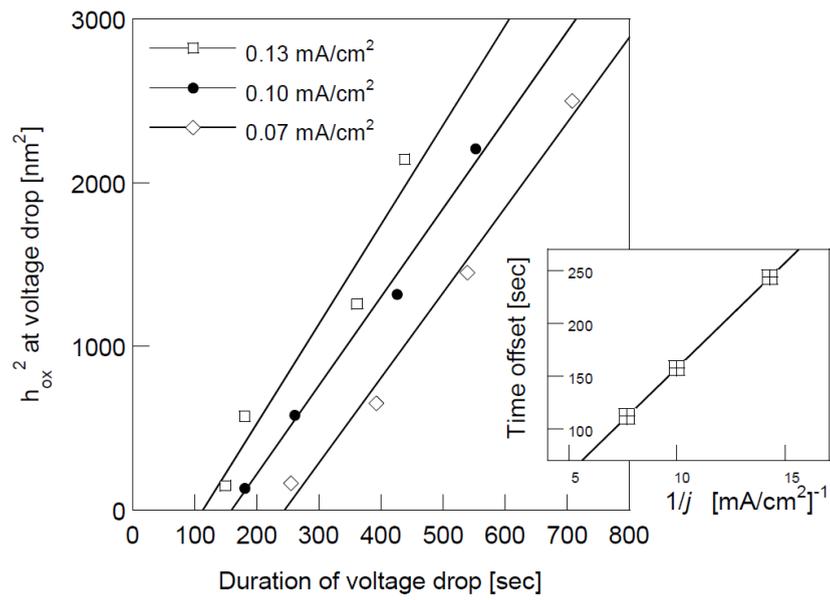


Figure 4.14: Corrélation entre le carré de l'épaisseur d'oxyde et la durée de la chute de voltage pour toutes les transitions. Anodisation réalisée à 0.13 mA/cm² (carrés), 0.10 mA/cm² (cercles), 0.07 mA/cm² (diamants).

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes penchés sur l'origine des oscillations électrochimiques amorties à l'anode de silicium. Nous avons reproduit l'expérience de Lehmann et cela nous a amené à réfuter son hypothèse de transitions morphologiques provoquées par la contrainte interne.

A la place, nous attribuons les évolutions périodiques de la contrainte interne dans la direction compressive à des diminutions de la composante électrostrictive tensile, qui sont elles-mêmes le résultat d'une relaxation périodique du champ électrique dans la silice anodique.

Ensuite, nous supposons que l'origine des oscillations est de nature électrique, comme le suggère notre reproduction de la transition par une dépolarisation artificielle de la silice anodique. Nous avons aussi constaté que les transitions se produisent après le passage d'une quantité critique de charges, indépendamment de l'amplitude du champ électrique. De plus, l'inhomogénéité de l'épaisseur de silice (cfr. figure 4.11) suggère une dégradation permanente de l'oxyde aux transitions.

La nature exacte du phénomène de dépolarisation n'est pas complètement élucidée; peut-être à cause de l'absence de compréhension fine du mécanisme de claquage électrique [28, 29, 207]. Néanmoins, nous avons proposé que la dépolarisation à l'origine des transitions pourrait être contrôlée par la diffusion des charges ioniques au travers de l'oxyde. Ce qui semble plausible au vu de l'évolution des temps de transition 4.14.

La question est maintenant de savoir si ces conclusions peuvent être étendues au cas des oscillations durables dans des électrolytes contenant des fluorures.

Chapitre 5

Oscillations durables

De la même manière que le chapitre 4 se concentre sur les oscillations amorties, ce chapitre s'intéresse aux oscillations durables présentes durant l'anodisation dans un électrolyte contenant des fluorures. Le but est toujours de faire avancer la compréhension du phénomène oscillatoire.

D'une part, nous allons montrer les similarités entre les régimes d'oscillations durables et amorties : cela nous permettra de conclure que ces oscillations ont pour origine le même mécanisme d'oscillation. D'autre part, nous allons utiliser nos observations pour discuter de la pertinence des différents modèles oscillatoires existants. Pour résumer le chapitre 1, la compréhension du phénomène oscillatoire requiert la compréhension de deux mécanismes interconnectés : le mécanisme d'homogénéisation de la surface (cfr. sous-section 1.4.2) et le mécanisme d'oscillation lui-même (cfr. sous-section 1.4.5). Mais les modèles censés expliquer ces mécanismes sont relativement nombreux et contradictoires. Dans ce chapitre, nous allons effectuer une sélection entre les deux mécanismes d'homogénéisation et entre les deux catégories de modèles d'oscillation.

Cette sélection se fait grâce à l'analyse et la modélisation d'un nouveau régime oscillatoire durable observé à relativement haute densité de courant et qui fait apparaître une couche de silice poreuse.

Sommaire

5.1	Caractérisation in-situ des aspects mécaniques et morphologiques des oscillations électrochimiques durables	152
5.1.1	A basse densité de courant	154
5.1.2	A haute densité de courant	157
5.2	Origine des oscillations à haute densité de courant	163
5.2.1	Modélisation de la (dé)synchronisation	163
5.2.2	Résultats de modélisation	165
5.3	Conséquences sur la nature des oscillations	168
5.4	Conclusion	169

5.1 Caractérisation in-situ des aspects mécaniques et morphologiques des oscillations électrochimiques durables

Nous anodisons des échantillons de silicium standard (cfr. section 2.2) jusqu'à une densité de courant de 10 mA/cm^2 dans une solution de 0.025 M HF , $0.025 \text{ M NH}_4\text{F}$ et $0.975 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} \approx 3$). L'outil de mesure in-situ combinant le MOSS et le SE est utilisé pendant l'anodisation galvanostatique à différentes densités de courant.

La figure 5.1 montre les oscillations de voltage observées durant l'oxydation anodique du silicium pour une large gamme de densités de courant. Les expériences d'anodisation réalisées entre 0.46 mA/cm^2 et 0.60 mA/cm^2 montrent des oscillations de voltage typiques et correspondent à celles rapportées par d'autres groupes durant l'électrodissolution galvanostatique du silicium (cfr. sous-section 1.4.1). Ces oscillations classiques existent dans une gamme relativement étroite de densités de courant : il n'y a pas d'oscillations en dessous d'une densité de courant critique et les oscillations sont amorties et disparaissent au-dessus d'une autre densité de courant critique. Ces limites ont été associées à la nécessité de respecter un équilibre entre croissance et dissolution d'oxyde [161].

Cependant, si l'on continue d'augmenter la densité de courant ($> 2.5 \text{ mA/cm}^2$), des oscillations stables réapparaissent et leurs amplitudes augmentent avec le courant. Ces oscillations à haute densité de courant se produisent à plus haut voltage et leurs périodes sont plus courtes que celles à basse densité de courant. En outre, l'oxyde formé dans ce régime est poreux. Dans la figure 5.1(b), on peut observer les limites entre les différents comportements d'électrodissolution. A notre connaissance, c'est la première fois que de telles oscillations sont rapportées à haute densité de courant en mode galvanostatique.

La suite de cette section est divisée en deux parties. La première est consacrée aux oscillations "classiques" à basse densité de courant : leur caractérisation par MOSS et SE in-situ nous permettra de montrer les similitudes entre ce régime et le régime d'oscillations amorties du chapitre 4.

La seconde est consacrée à la caractérisation des oscillations obtenues à haute densité de courant. Dans la section suivante, leur analyse nous permettra de confronter ce nouveau régime d'oscillation avec les modèles et théories oscillatoires.

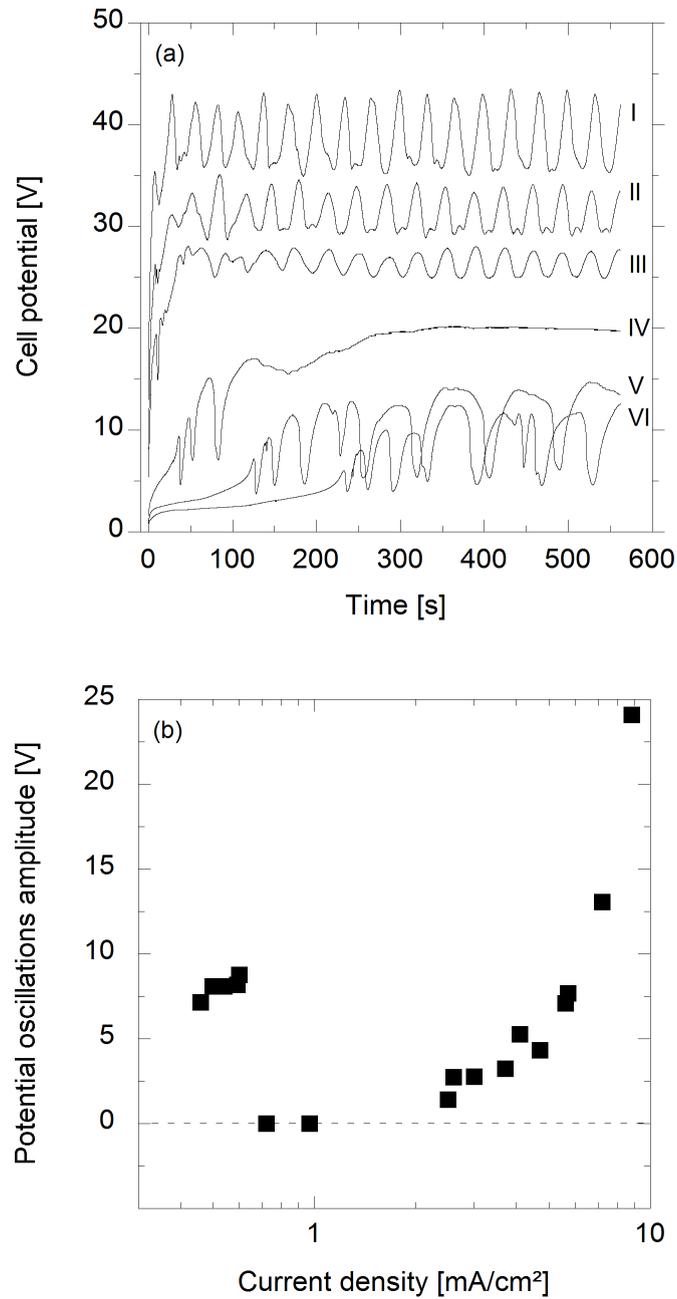


Figure 5.1: (a) Deux types d'oscillations de potentiel sont observées durant l'anodisation galvanostatique du silicium. Anodisation réalisée à 5.7 (I), 4.7 (II), 3 (III), 1 (IV), 0.6 (V) et 0.46 (VI) mA/cm². (b) L'amplitude d'oscillation est représentée par rapport à la densité de courant appliquée. Trois régimes sont identifiés : un régime à bas courant avec des oscillations durables, un régime à haut courant avec des oscillations durables, et un régime intermédiaire où les oscillations ne sont pas stables.

5.1.1 A basse densité de courant

Les oscillations de voltage, d'épaisseur et de courbure durant l'anodisation galvanostatique sont présentées dans la figure 5.2. Au début de la croissance, le pic d'épaisseur doit être considéré avec prudence car les premières couches d'oxyde formées ne sont peut-être pas décrites précisément par l'indice de réfraction de l'équation 2.29, ce qui pourrait entraîner des erreurs de modélisation optique. Après ce pic, le potentiel, l'épaisseur et la courbure évoluent de manière monotone jusqu'à l'apparition puis la stabilisation progressive des oscillations. Dans cet état stationnaire final, l'épaisseur oscille entre 5 et 11 nm, ce qui est dans la gamme de valeurs observées in-situ par d'autres groupes [160, 180, 181]. D'autre part, les oscillations de courbure et de voltage consistent en des phases de croissance interrompues par des chutes abruptes.

Le décalage entre les oscillations de voltage et d'épaisseur est en accord avec la littérature et montre clairement l'absence de rapport anodique pour cette silice anodique. En outre, ces mesures confirment que les chutes simultanées du voltage et de la courbure débutent au même moment que la ré-augmentation rapide de l'épaisseur [55, 56, 160].

D'un point de vue mécanique, cette diminution de courbure a été expliquée par la croissance d'un oxyde possédant une contrainte interne de croissance constante et compressive [55, 56]. Ici, nous pouvons calculer l'évolution de la contrainte interne grâce à l'équation de Stoney et nous montrons dans la figure 5.3 que la silice subit, en réalité, un changement de contrainte compressif pendant la chute de voltage. L'association d'une chute de voltage et d'une évolution compressive de la contrainte interne a déjà été observée au chapitre précédent : nous l'avons associée à une relaxation de la contrainte électrostrictive tensile.

Pour étudier la structure du film de silice, l'évolution d'épaisseur est mesurée durant la dissolution qui suit la fin de l'anodisation (en circuit ouvert). La figure 5.4 montre les profils de dissolution de films de silice formés jusqu'à différentes épaisseurs à 0.5 mA/cm^2 . Ces profils de dissolution ont été replacés dans un cycle d'oscillation standard. Les courbes de dissolution montrent que les films de silice sont composés de couches à dissolution rapide ($0.22 \pm 0.03 \text{ nm/s}$) et de couches à dissolution lente ($0.10 \pm 0.01 \text{ nm/s}$). Immédiatement après la chute de potentiel, trois couches sont présentes : une couche à dissolution lente au-dessus du film, une couche à dissolution rapide au centre et une couche à dissolution lente au-dessous. Durant une période d'oscillation, les couches du dessus et du centre sont dissoutes l'une après l'autre tandis que la couche du dessous grandit régulièrement jusqu'à la chute de voltage suivante.

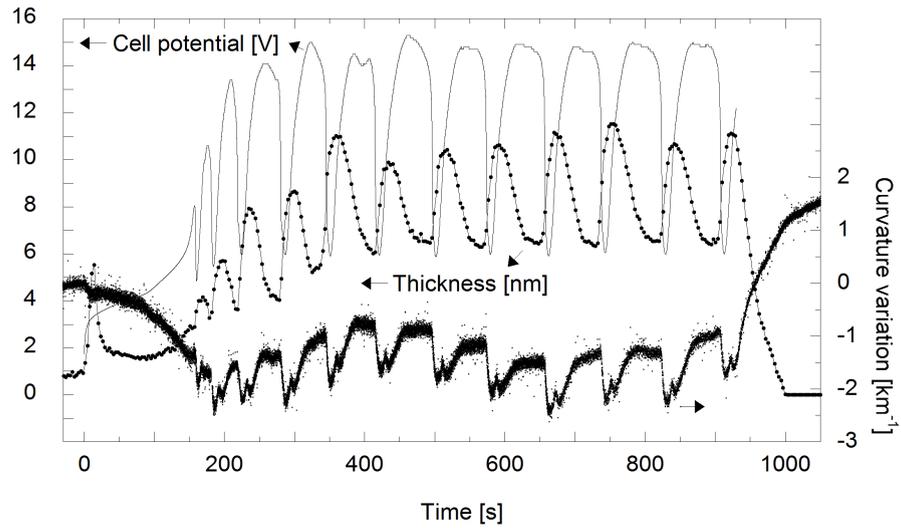


Figure 5.2: Evolution du potentiel de cellule, de l'épaisseur d'oxyde et de la courbure de l'anode durant l'anodisation à 0.5 mA/cm^2 .

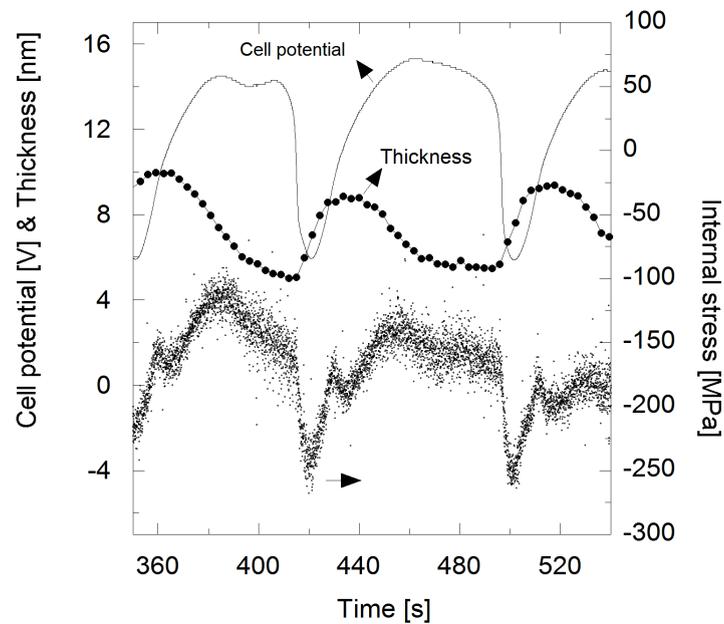


Figure 5.3: Oscillations de la contrainte interne durant l'anodisation à 0.5 mA/cm^2 , les données sont les mêmes que dans la figure 5.2. Lors des chutes de potentiel, la contrainte interne devient plus négative.

Deux conclusions principales sont tirées de ces mesures. Premièrement, au moment de la chute de voltage, l'oxyde subit une transformation qui diminue sa résistance à la dissolution. Deuxièmement, le film de silice est divisé en une couche d'oxyde formé durant le cycle oscillatoire précédent et la nouvelle couche d'oxyde qui se forme à l'interface silice/silicium. Cette croissance à l'interface silice/silicium est en accord avec la littérature (cfr. sous-section 1.3.3).

La division de l'oxyde en couches ayant des vitesses de dissolution différentes est semblable aux observations de Chazalviel (cfr. figure 1.42). Comme indiqué dans la sous-section 4.2.2, on observe bien une modification de l'oxyde associée au processus d'oscillation.

En outre, en comparant les profils de dissolution avant et après la chute de potentiel, ces mesures indiquent qu'il existe une transformation de l'oxyde au moment de la chute de potentiel.

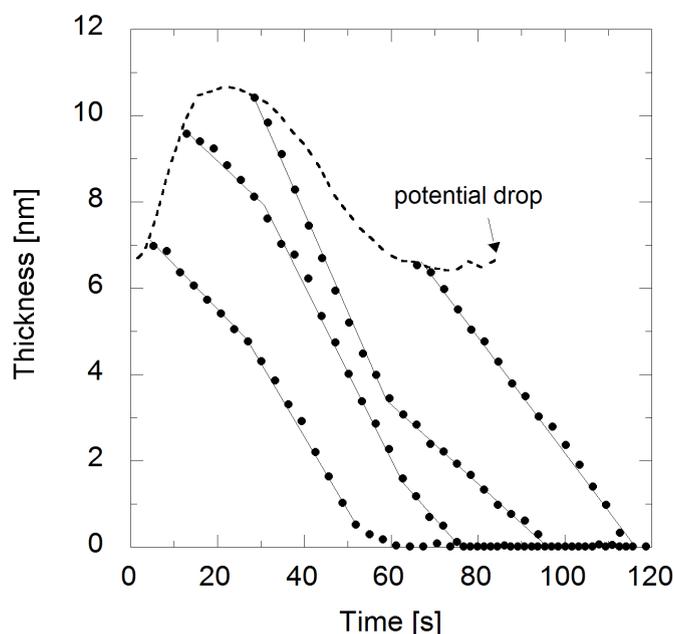


Figure 5.4: Evolution de l'épaisseur de films de silice formés en régime oscillatoire à 0.5 mA/cm^2 durant la dissolution consécutive à l'arrêt de l'anodisation. La courbe en pointillé est le profil standard de l'oscillation d'épaisseur d'un échantillon anodisé à 0.5 mA/cm^2 . La structure stratifiée et la dynamique de croissance de la silice anodique sont révélées par les différentes vitesses de dissolution.

Bien que ce régime oscillatoire soit abondamment décrit dans la littérature, nos mesures in-situ apportent quelques éléments nouveaux. Nos mesures confirment les remarquables similitudes entre le comportement oscillatoire du régime amorti sans fluorures et le comportement oscillatoire du régime durable avec fluorures. En particulier, nous avons montré que le comportement mécanique était semblable et que les transitions impliquent les mêmes changements de comportement des différentes composantes (mécanique, électrique, morphologique) du signal oscillatoire.

Certaines similitudes apparaissaient déjà dans la littérature (cfr. section 1.4). Cependant, il est intéressant de remarquer que les auteurs, à l'exception notable de Lehmann, ne tentent pas particulièrement de relier les régimes avec et sans fluorures. Personnellement, je n'explique pas cette absence de discussion : au vu des similitudes des différents régimes oscillatoires liés à l'anodisation du silicium, il me semble raisonnable d'envisager l'existence d'un mécanisme commun. Mais nous y reviendrons.

5.1.2 A haute densité de courant

Cette sous-section contient les résultats de l'anodisation du silicium à des densités de courant comprises entre 2.5 et 9 mA/cm². Dans ce régime, l'acquisition de spectres ellipsométriques in-situ n'est pas possible à cause de l'importante génération de bulles à l'anode. A la place, la morphologie de ces films est caractérisée ex-situ par des observations SEM et des mesures ellipsométriques réalisées sur des échantillons retirés de l'électrolyte et rincés avec de l'eau ultrapure en moins de trois secondes. Nous allons d'abord présenter les résultats de la caractérisation morphologique ex-situ avant de présenter les résultats de la caractérisation électrique et mécanique in-situ.

L'image SEM de la figure 5.5 montre que l'oxyde formé dans ce régime est poreux et que la texture de la surface change en fonction de la position latérale. La densité de courant ne semble pas influencer la morphologie de surface et les observations menées sur neuf échantillons indiquent que la proportion de surface occupée par les pores est de 7.5 ± 2.5 %.

Pour interpréter les mesures ellipsométriques, un modèle à trois couches est utilisé (silicium || silice dense || silice poreuse). Les propriétés optiques de la silice dense sont supposées identiques à celles de la silice dense formée à basse densité de courant (cfr. équation 2.29), et les propriétés optiques de la silice poreuse sont décrites par un milieu effectif de Bruggeman fait d'un mélange d'air et de silice dense. La part d'air du milieu effectif est fixée à 7.5 %. Selon les mesures ellipsométriques ex-situ réalisées sur sept films d'oxyde, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde dense est de 10 nm et celle de la couche d'oxyde

poreuse est de 23 nm. Ces deux épaisseurs varient d'échantillon en échantillon mais leur somme est relativement uniforme et égale à 33 ± 4 nm. Cette valeur est en accord avec l'épaisseur d'oxyde observée sur les images SEM en coupe (cfr. figure 5.5).

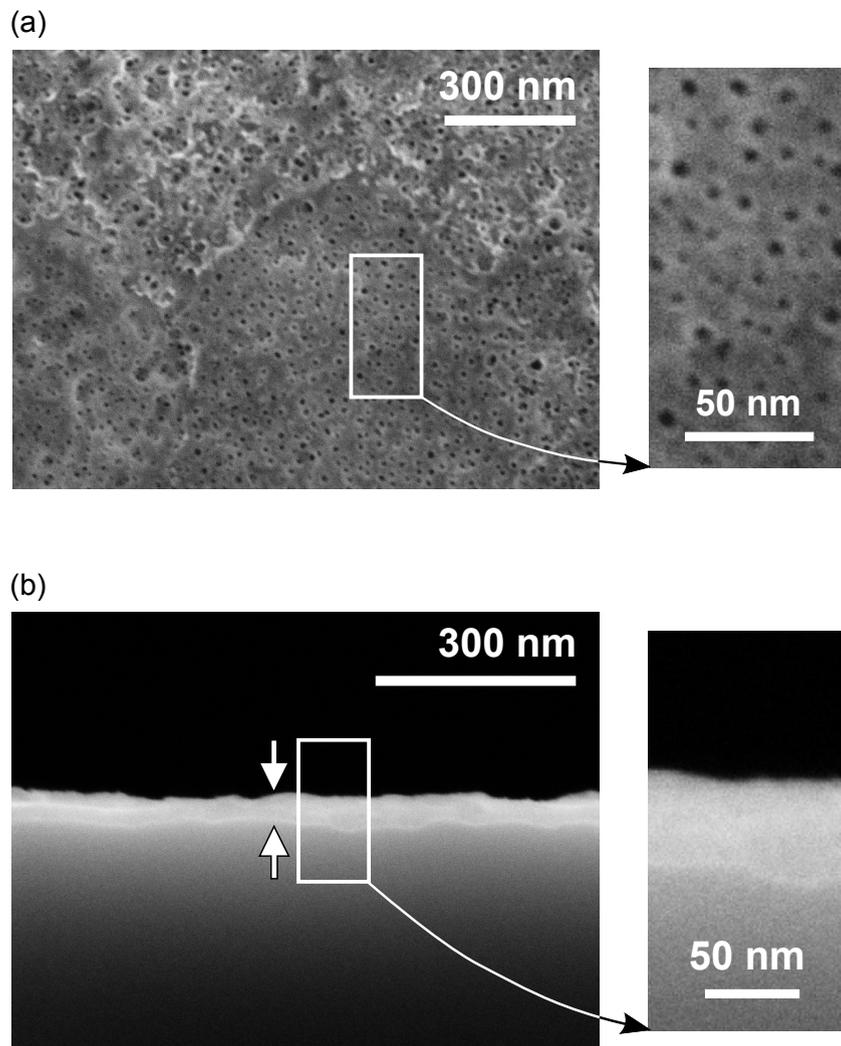


Figure 5.5: Images SEM de (a) la surface d'un échantillon anodisé à 4.8 mA/cm^2 et (b) de la tranche d'un échantillon anodisé à 7.5 mA/cm^2 . Un agrandissement de chaque image est donnée à droite et les flèches blanches indiquent les interfaces de la silice.

Un exemple typique des oscillations de voltage et de courbure est présenté dans la figure 5.6. Du point de vue du voltage, la première oscillation se produit après 30 secondes d'anodisation et les oscillations suivantes se stabilisent à un voltage plus élevé. Dans la figure 5.7, la forme des oscillations de voltage varie en fonction de la densité de courant appliquée : pour des densités de courant plus élevées, l'amplitude des oscillations augmente et leur forme devient similaire à la forme asymétrique des oscillations de voltage observées dans le régime à basse densité courant (càd. des augmentations de voltage plus lentes sont séparées par des chutes de voltage abruptes). Dans les figures 5.1 et 5.7, le voltage moyen des oscillations augmente avec le courant appliqué. Cependant, le voltage mesuré après quelques millisecondes d'anodisation (sans croissance significative d'oxyde) augmente linéairement avec le courant appliqué, montrant que ce voltage initial est une contribution de la résistance du circuit externe. Si cette contribution externe est soustraite du signal de voltage, les oscillations se superposent et la valeur minimale des oscillations de voltage est égale à 20 ± 1 V. Finalement, la période d'oscillation ne varie pas avec la densité de courant et est égale à 35 ± 2.5 secondes. Ce résultat est contraire à l'intuition, car on pourrait s'attendre à ce que la période d'oscillation diminue avec l'augmentation

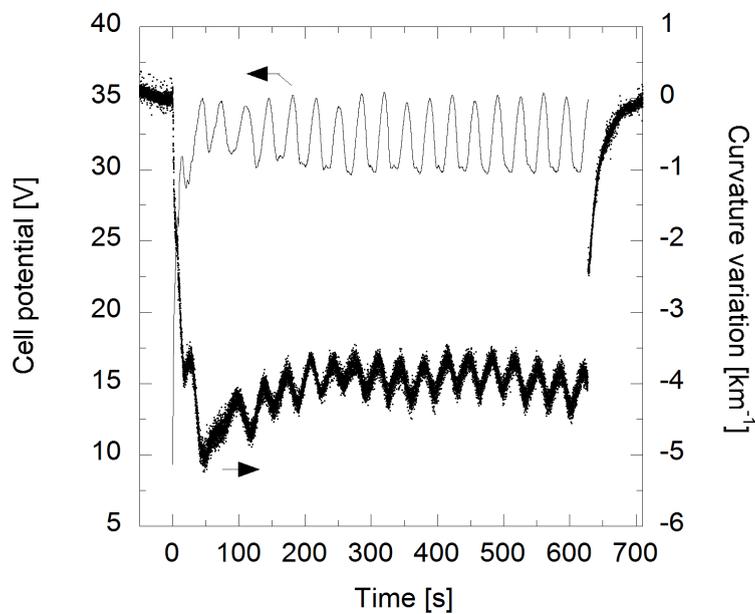


Figure 5.6: Evolution du potentiel et de la courbure durant l'anodisation à 0.5 mA/cm^2 .

de la cinétique de croissance. De plus, ces oscillations ne respectent pas la loi empirique $j \times T \propto V(\text{corrigé})$ car le voltage moyen corrigé et T restent constants alors que j augmente. L'absence de cette loi sera expliquée dans la sous-section 5.2.2.

D'un point de vue mécanique, la variation négative de la courbure dans la figure 5.6 indique la formation d'un oxyde en compression. Dans l'état d'équilibre oscillatoire, la valeur moyenne de la contrainte est égale à -130 ± 25 MPa si l'on suppose une épaisseur d'oxyde égale à 33 nm. Cette contrainte est deux à trois fois plus faible en valeur absolue que la contrainte dans la silice durant les oscillations à plus faible courant (cfr. figure 5.3). La différence est probablement due à la relaxation mécanique de la couche poreuse. Dans la figure 5.8, l'évolution de l'oscillation de courbure suit la même tendance que son alter-ego électrique. En effet, l'amplitude augmente avec la densité de courant et, pour les plus hauts courants, la forme de l'oscillation de courbure présente les caractéristiques asymétriques des oscillations du régime à basse densité de courant. En effet, au dessus de 8.8 mA/cm^2 le déphasage entre les oscillations de voltage et de courbure disparaît et les chutes de voltage et de courbure se produisent à nouveau simultanément.

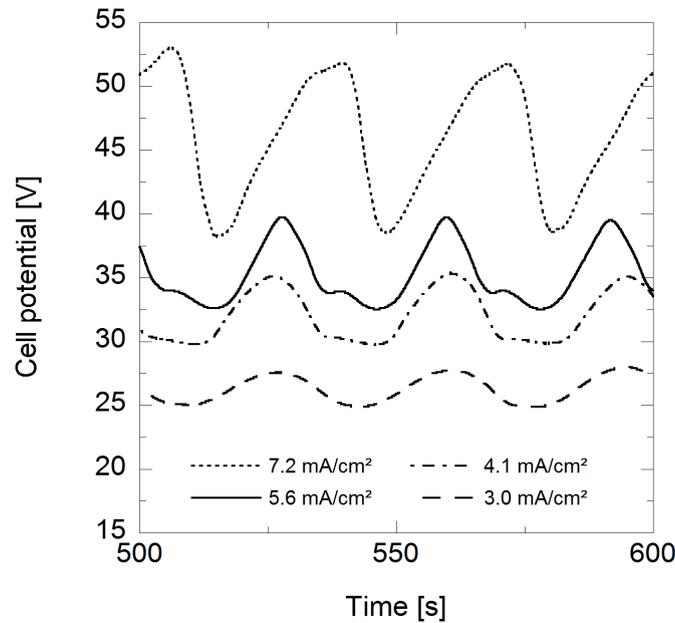


Figure 5.7: La forme de l'oscillation de potentiel change avec la densité de courant. Anodisation réalisée à 3, 4.1, 5.6 et 7.2 mA/cm².

Dans la figure 5.9, les amplitudes des oscillations de courbure sont représentées par rapport aux amplitudes des oscillations de voltage dans le but de montrer la corrélation entre les oscillations mécaniques et électriques. Aux amplitudes les plus élevées, il semble exister une corrélation linéaire entre ces amplitudes. Cependant, pour les plus faibles amplitudes de voltage, l'amplitude de courbure est proportionnellement plus faible, c.à.d. qu'elle tend plus rapidement vers zéro. Les données de la figure 5.9 montrent également l'absence d'une relation électrostrictive (c.à.d. $\sigma \propto V^2/h_{ox}^2$) entre les différentes amplitudes. Une telle relation pourrait être attendue pour confirmer l'idée d'une variation de contrainte basée sur la variation de l'électrostriction dans l'oxyde. De la même manière que pour l'absence d'une loi $j \times T \propto V$ (corrigé), l'absence d'une telle relation électrostrictive sera expliquée dans la sous-section 5.2.2.

Pour résumer, l'épaisseur, le potentiel, la courbure moyenne, la période d'oscillation et la morphologie d'oxyde sont relativement constants quelle que soit la densité de courant appliquée. La densité de courant contrôle l'amplitude et la forme des oscillations de potentiel et de courbure.

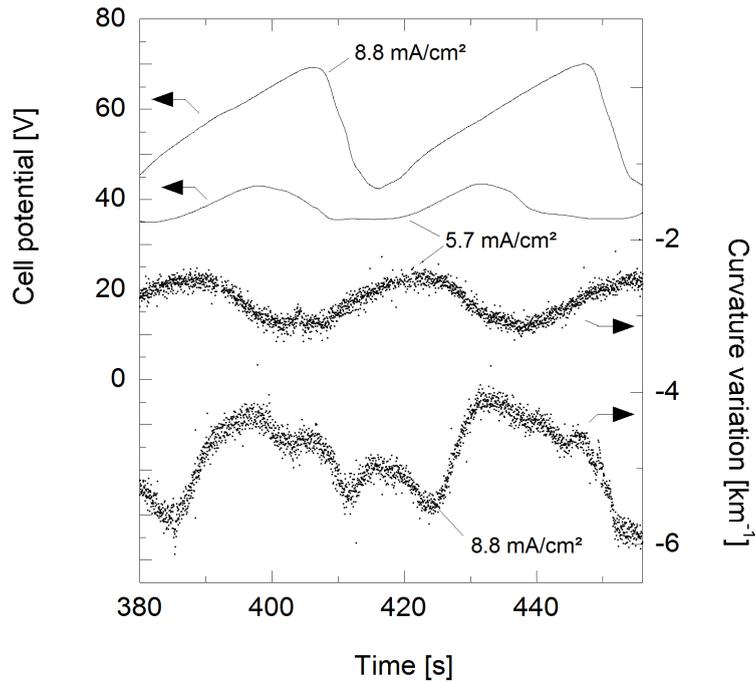


Figure 5.8: Deux couples de courbes montrant l'oscillation simultanée du voltage et de la courbure à 5.7 et 8.8 mA/cm². La forme de l'oscillation de courbure est aussi modifiée par l'augmentation du courant.

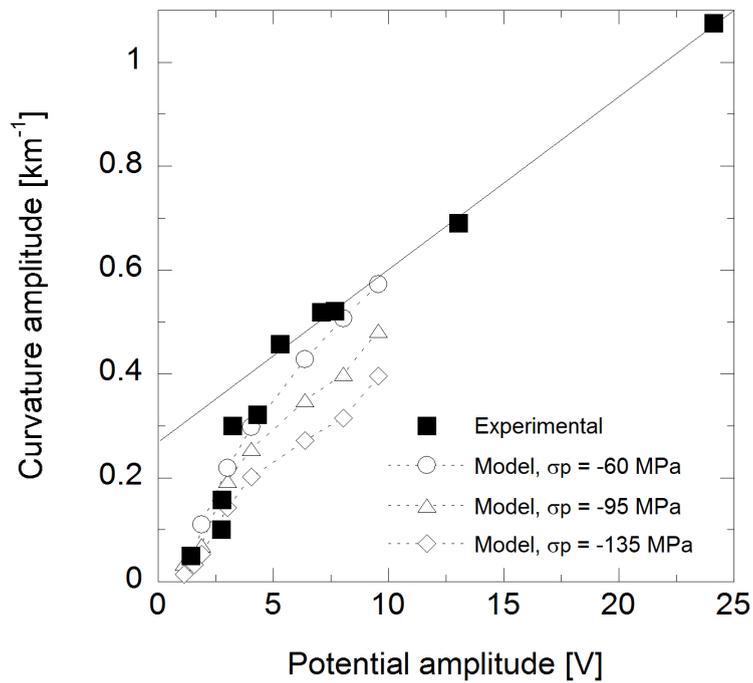


Figure 5.9: (points pleins) Relation expérimentale entre les amplitudes des oscillations électriques et mécaniques dans le régime à haute densité de courant. (points vides) Evolution des amplitudes déterminées par le modèle de (dé)synchronisation pour différentes valeurs de la contrainte dans la couche poreuse : -60 MPa (cercles), -95 MPa (triangles), and -135 MPa (diamants).

5.2 Origine des oscillations à haute densité de courant

Les oscillations à haute densité de courant révèlent un nouveau régime oscillatoire, qui s'ajoute aux oscillations durables "classiques" dans des électrolytes avec fluorures et aux oscillations amorties dans les électrolytes sans fluorures. Dans ce régime, la silice à l'interface est poreuse : permettant l'existence d'un état stationnaire et d'oscillations durables. En effet, pour de telles densités de courant, la croissance de l'oxyde est plus rapide que sa dissolution par une surface bi-dimensionnelle. La porosification de l'oxyde permet d'augmenter la vitesse de dissolution (cfr. l'augmentation de surface) et d'obtenir un équilibre entre croissance et dissolution de silice.

Quand la densité de courant augmente, l'amplitude des oscillations augmente et leur forme se transforme pour progressivement montrer les caractéristiques distinctives des oscillations à basse densité de courant (cfr. figures 5.2 et 5.8). Ces observations montrent que le mécanisme originel d'oscillation est toujours actif à haute densité de courant et pour une accumulation significative d'oxyde à la surface. En conséquence, nous allons poser l'hypothèse préliminaire que le mécanisme d'oscillation est actif en permanence et que l'évolution des oscillations (càd. disparition-réapparition-renforcement) est le résultat macroscopique d'une variation de la synchronisation entre les domaines oscillants. D'un point de vue morphologique, la variation de la texture de surface (cfr. figure 5.5) est aussi une indication d'une synchronisation imparfaite entre les domaines.

Pour confirmer cette hypothèse de transitions basées sur la synchronisation, nous modélisons l'effet du niveau de couplage sur l'oscillation macroscopique. Le modèle considère l'oscillation expérimentale du régime à basse densité de courant comme le comportement oscillatoire spontané de chaque domaine et introduit différents degrés de désordre pour reproduire les oscillations macroscopiques correspondant à de plus faibles degrés de synchronisation (càd. dans le régime à haute densité de courant).

5.2.1 Modélisation de la (dé)synchronisation

Le schéma de la figure 5.10 résume le principe général du modèle utilisé. Premièrement, nous définissons une électrode comme un ensemble de mille domaines oscillant spontanément, le nombre mille été retenu car utiliser dix mille domaines ne change pas significativement les résultats du modèle. Chaque domaine est associé à un oscillateur local et le signal macroscopique est la somme des contributions de tous les domaines. Deuxièmement, l'oscillateur local est

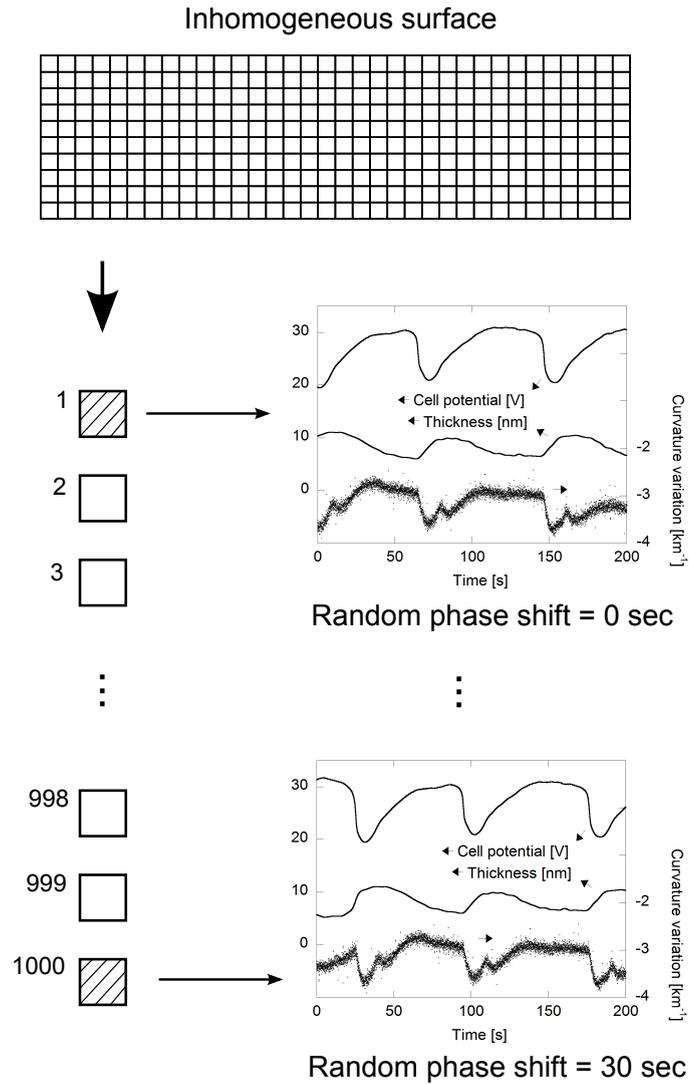


Figure 5.10: Schéma du modèle de (dé)synchronisation artificielle. La surface est divisée en mille domaines qui possèdent chacun un comportement oscillatoire propre. Les oscillations de voltage, d'épaisseur et de courbure de chaque domaine sont définies de manière identiques (cfr. texte) mais chaque domaine est caractérisé par un déphasage temporel spécifique. Le signal macroscopique observable est la somme des contributions de chaque domaine.

défini par les oscillations expérimentales du potentiel, de l'épaisseur et de la courbure dans le régime à basse densité de courant (cfr. figure 5.2). Etant donné que nous cherchons à modéliser les oscillations correspondant au régime à haute densité de courant, nous avons également besoin de prendre en compte la couche poreuse externe. Son épaisseur est approximée par :

$$h_P(t) = 33 - h_D(t) \quad (5.1)$$

où 33 nm est l'épaisseur totale du film de silice (cfr. sous-section 5.1.2) et $h_D(t)$ est l'épaisseur d'oxyde dense donnée par le signal à faible densité de courant (cfr. figure 5.2). Les signaux oscillatoires du potentiel et de la courbure sont alors modifiés en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse et de valeurs réalistes de la contrainte (σ_P) et du rapport anodique (AR_P) de la couche poreuse :

$$d\kappa(t) = d\kappa_D(t) + \frac{6}{h_s^2} \left(\frac{1 - \nu_s}{Y_s} \right) \sigma_P \cdot h_P(t) \quad (5.2)$$

$$V(t) = V_D(t) + AR_P \cdot h_P(t)$$

où $d\kappa_D(t)$ et $V_D(t)$ sont respectivement les oscillations de courbure et de potentiel dans le régime à faible densité de courant (cfr. figure 5.2). Selon nos mesures de contrainte et d'épaisseur, σ_P est environ égal à -95 ± 35 MPa. Selon l'augmentation relative du potentiel dans le régime poreux (càd. 14 V), AR_P est approximativement égal à 0.6 V/nm (càd. 14 V / 23 nm).

Finalement, nous associons chaque domaine à un déphasage temporel pour changer le degré de synchronisation entre les oscillateurs locaux. Le déphasage est un nombre aléatoire donné par une distribution normale de moyenne nulle et ayant un écart-type "standard deviation" (SD) variable. Donc, le SD est une indication artificielle du degré de synchronisation : un SD élevé (bas) indique une distribution large (étroite) des déphasages et un degré de synchronisation faible (élevé). En pratique, pour chaque SD, chacun des mille domaines est caractérisé par deux courbes oscillantes (cfr. équations 5.2) déphasées sur l'axe du temps d'une même valeur aléatoire. La somme de toutes ces contributions donne le signal macroscopique correspondant à un certain degré de synchronisation.

5.2.2 Résultats de modélisation

Les résultats de la modélisation sont présentés dans la figure 5.11 pour quatre SD différents. En outre, les relations entre les amplitudes de voltage et de courbure sont ajoutées à la figure 5.9.

La comparaison de la figure 5.11 avec les figures 5.7 et 5.8 montre que la transformation de la forme des oscillations est reproduite par le modèle. Pour une synchronisation faible, les oscillations disparaissent ; pour une synchronisation intermédiaire, les oscillations sont presque sinusoïdales et pour une synchronisation élevée la forme d'oscillation est proche de celle dans le régime de plus haute densité de courant.

La figure 5.9 montre également que le lien de proportionnalité entre les amplitudes peut être reproduit par le modèle et est donc lié au changement de synchronisation. Par exemple, les données expérimentales sont proches de celles obtenues par modélisation si la contrainte de la silice poreuse est de -60 MPa, une valeur incluse dans la gamme des contraintes possibles. En conséquence, les absences apparentes de la loi $j \times T \propto V(\text{corrigé})$ et de la relation électrostrictive $\sigma \propto E^2$ entre la contrainte et le champ électrique sont expliquées : la quasi-totalité des oscillations dans le régime à haute densité de courant sont le résultat d'une synchronisation faible et ne correspondent pas directement au mécanisme local d'oscillation spontanée.

Ce modèle a deux limitations. Premièrement, à faible amplitude, des déphasages entre les oscillations de potentiel et de courbure ne sont pas les mêmes dans les modélisations que dans les expériences. Cela est probablement dû à des variations, non prises en compte, de la contrainte et de l'épaisseur de la couche poreuse. Deuxièmement, le modèle ne prend pas en compte l'effet de l'augmentation de la densité de courant sur la croissance anodique. En conséquence, la période d'oscillation est fixée et les amplitudes d'oscillation sont sous-estimées par le modèle (cfr. figure 5.9). En effet, une densité de courant plus élevée devrait être associée à un champ électrique plus élevé [9] et, en conséquence, à une plus forte variation de contrainte (cfr. chapitre 3).

Néanmoins, ces limitations n'ont pas d'impact sur le principal accomplissement du modèle : la démonstration qu'un changement de la synchronisation des domaines explique la disparition, la réapparition et le renforcement des oscillations.

L'origine des changements de synchronisation n'est pas élucidée ici. Cependant, nous imaginons que l'addition d'une couche poreuse inhomogène peut créer un couplage négatif qui ne serait contrebalancé qu'aux plus hautes densités de courant. Cela expliquerait la disparition des oscillations macroscopiques quand la couche poreuse apparaît. La resynchronisation progressive à plus haute densité de courant serait provoquée par l'amplification du couplage positif qui est spontanément associé au contrôle galvanostatique [57, 174].

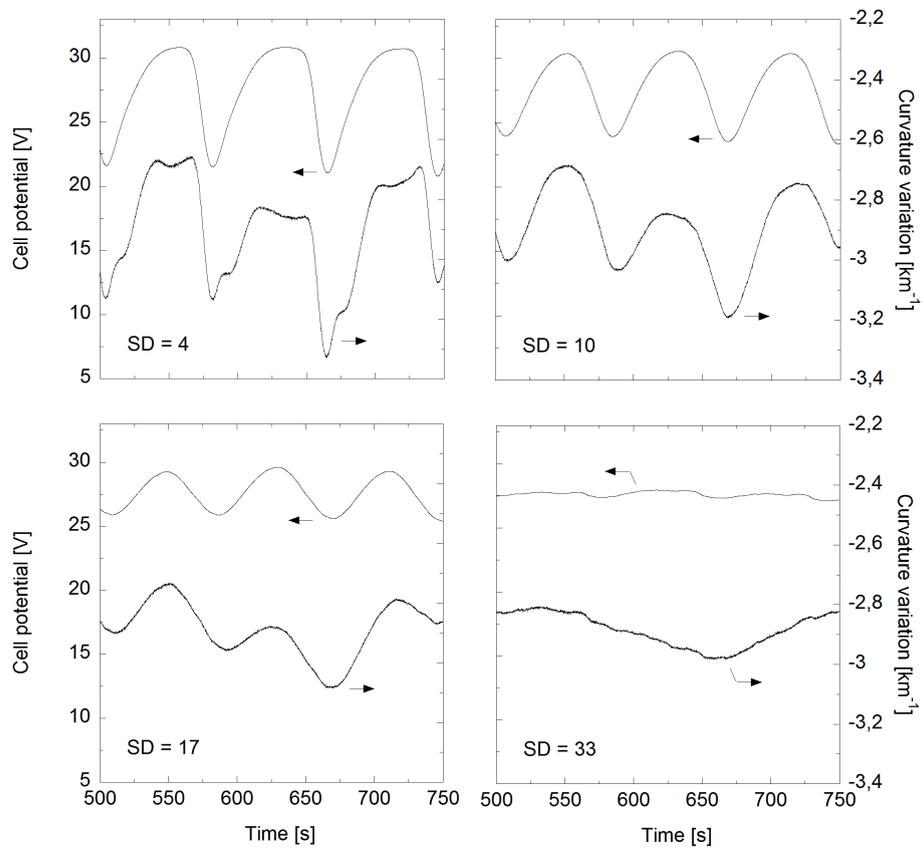


Figure 5.11: Oscillations de voltage et d'amplitude obtenues par l'implémentation du modèle de (dé)synchronisation dans MATLAB. Les quatre écart-types (SD) décrivent le degré de désordre entre les domaines composant la surface de l'anode.

5.3 Conséquences sur la nature des oscillations

La première question à laquelle nous allons répondre concerne la nécessité d'avoir une résistance externe pour observer des oscillations durables potentiostatiques. Pour rappel, le groupe de Chazalviel considère les oscillations comme le résultat macroscopique d'une synchronisation de domaines auto-oscillants, par l'intermédiaire d'une résistance. A l'inverse, le groupe de Krischer considère que la résistance est requise par le mécanisme d'oscillation lui-même et que la synchronisation des domaines est spontanée (cfr. sous-section 1.4.2). Selon ces deux hypothèses, la surface est soit potentiellement inhomogène (cfr. Chazalviel) soit toujours homogène (cfr. Krischer).

Le succès de notre description des différents régimes oscillatoires par une variation de la synchronisation nous permet de répondre à la question d'homogénéité de surface : nos résultats plaident immédiatement en faveur de l'hypothèse de Chazalviel. De plus, la figure 5.11 montre que les oscillations à basse amplitude sont le résultat dégénéré d'une faible synchronisation entre domaines. Ce point de vue est, à nouveau, opposé aux conclusions du groupe de Krischer qui envisagent l'émergence d'oscillations de haute amplitude à partir d'oscillations de faible amplitude [169].

La seconde question à laquelle nous allons répondre concerne la nature du mécanisme d'oscillation. Pour rappel, les différents modèles proposés dans la littérature peuvent être classés en deux catégories : les modèles "intrinsèques" qui considèrent les oscillations comme le résultat de transitions périodiques durant la croissance d'oxyde, et les modèles "basés sur la dissolution" qui considèrent que les oscillations dépendent de l'interconnexion entre les dynamiques de croissance et de dissolution (cfr. sous-section 1.4.5).

Nous avons constaté que le mécanisme d'oscillation continue d'exister quand l'épaisseur et la densité de courant augmentent. Cette persistance du mécanisme d'oscillation durant l'accumulation d'oxyde réfute les mécanismes basés sur la dissolution. De plus, même s'il n'y a pas de preuve directe que tous les comportements oscillatoires proviennent du même mécanisme d'oscillation de base, les nombreuses similarités entre les régimes (avec ou sans dissolution) suggèrent fortement l'existence d'un mécanisme commun responsable de l'oscillation de base. Les modèles intrinsèques sont donc mieux adaptés pour expliquer les oscillations, car ils sont capables de prendre en compte les régimes oscillatoires pour lesquels une accumulation d'oxyde existe.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les aspects mécaniques et morphologiques des oscillations électrochimiques apparaissant durant l'oxydation anodique du silicium dans un électrolyte contenant des fluorures dilués. Deux régimes sont observés.

Dans le régime à basse densité de courant, les caractéristiques des oscillations de voltage, d'épaisseur et de courbure sont semblables à celles observées durant les oscillations amorties dans des électrolytes ne contenant pas de fluorures. Cela suggère que les différents régimes oscillatoires dépendent d'un même mécanisme. Dans le régime à haute densité de courant, l'oxyde formé est poreux et d'épaisseur plus élevée. Initialement, les oscillations disparaissent au-dessus de 0.6 mA/cm^2 . Néanmoins, des oscillations durables réapparaissent au-dessus de 2.5 mA/cm^2 . L'utilisation d'un modèle de synchronisation artificielle permet de montrer que le signal oscillatoire observé (càd. macroscopique) dépend de la synchronisation des domaines à la surface de l'anode. L'anodisation à plus haute densité de courant mène également à l'apparition de pores à la surface de la silice anodique. A ce stade, l'origine de cette porosité n'est pas déterminée : elle peut aussi bien être le résultat d'un mécanisme de croissance spécifique ou d'une dégradation chimique de la couche externe du film par les fluorures.

La réalisation principale de cette étude est le tri effectué dans les différentes hypothèses (et modèles) qui ont été accumulées par la communauté scientifique au cours des années pour expliquer les oscillations. Nous concluons que les oscillations sont le résultat macroscopique d'une synchronisation entre des domaines auto-oscillants et que le mécanisme à l'origine de tous les régimes d'oscillation est intrinsèque à la croissance d'oxyde.

La nature exacte de la transition intrinsèque est la dernière grande inconnue du mécanisme d'oscillation. Elle a été analysée dans le chapitre 4 et une synthèse des différents chapitres ayant trait aux oscillations est réalisée dans la conclusion finale de cette thèse.

Conclusion Générale

Le manuscrit est clôturé en résumant les différentes réalisations de cette thèse et en finissant la discussion relative au mécanisme d'oscillation électrochimique. Les réalisations du corps de la thèse sont les suivantes :

Améliorer le dispositif expérimental de mesure de contrainte in-situ en lui ajoutant un ellipsomètre spectroscopique. Il est maintenant possible de réaliser une caractérisation simultanément mécanique et morphologique de la croissance d'oxydes anodiques. Ce dispositif peut également servir à observer in-situ d'autres réactions électrochimiques ou électromécaniques dans des films minces, l'électrostriction par exemple.

Caractériser avec succès l'électrostriction dans la silice thermique et anodique. Dans les deux cas, l'existence d'une contrainte électrostrictive tensile a été observée, c'est la première fois que des contraintes électrostrictives tensives sont observées dans un oxyde. Ces résultats aideront à mieux évaluer les risques de dommages mécaniques dans les circuits microélectroniques.

Faire avancer significativement la compréhension du mécanisme d'oscillation survenant spontanément pendant la formation de silice anodique.

Prolongeons maintenant notre discussion du mécanisme d'oscillation électrochimique en considérant l'ensemble des résultats obtenus. Le premier point concerne la question de l'influence de la résistance externe sur les oscillations. Nos mesures penchent en faveur de l'hypothèse du groupe de Chazalviel : les oscillations sont la conséquence macroscopique de la synchronisation temporelle entre les oscillateurs locaux répartis sur la surface.

A titre personnel, l'hypothèse alternative du groupe de Krischer me semble également moins en phase avec l'observation d'abruptes transitions électriques, mécaniques et morphologiques dans l'oxyde. En effet, l'idée d'oscillations liées

à la forme "en N" de la courbe courant-voltage prend sa source dans l'étude de réactions électrochimiques de surface. Aussi intéressante qu'elle puisse être, il me semble que cette proposition néglige les particularités associées à la croissance d'un oxyde anodique : notamment que le courant de réaction (ionique) augmente de manière monotone avec le champ dans l'oxyde [9].

Ensuite, les mesures présentées dans les chapitres 4 et 5 nous permettent de contredire certaines des hypothèses majeures qui servaient précédemment de base à l'élaboration de modèles oscillatoires : nous avons réfuté l'hypothèse de Lehmann d'une transformation morphologique causée par la contrainte. Nous avons montré que les transitions n'étaient pas dépendantes de la valeur d'un champ électrique, contrairement à ce que propose le groupe de Föll. Enfin, nous avons montré que les modèles basés sur la dissolution n'étaient probablement pas valables et qu'un modèle intrinsèque est plus adapté pour décrire le phénomène à l'origine des différents régimes oscillatoires.

Hélas, les modèles intrinsèques sont tous basés sur l'hypothèse, fautive, d'une transformation morphologique : on peut donc dire que nous avons eu l'audace dans cette thèse de réfuter l'ensemble des modèles proposés par d'autres groupes de recherche. Ce qui nous laisse la responsabilité de proposer des solutions de remplacement.

Nos propres mesures montrent sans ambiguïté que les composantes mécaniques et morphologiques des oscillations sont provoquées par la dépolarisation périodique et spontanée du film d'oxyde. Nous démontrons que la transition mécanique (càd. évolution compressive de la contrainte) a une origine électrostrictive et nous supposons que la transition morphologique (càd. l'augmentation de la vitesse de croissance) est liée à l'influence des ions accumulés dans la silice sur sa conductivité électronique [109].

Récapitulons maintenant le mécanisme que nous pouvons déduire de nos propres mesures et des idées de la littérature que nous avons validées. Nous pensons que l'oscillation est une transition périodique intrinsèque à la croissance d'oxyde. Cette transition existe naturellement à l'échelle locale mais peut être observée à l'échelle macroscopique si les oscillateurs locaux sont synchronisés par un couplage externe des domaines. La transition elle-même est provoquée par une dépolarisation spontanée de la silice. Cette-ci entraîne alors une chute de voltage, une chute de la contrainte électrostrictive, et une augmentation de l'efficacité anodique et de la vitesse de croissance de l'oxyde (cfr. figure 4.1 et 5.2). Ajoutons que la transition entraîne aussi une modification de certaines propriétés de la silice (ex : résistance à la dissolution) mais il est important de noter que cette modification périodique des propriétés de la silice ne se perçoit pas grâce à la microscopie TEM : c'est donc qu'elle se situe à l'échelle des atomes.

A ce stade, la dernière inconnue majeure du phénomène oscillatoire concerne la nature du mécanisme de dépolarisation de l'oxyde. Les deux hypothèses que nous proposons sont le claquage ou la migration ionique, mais nous n'avons pas été en mesure de trancher définitivement. Pour ce faire, il faudrait pouvoir localiser les charges ioniques dans l'oxyde anodique durant sa croissance. Cela serait peut-être possible grâce à des mesures de spectroscopie d'impédance réalisées pendant les transitions lentes obtenues dans l'acide acétique : idéalement en reproduisant le type de mesures réalisées par Chazalviel [12] pour les conditions d'oscillation du chapitre 4.

J'ai cependant la conviction que ce qu'il reste à découvrir du mécanisme de croissance de la silice anodique concerne les phénomènes de transport d'électrons et d'ions à l'échelle atomique. Ce type d'information me semble très difficile à obtenir expérimentalement et il faudrait probablement utiliser des modélisations atomistiques.

Accessoirement, cette thèse aura été l'occasion d'obtenir deux résultats supplémentaires dont les détails ont été placés dans les deux annexes qui clôturent ce document.

Découvrir et expliquer une nouvelle méthode de croissance du silicium poreux, permettant de contrôler sa morphologie de surface. Pour ce faire, l'utilisation de la polarisation cathodique a été combinée à l'utilisation de la polarisation anodique.

Réussir à former des films de silice poreuse épais. La porosité de ces films est globulaire et, à ce stade, il est difficile de dire s'ils auront une utilité pratique. D'un point de vue fondamental, le mécanisme de porosification de ces films semble radicalement différent de celui d'autres oxydes anodiques.

Annexe A

Silicium Poreux

Ce chapitre traite de la formation de silicium poreux et plus particulièrement de l'initiation des pores. Le dispositif de caractérisation in-situ n'a pas été utilisé car nous nous concentrons sur le lien entre la morphologie du film poreux et les conditions d'anodisation. Cette étude a été réalisée durant une visite dans le groupe de Richard Arès à l'université de Sherbrooke (Canada). Elle permet d'améliorer la compréhension du mécanisme d'initiation et d'étendre la gamme des morphologies poreuses possibles.

Nous démontrons que la polarisation cathodique est une méthode efficace pour contrôler in-situ la morphologie de surface du silicium mésoporeux. Des courants cathodiques sont appliqués sur l'électrode de silicium avant ou pendant la formation anodique du silicium mésoporeux. Sur la surface, le diamètre des pores peut être augmenté de 5 à 32 nm, et la densité de pores peut être diminuée de 1900 à 600 μm^{-2} . En outre, nous expliquons ces effets de la polarisation cathodique sur la morphologie de surface, et un modèle de croissance est proposé pour le second régime de polarisation cathodique.

Sommaire

A.1	Préambule	176
A.1.1	Motivation	176
A.1.2	Complément bibliographique	176
A.1.3	Détails expérimentaux	177
A.2	Préparation cathodique	178
A.3	Impulsions cathodiques	180
A.3.1	Modèle de croissance	182
A.4	Conclusion	182

A.1 Préambule

Tout d'abord, cette section justifie l'objectif pratique de cette étude. Ensuite, nous y présentons les informations nécessaires pour expliquer l'effet de la polarisation cathodique sur l'initiation du silicium mésoporeux. Enfin, les détails expérimentaux sont fournis.

A.1.1 Motivation

Pour résumer la section 1.2.1, la formation de silicium poreux par gravure électrochimique dans l'acide fluorhydrique a été abondamment étudiée durant les dernières décennies, car il possède une vaste gamme d'applications potentielles et que ses propriétés morphologiques peuvent être aisément contrôlées par la densité de courant, la composition de l'électrolyte et le dopage du substrat [90, 92, 211, 212].

Cependant, l'état de croissance stable et bien contrôlé est généralement précédé d'une étape chaotique d'initiation des pores aux défauts de surface [90, 211–213]. Cela entraîne la formation d'une couche microporeuse potentiellement indésirable à la surface du silicium poreux. La formation de cette couche peut parfois être évitée [213, 214] mais le contrôle de l'initiation est limité à la croissance du silicium macroporeux [215]. En effet, il n'est possible de pré-graver les trous (càd. définir leur position et leur taille initiales) que si leurs dimensions sont suffisamment grandes pour utiliser des techniques de lithographie optique. En conséquence, le contrôle de la morphologie de surface du silicium micro- et mésoporeux est intéressante pour les applications qui dépendent de la morphologie de surface du film. On peut citer l'épitaxie [216] et l'échange contrôlé de molécules entre le silicium poreux et l'environnement [217].

A.1.2 Complément bibliographique

Présentons les caractéristiques pertinentes de la formation de silicium mésoporeux, de la polarisation cathodique et de la terminaison hydrogène du silicium :

- Premièrement, les mésopores grandissent spontanément dans la direction $\langle 100 \rangle$ et les parois des pores sont préférentiellement des surfaces orientées $\{111\}$ [92, 218].
- Deuxièmement, la polarisation cathodique augmente le degré de terminaison hydrogène sur les surfaces $\{100\}$: $\text{SiH} \rightarrow \text{SiH}_2$. En revanche, elle n'a pas d'effet sur les surfaces $\{111\}$ [219].

- Troisièmement, les terminaisons hydrogènes sur la surface passivent le silicium en réduisant le nombre de niveaux d'énergie à l'interface ("interface states") [218, 220, 221].

En résumé, la littérature prédit que la polarisation cathodique ajoute une isolation sur les surfaces qui seraient naturellement favorisées par la gravure électrochimique.

A.1.3 Détails expérimentaux

Les mesures ayant été réalisées à l'université de Sherbrooke, les polarisations cathodique et anodique ont été effectuées dans des conditions différentes de celles présentées dans le chapitre 2.

La cellule électrochimique est un tube immergé conçu pour exposer 1.1 cm^2 de l'échantillon à une extrémité et qui dispose d'une contre électrode en platine à l'autre extrémité. Les échantillons de silicium sont de type p^+ et leur résistivité nominale est de $0.01 \Omega \text{ cm}$. L'orientation du silicium est (100) avec une déviation de 4 degrés. Le contact électrique est réalisé en comprimant l'arrière de l'échantillon sur une électrode de silicium p^+ . L'électrolyte est un mélange d'éthanol anhydre et d'acide fluorhydrique (49%) dans des proportions 1 : 1 en volume.

Deux types d'expériences ont été réalisées : la préparation cathodique et les impulsions cathodiques. Pour la préparation cathodique, différentes densités de courant cathodique sont appliquées au silicium avant sa porosification anodique à 18 mA/cm^2 durant 100 secondes. Pour les impulsions cathodiques, des étapes de polarisation cathodique alternent avec des étapes de polarisation anodique. Les densités de courant des impulsions anodiques et cathodiques sont respectivement de 18 mA/cm^2 et -18 mA/cm^2 . Leurs durées sont variables. Quelles que soient les durées des impulsions, l'anodisation est arrêtée après 150 secondes de polarisation anodique. Les résultats associés à la préparation cathodique et aux impulsions cathodiques sont présentés et analysés séparément.

Les caractéristiques des surfaces sont extraites des images SEM grâce au logiciel de traitement d'image "ImageJ". La porosité totale des échantillons est déterminée par mesure gravimétrique à partir du volume et de la masse du silicium poreux [90]. Le volume est donné par la surface et l'épaisseur de la couche. La masse est calculée en comparant la masse de l'échantillon après dissolution sélective du silicium poreux (dans du KOH 1M) à la masse initiale de l'échantillon.

A.2 Préparation cathodique

Les figures A.1 et A.2 montrent la morphologie des pores à la surface en fonction du temps et de la densité de courant de la préparation cathodique. L'échantillon préparé pendant 20 minutes à 440 mA/cm^2 possède une surface atypique et extrêmement rugueuse; il sera écarté des discussions futures car il représente une limite au régime qui nous intéresse dans notre étude.

L'évolution de la morphologie peut être divisée en trois régimes. Pour des préparations de courtes durées, il y a une augmentation du diamètre des pores et une diminution de la densité des pores. Pour des temps intermédiaires, la morphologie ne subit pas de transformation additionnelle. Pour les durées les plus importantes, on observe à nouveau une augmentation de la taille des pores et une diminution de la densité de pores. La densité de courant cathodique est moins déterminante pour la morphologie que la durée de préparation. En effet, la figure A.2 montre que les différences morphologiques associées à des différences de densité de courant ne sont pas significatives.

Finalement, la porosité de surface est relativement constante dans toutes les expériences et est égale à $10 \pm 2 \%$. La porosité est constante car la densité de courant est constante durant l'étape de porosification anodique [222].

Le comportement dans le premier régime est directement expliqué par l'hydrogénation et la passivation de la surface initiale. L'amélioration de la passivation diminue le nombre de sites favorables à la nucléation des pores, car elle limite le courant nécessaire à la gravure électrochimique. En conséquence, il y a une diminution du nombre de pores à la surface. Un mécanisme analogue a déjà été proposé dans le "Current Burst Model" [218] (un modèle de croissance du silicium poreux). Ce modèle considère que la probabilité de passage du courant à un point précis de la surface diminue avec l'amélioration de la passivation/hydrogénation de la surface. Cet effet arrive à saturation dans le second régime car le maximum d'hydrogénation de la surface est atteint après une courte période [219]. Dans le troisième régime, le mécanisme responsable de la nouvelle augmentation n'est pas expliqué mais son origine est hypothétiquement attribuée à une accumulation d'hydrogène à l'intérieur du silicium [223].

Enfin, l'augmentation du diamètre des pores se produit simultanément à la diminution de la densité de pores. C'est la conséquence directe de l'existence d'une porosité constante.

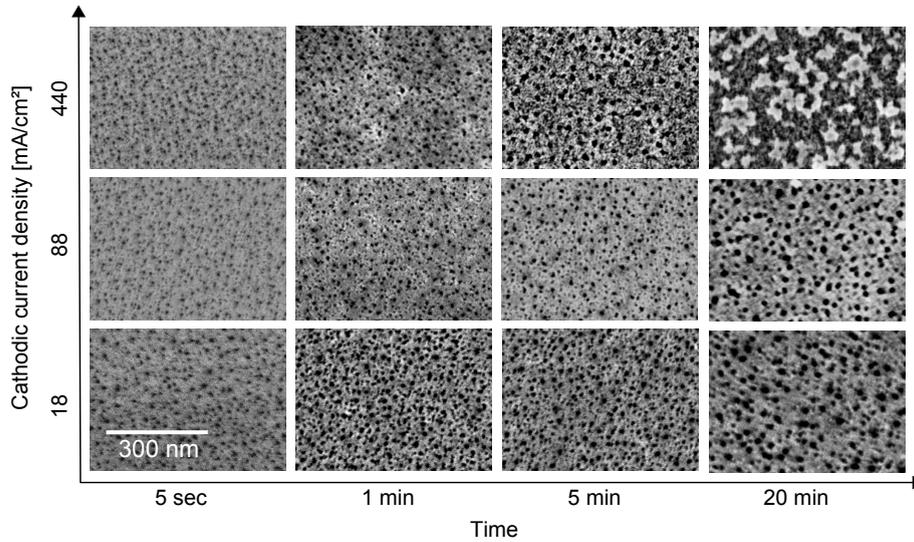


Figure A.1: Images SEM montrant l'influence des paramètres de la préparation cathodique (temps et densité de courant) sur la morphologie de surface du silicium mésoporeux formé à 18 mA/cm² pendant 100 secondes à partir de p⁺-Si.

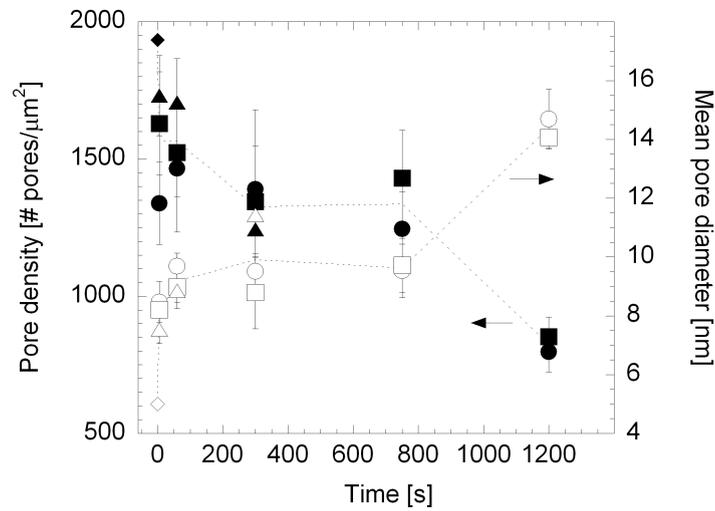


Figure A.2: Influence du temps de préparation cathodique sur la densité (points pleins) et la taille (points creux) des pores à la surface du silicium mésoporeux. Les densités de courant cathodique sont de 440 mA/cm² (triangles), 88 mA/cm² (carrés) and 18 mA/cm² (cercles). Les diamants représentent le silicium poreux formé sans passivation.

A.3 Impulsions cathodiques

Les figures A.3 et A.4 montrent l'effet morphologique de l'insertion d'impulsions cathodiques durant la formation de silicium mésoporeux. Dans la figure A.4, l'effet de la durée des impulsions sur la morphologie de surface est quantifié. La diminution du temps d'impulsion anodique et l'augmentation du temps d'impulsion cathodique mènent toutes deux à un élargissement des pores et à une diminution de leur densité.

L'effet des impulsions cathodiques affecte l'entièreté de la couche poreuse et semble se maintenir durant la croissance. En effet, la porosité totale et la porosité de surface sont équivalentes et varient simultanément. La figure A.5 montre la corrélation entre les porosités de surface et les porosités totales : la porosité des films augmente avec l'augmentation du rapport de la durée de l'impulsion cathodique sur la durée de l'impulsion anodique. Par exemple, les porosités sont approximativement égales à 20% pour un rapport de 1 (càd. diamètre de 13 nm) et montent jusqu'à 40% pour un rapport de 55 (diamètre de 32 nm). Cependant, la mesure de l'épaisseur des films à partir d'images SEM en coupe montre que la vitesse de croissance du film poreux est de 22 ± 1.5 nm/s. L'augmentation de la porosité et la stabilité de la vitesse de croissance impliquent une augmentation de la gravure électrochimique pour des polarisations cathodiques proportionnellement plus longues, en accord avec Cheng *et al.* [224].

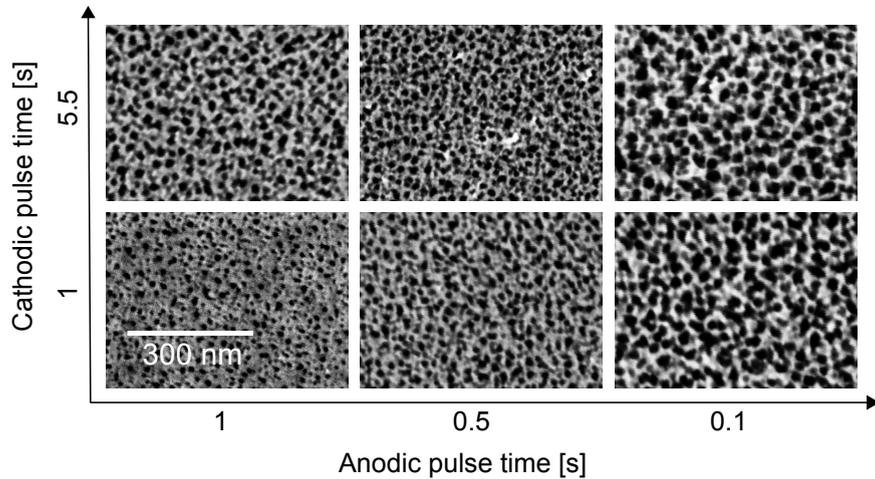


Figure A.3: Images SEM de la surface du silicium mésoporeux formé en alternant des impulsions anodiques (18 mA/cm^2) avec des impulsions cathodiques (-18 mA/cm^2) pour différentes durées d'impulsion.

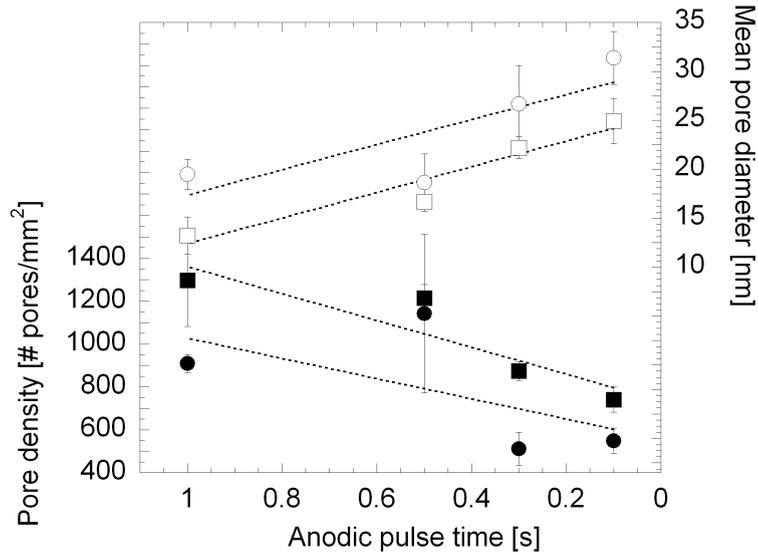


Figure A.4: Effet des temps d'impulsion sur la densité (points pleins) et le diamètre (points creux) des pores. Les temps d'impulsion cathodique sont égaux à 1 s (carrés) ou 5.5 s (cercles).

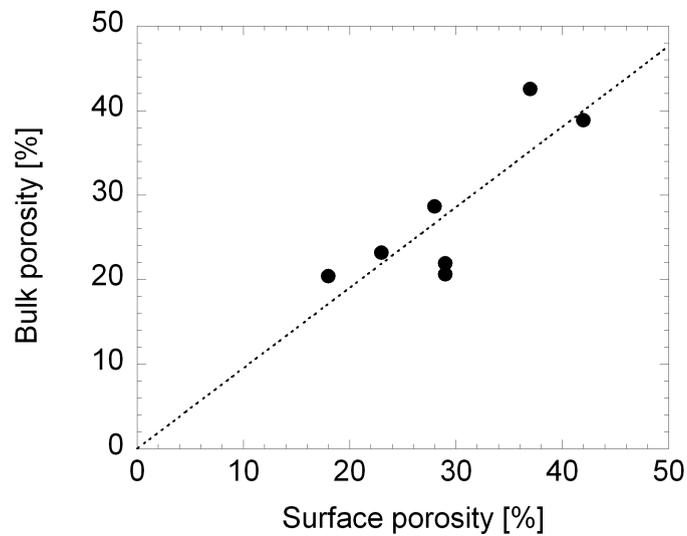


Figure A.5: Corrélation entre la porosité totale et la porosité de surface du silicium mésoporeux formé dans différents régimes d'impulsion cathodique. La ligne est une régression linéaire de pente 0.95.

A.3.1 Modèle de croissance

L'effet des impulsions cathodiques s'explique par l'insensibilité des surfaces $\{111\}$ par rapport à la polarisation cathodique [219]. La différence entre les surfaces $\{100\}$ et $\{111\}$ est utilisée pour élaborer le modèle de croissance phénoménologique illustré dans la figure A.6.

Juste après l'initiation, la polarisation cathodique est appliquée et la passivation des fonds de pores orientés $\{100\}$ est améliorée par rapport à celle des parois de pores orientés $\{111\}$. Rappelons que les parois des pores sont naturellement insensibles à la gravure électrochimique. La localisation de la passivation additionnelle au fond des pores diminue leur réactivité et contribue donc à homogénéiser la réactivité des différentes surfaces vis-à-vis du mécanisme de gravure électrochimique. En conséquence, l'impulsion anodique suivante débutera par une gravure isotrope du silicium. Ensuite, une fois la couche de passivation disparue, la gravure anisotrope au fond des pores est naturellement favorisée jusqu'à la fin de l'impulsion anodique. Ces étapes se succèdent jusqu'à ce que la passivation des parois des pores proches de la surface augmente suffisamment pour stopper complètement leur gravure. En effet l'augmentation de la hauteur des parois augmente la résistance due au transport des trous. A partir de ce moment, l'élargissement de la partie supérieure des pores s'arrête et l'effet des impulsions cathodiques est localisé à la base du film de silicium poreux.

Ce modèle permet d'expliquer les dépendances observées dans la figure A.4. Les courtes impulsions anodiques augmentent le diamètre des pores car la composante isotrope de la gravure est renforcée par rapport à la gravure spontanée au fond des pores, pour une même augmentation de la profondeur des pores. En effet, le temps de gravure isotrope est constant pour chaque impulsion anodique tandis que le temps de gravure anisotrope est directement proportionnel à la durée de l'impulsion. Pour de plus longues impulsions cathodiques, la gravure électrochimique des surfaces orientées $\{111\}$ augmente également car la passivation des surfaces orientées $\{100\}$ est améliorée.

A.4 Conclusion

La passivation cathodique peut être utilisée pour contrôler la morphologie de silicium mésoporeux de type p^+ . Premièrement, la densité de pores à la surface est diminuée par la préparation cathodique. Ce phénomène s'explique principalement par une diminution du nombre de sites d'initiation causée par la passivation de la surface à l'hydrogène.

Deuxièmement, la porosité de surface est modifiée par l'introduction d'impulsions cathodiques durant l'initiation du silicium mésoporeux. Cet effet est expliqué par le renforcement artificiel de l'anisotropie de la gravure électrochimique. En effet, les surfaces $\{100\}$ sont préférentiellement passivées par les impulsions cathodiques et cela entraîne une augmentation relative de la gravure électrochimique des surfaces $\{111\}$ pendant la phase de croissance anodique du silicium poreux. Il a également été montré que les impulsions cathodiques affectent l'entière du film de silicium poreux. Cela nous permet de proposer un modèle de croissance.

Les morphologies poreuses obtenues dans cette étude étendent la gamme disponible et pourraient se révéler utiles dans certaines applications. En outre, les résultats s'expliquent parfaitement grâce aux mécanismes de passivation cathodique par l'hydrogène (cfr. sous-section A.1.2), ce qui tend à valider ces mécanismes.

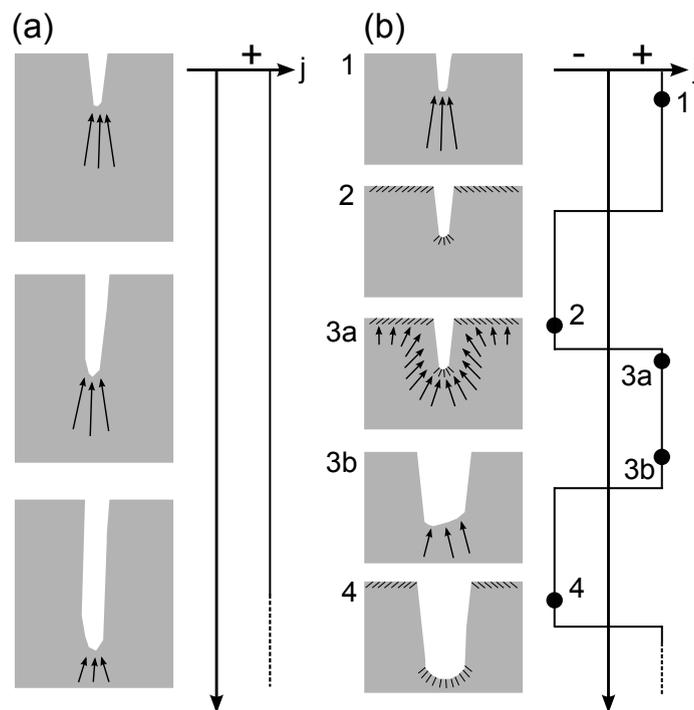


Figure A.6: Représentation schématique de l'initiation du silicium poreux durant (a) la polarisation anodique continue et (b) l'alternation d'impulsions cathodiques et anodiques. Les étapes représentent la morphologie de pores aux moments indiqués sur la ligne du temps marquant l'évolution de la densité de courant (j).

Annexe B

Silice Anodique Poreuse

Ce dernier chapitre s'intéresse à la silice anodique poreuse et s'inscrit dans la thématique, plus générale, des oxydes anodiques poreux. En effet, pour mieux comprendre la porosification des oxydes anodiques, il est intéressant d'étudier les spécificités de la formation de silice anodique poreuse. Le dispositif de caractérisation in-situ n'a pas été utilisé car nous nous concentrons sur le lien entre la morphologie du film poreux et les conditions d'anodisation.

L'objectif principal est d'arriver à former des films épais de silice poreuse pour les comparer à d'autres films d'oxyde anodique poreux. Cet objectif est atteint par l'anodisation du silicium dans de l'acide acétique à très haute densité de courant. Les pores formés sont très différents de ceux rencontrés dans l'oxyde d'aluminium poreux ou l'oxyde de titane poreux, par exemple. Cette différence pourrait s'expliquer par la différence d'efficacité de formation anodique : cette dernière est significativement plus élevée durant l'anodisation de la silice.

Sommaire

B.1	Contexte	186
B.2	Formation et morphologie	186
B.3	Mesures d'efficacité par ICP	193
B.4	Conclusion	195

B.1 Contexte

Les études relatives à la silice poreuse sont résumées dans la sous-section 1.3.5 : des films de silice poreuse peuvent être formés dans des électrolytes contenant des fluorures mais leur épaisseur est généralement limitée par la dissolution continue de la silice. En outre, la porosité de ces films semble directement liée au mécanisme de dissolution chimique de l'oxyde (cfr. figure 1.28). Afin de dépasser la limitation d'épaisseur, nous oxydons électrochimiquement le silicium dans des électrolytes ne contenant pas de fluorures pour former des films de silice poreuse chimiquement stables et épais.

Outre l'aspect morphologique, nous analysons l'efficacité anodique et l'efficacité de formation (cfr. figure 1.4). En effet, la part du courant ionique dédiée à l'éjection de cations dans l'électrolyte (càd. l'inverse de l'efficacité de formation) est un paramètre clé censé contrôler la porosification des films d'oxyde [32].

B.2 Formation et morphologie

La silice poreuse peut être formée sous contrôle galvanostatique ou potentiostatique. En fonction du mode de contrôle anodique, les films formés présentent des morphologies différentes.

En mode galvanostatique, la silice anodique poreuse est formée par l'anodisation d'un échantillon de silicium à 100 mA/cm^2 dans de l'acide acétique 10%. La figure B.1 montre les résultats de cette expérience d'anodisation : la courbe de voltage comporte trois régimes de croissance séparés par deux pics, tandis que la morphologie du film de silice présente une subdivision en trois couches de porosités différentes. L'ordre des trois régimes de la figure B.1 est déterminé en considérant que la silice anodique croît à l'interface oxyde/silicium [112, 141]. La correspondance entre les trois régimes et les trois couches suggère un lien entre les dimensions des pores et le potentiel.

La porosité visible dans la figure B.1 est globulaire : des pores (semi)-sphériques sont inclus dans une matrice de silice et peuvent, occasionnellement, se rejoindre. Ces pores sont très différents des pores tubulaires et verticaux observés dans les films d' Al_2O_3 ou de TiO_2 poreux [30, 36, 157, 158].

A titre informatif, le même type de morphologie poreuse globulaire est observée suite à l'anodisation galvanostatique de silicium dans de l'acide phosphorique (H_3PO_4 0.4 M). Cependant, dans cet autre électrolyte, la taille des pores est environ égale à 10 nm et ne semble pas varier avec le voltage ou la densité de courant.

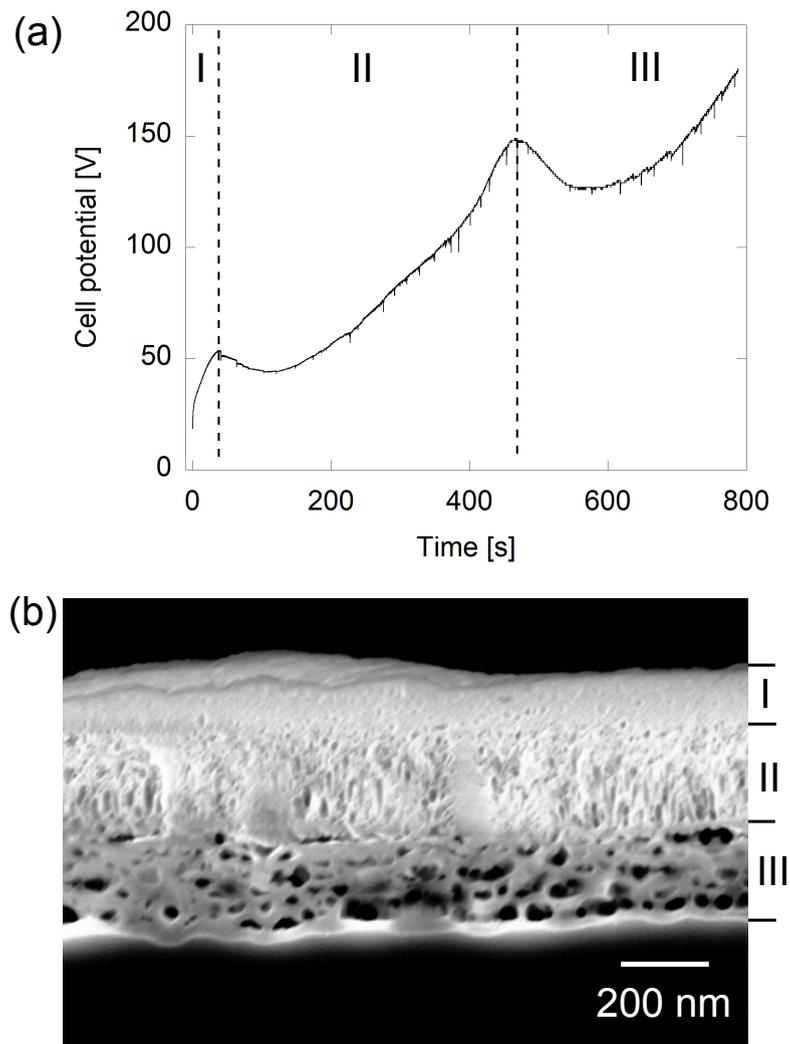


Figure B.1: (a) Evolution du potentiel pendant l'anodisation de silicium à 100 mA/cm^2 dans de l'acide acétique 10%. (b) Micrographie SEM en coupe du film de silice correspondant. Les trois couches de porosité distinctes sont supposées correspondre aux trois régimes d'évolution du potentiel.

Etant donné la possible dépendance entre le potentiel et la morphologie nous choisissons de poursuivre notre investigation par l'étude de la formation de silice poreuse dans l'acide acétique. En mode potentiostatique, le voltage est augmenté progressivement jusqu'à une valeur nominale : ne pas appliquer directement un échelon de potentiel permet d'empêcher que le courant à fournir par la source ne dépasse la limite de 100 mA au début de l'anodisation (cfr. figure 1.5(b)). Les figures B.2 à B.4 présentent trois exemples représentatifs d'anodisation et montrent que l'anodisation potentiostatique mène à la formation de silice poreuse ayant également une porosité globulaire. Cependant, les films formés à 50 et 125 V montrent des signes de fracture mécanique et de délamination partielle.

L'observation la plus surprenante concerne la présence d'oscillations durables dans le signal de courant pour les anodisations à 50 et 125 V : ces oscillations sont caractérisées par d'abruptes augmentations du courant. A nouveau, la formation de silice anodique est associée à la présence d'oscillations dans le signal électrique.

Pour analyser ces résultats nous divisons les expériences en deux groupes. D'une part, les films formés à 50 et 125 V montrent des signes de fracture, sont relativement épais, et le signal de courant correspondant oscille. D'autre part, le film formé à 100 V est singulièrement mince, ne montre pas de signe de fracture, et le signal de courant correspondant tend vers zéro sans osciller. Ces observations nous permettent de proposer plusieurs explications au mécanisme de croissance de ces films de silice poreuse :

- La formation de pores de grande taille bloque la croissance de l'oxyde en bloquant la conduction ionique, qui ne peut avoir lieu que dans l'oxyde lui-même (cfr. figure B.3).
- La croissance est rétablie par la fracture du film : l'électrolyte conducteur pénètre dans les pores et court-circuite la couche poreuse isolante.
- L'apparition d'oscillations dans le signal électrique est associée à la croissance ou à la fracture du film (cfr. figures B.2 et B.4).

Sur la base de ces hypothèses, nous pourrions envisager que chaque augmentation brutale du courant (càd. chaque oscillation) marque un rétablissement de la cinétique de croissance provoqué par une fracture du film poreux : l'origine des oscillations serait donc une fracture du film de silice.

Cependant, les fractures mécaniques n'ont pas la périodicité des oscillations de courant et il nous semble plus pertinent de penser que les oscillations sont intrinsèquement liées à la croissance du film, elle-même permise par la fracture.

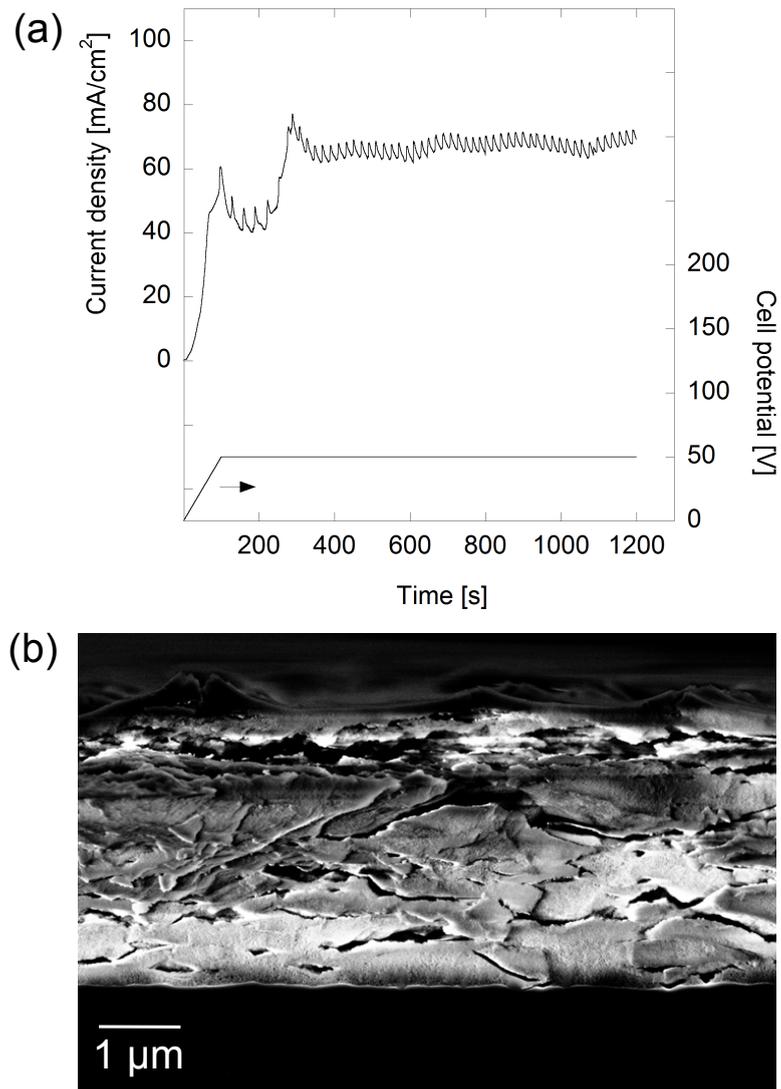


Figure B.2: (a) Evolution du courant pendant l'anodisation de silicium au potentiel de cellule indiqué : 50 V en valeur nominale. (b) Micrographie SEM en coupe du film de silice correspondant.

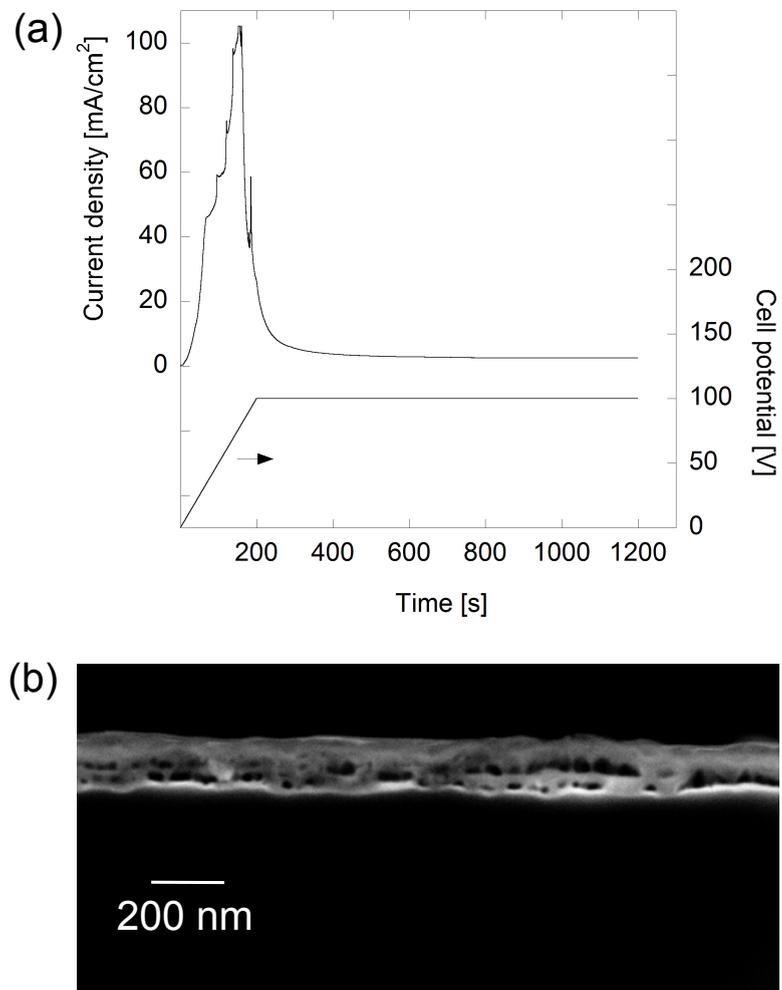


Figure B.3: (a) Evolution du courant pendant l'anodisation de silicium au potentiel de cellule indiqué : 100 V en valeur nominale. (b) Micrographie SEM en coupe du film de silice correspondant.

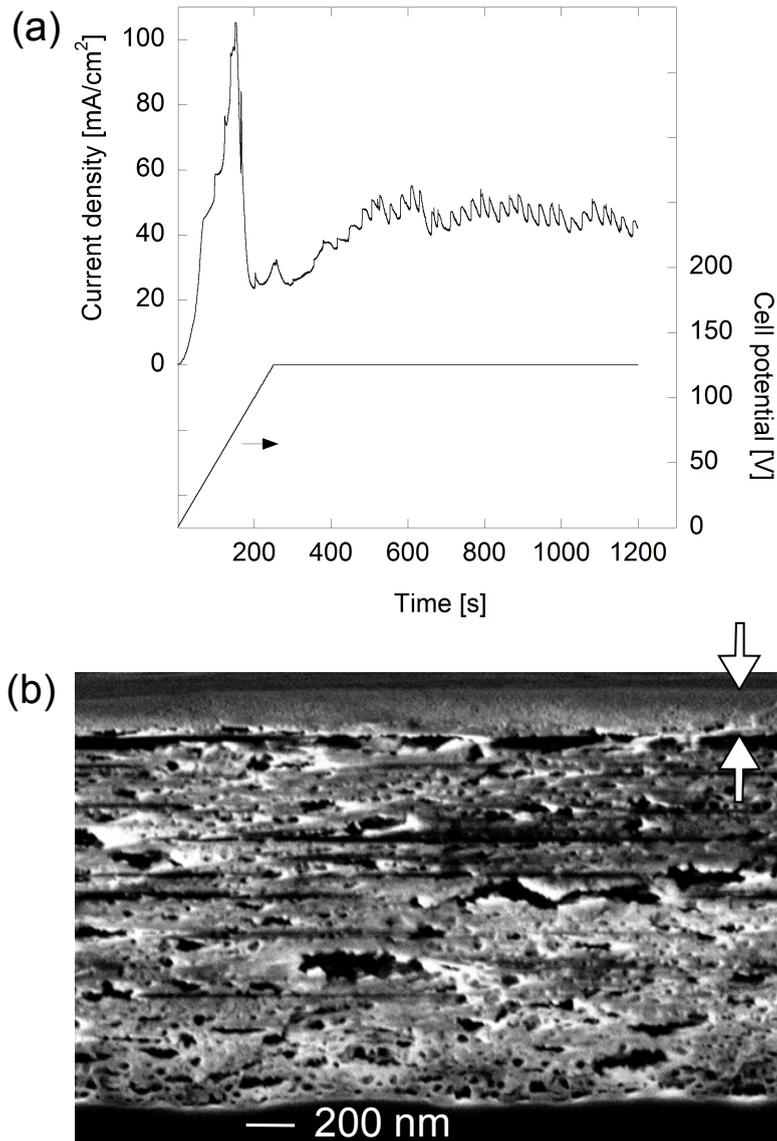


Figure B.4: (a) Evolution du courant pendant l'anodisation de silicium au potentiel de cellule indiqué : 125 V en valeur nominale. (b) Micrographie SEM en coupe du film de silice correspondant. Le silicium est la couche sombre en bas de l'image et les flèches indiquent une couche de silice où la taille des pores est significativement plus faible que dans le reste du film.

A ce stade, nous n'avons pas déterminé l'origine de ces fractures et la raison de leur absence lors de l'anodisation à 100 V.

Finalement, la corrélation entre le potentiel d'anodisation et la taille des pores est confirmée dans la figure B.5, obtenue en caractérisant la morphologie de l'ensemble des films de silice poreuse formés potentiostatiquement. Dans cette figure, on remarque une augmentation de la dispersion des diamètres des pores avec l'augmentation du diamètre moyen. Ceci traduit le fait que des pores de petite taille (~ 10 nm) continuent d'apparaître à côté des pores plus grands lors de la croissance de silice à plus haut potentiel.

Cette corrélation entre le voltage et la taille des pores permet d'expliquer la présence d'une couche de plus faible porosité au-dessus du film poreux formé à 125 V : elle se serait formée à plus faible potentiel pendant l'augmentation progressive de ce dernier.

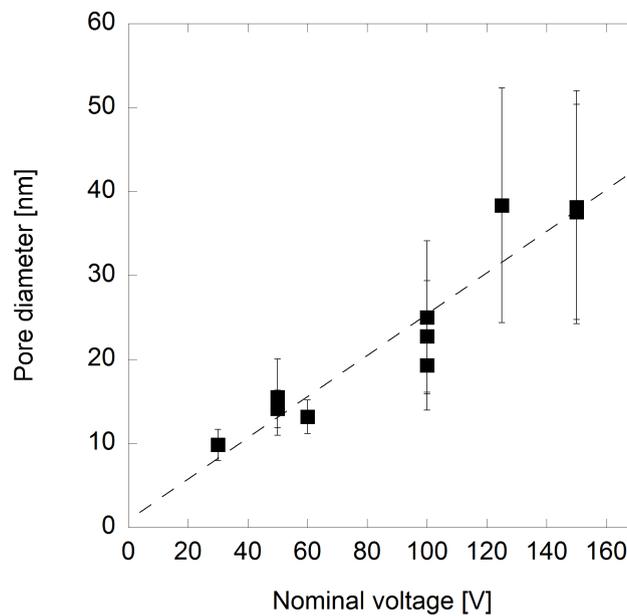


Figure B.5: Corrélation entre le voltage nominal d'anodisation et le diamètre moyen des pores, mesuré à proximité de l'interface silicium-oxyde. Les barres d'erreur sont les écarts-types sur la mesure des diamètres pour le film de silice.

B.3 Mesures d'efficacité par ICP

L'efficacité de formation de l'oxyde est mesurée afin d'étudier le mécanisme de porosification. En effet, selon la théorie d'Hebert, l'efficacité de formation de l'oxyde devrait être comprise entre 60 et 68% pour initier une porosification tubulaire et auto-organisée de la silice, c.à.d. semblable à la porosification classique d'oxyde d'aluminium ou de titane [32]. Etant donnée la porosité singulière de nos films, nous pouvons nous attendre à ce que l'efficacité de formation de la silice poreuse ne soit pas comprise entre ces limites.

La première étape consiste à mesurer par ICP la masse de silicium éjectée dans l'électrolyte au cours de l'anodisation ($m_{Si} [\frac{g}{litre}]$), en la mesurant à la fin de l'expérience. En pratique, la valeur de m_{Si} est toujours inférieure à la limite de détection de l'ICP et sera, de manière conservatrice, supposée égale à la limite de détection. Cette mesure permet de calculer la quantité de charges (maximale) associée à l'éjection des cations Si en fonction du volume de la solution (0.3 litre) et de la masse molaire du silicium ($28 [\frac{g}{mol}]$) :

$$Q_e [C] = \frac{4 \cdot 96500 [\frac{C}{mol}] \cdot 0.3 \text{ litre} \cdot m_{Si}}{28 [\frac{g}{mol}]} \quad (B.1)$$

La deuxième étape consiste à dissoudre complètement le film d'oxyde poreux dans une nouvelle solution et d'y mesurer par ICP la quantité de Si dissous. Comme précédemment, cette mesure permet de calculer la quantité de charges impliquées dans la croissance du film (Q_c). Ensuite, la valeur moyenne de l'efficacité de formation de chaque couche d'oxyde est donnée par (cfr. figure 1.4) :

$$\text{Efficacité de formation} = \frac{Q_c}{Q_c + Q_e} \quad (B.2)$$

Cette valeur d'efficacité de formation est une borne inférieure car Q_e est une valeur maximale. La figure B.6 présente donc les efficacités de formation minimales de l'oxyde pour différents potentiels d'anodisation. Nos résultats sont en accord avec la théorie d'Hebert car les efficacités mesurées n'entrent pas dans la gamme 60-68% et que nos films ne se porosifient pas selon le mécanisme associé à ces limites.

La mesure de Q_c permet aussi de calculer l'efficacité anodique, c'est-à-dire la part de charges impliquées dans la croissance. Celle-ci est inférieure à 4% pendant la formation de silice anodique poreuse tandis que l'efficacité anodique de métaux valves (ex : Al, Ti) est supérieure à 60% [9] : cette différence pourrait également être à l'origine de la morphologie atypique de la silice poreuse.

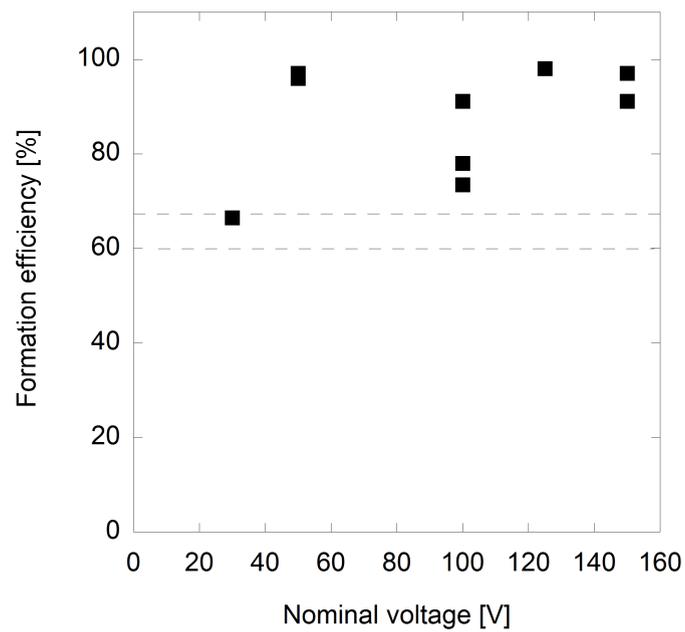


Figure B.6: Représentation de la valeur minimale de l'efficacité de formation d'oxyde mesurée pour des films formé à différents voltages. Les lignes discontinues indiquent les limites d'efficacité, définies par Hebert, entre lesquelles une porosification tubulaire et auto-organisée de la silice est supposée se produire [32].

B.4 Conclusion

L'anodisation de silicium à haut potentiel ou à haute densité de courant permet de former des films de silice poreuse dans des électrolytes ne contenant pas de fluorures. En mode potentiostatique, des oscillations durables de courant peuvent être observées et ont été associées à la croissance continue de la silice poreuse. Ces oscillations s'inscrivent donc dans le contexte général des oscillations discutées dans la littérature (cfr. chapitre 1) et étudiées dans les chapitres 4 et 5.

La morphologie de la silice poreuse est constituée d'inclusions sphériques dans la matrice de silice. Cette morphologie est atypique par rapport à celle d'autres oxydes anodiques poreux : elle pourrait être le résultat d'une efficacité de formation d'oxyde particulièrement élevée ou d'une efficacité anodique particulièrement faible. Il est également possible que des effets thermiques interviennent du fait du réchauffement local induit par le passage d'une densité de courant élevée.

Finalement, le régime de formation de la silice poreuse nécessite des courants et des voltages très importants : supérieurs à 200 V pour plusieurs centaines de milliampères. La puissance des sources électriques disponibles étant limitée, il n'a pas été possible de poursuivre ces investigations de manière pertinente. En conclusion, il est possible de former des films de silice poreuse épais. La porosité de ces films est globulaire et, à ce stade, il est difficile de dire s'ils auront une utilité pratique.

Bibliographie

- [1] F. Blaffart, Q. Van Overmeere, T. Pardoën, J. Proost, In situ monitoring of electrostriction in anodic and thermal silicon dioxide thin films, *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013) 1945–1954.
- [2] J. Proost, F. Blaffart, H. Idrissi, S. Turner, On the origin of damped electrochemical oscillations at silicon anodes (revisited), *ChemPhysChem* (à paraître).
- [3] F. Blaffart, Q. Van Overmeere, F. Van Wonterghem, J. Proost, In-situ monitoring of electrochemical oscillations during the transition between dense and porous anodic silica formation (à paraître).
- [4] F. Blaffart, A. Boucherif, V. Aimez, R. Arès, Control of mesoporous silicon initiation by cathodic passivation, *Electrochemistry Communications* 36 (2013) 84–87.
- [5] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, 1980.
- [6] C. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, 1998.
- [7] N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier, 1998.
- [8] D. Pletcher, F. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990.
- [9] M. Lohrengel, Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals : High field regime, *Materials Science and Engineering R : Reports* 11 (1993) 243–294.
- [10] H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, P. Skeldon, G. Thompson, Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys, *Corrosion Science* 45 (2003) 2063–2073.

- [11] X. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [12] J.-N. Chazalviel, Ionic processes through the interfacial oxide in the anodic dissolution of silicon, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 865–875.
- [13] N. Khalil, J. Leach, The anodic oxidation of valve metals-I. determination of ionic transport numbers by α -spectrometry, *Electrochimica Acta* 31 (1986) 1279–1285.
- [14] J. Leach, B. Pearson, Crystallization in anodic oxide films, *Corrosion Science* 28 (1988) 43–56.
- [15] J. Davies, B. Domeij, J. Pringle, F. Brown, Anodic film formation, *Journal of the Electrochemical Society* 112 (1965).
- [16] D. Mercier, Q. Van Overmeere, R. Santoro, J. Proost, In-situ optical emission spectrometry during galvanostatic aluminum anodising, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1329–1336.
- [17] Q. Van Overmeere, D. Mercier, R. Santoro, J. Proost, In situ optical emission spectrometry during porous anodic alumina initiation and growth in phosphoric acid, *Electrochemical and Solid-State Letters* 15 (2012) C1–C4.
- [18] A. Güntherschulze, H. Betz, Die bewegung der ionengitter von isolatoren bei extremen elektrischen feldstärken, *Zeitschrift für Physik* 92 (1934) 367–374.
- [19] E. Verwey, Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields the formation of the anodic oxide film on aluminium, *Physica* 2 (1935) 1059–1063.
- [20] N. Cabrera, N. Mott, Theory of the oxidation of metals, *Reports on Progress in Physics* 12 (1949) 163–184.
- [21] H. Habazaki, K. Takahiro, S. Yamaguchi, K. Shimizu, P. Skeldon, G. Thompson, G. Wood, Importance of amorphous-to-crystalline transitions for ionic transport and oxygen generation in anodic films, *Philosophical Magazine A : Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties* 80 (2000) 1027–1042.
- [22] Z. Weinberg, On tunneling in metal-oxide-silicon structures, *Journal of Applied Physics* 53 (1982) 5052–5056.
- [23] B. Yang, P. Lai, H. Wong, Conduction mechanisms in MOS gate dielectric films, *Microelectronics Reliability* 44 (2004) 709–718.

- [24] S. Lombardo, J. Stathis, B. Linder, K. Pey, F. Palumbo, C. Tung, Dielectric breakdown mechanisms in gate oxides, *Journal of Applied Physics* 98 (2005).
- [25] G. Krieger, R. Swanson, Fowler-Nordheim electron tunneling in thin Si-SiO₂-Al structures, *Journal of Applied Physics* 52 (1981) 5710–5717.
- [26] N. Jaeger, G. Klein, B. Myrvaagnes, Electron injection into anodic valve metal oxides II. Further experimental results for Ta₂O₅, Nb₂O₅, and Al₂O₃, *Journal of the Electrochemical Society* 119 (1972) 1531–1538.
- [27] J. Schultze, L. Elfenthal, Electron-transfer reactions on pure and modified oxide films, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 204 (1986) 153–171.
- [28] M. Nafria, J. Sune, X. Aymerich, Breakdown of thin gate silicon dioxide films - A review, *Microelectronics Reliability* 36 (1996) 871–905.
- [29] D. Dimaria, Defect production, degradation, and breakdown of silicon dioxide films, *Solid-State Electronics* 41 (1997) 957–965.
- [30] Q. Van Overmeere, The role of internal stress on the growth and breakdown of barrier and porous anodic oxide films, Ph.D. thesis, Université catholique de Louvain, 2011.
- [31] T. Pauporté, J. Finne, Impedance spectroscopy study of anodic growth of thick zirconium oxide films in H₂SO₄, Na₂SO₄ and NaOH solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 33–41.
- [32] K. Hebert, S. Albu, I. Paramasivam, P. Schmuki, Morphological instability leading to formation of porous anodic oxide films, *Nature Materials* 11 (2012) 162–166.
- [33] A. Davenport, G. Burstein, Concerning the distribution of the overpotential during anodic oxide film growth, *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990) 1496–1501.
- [34] J. Vanhumbecq, In situ monitoring of the internal stress evolution during titanium thin film anodising, Ph.D. thesis, Université catholique de Louvain, 2008.
- [35] J. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 621 (2008) 254–266.
- [36] J. O’Sullivan, W. G.C., Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum, *Proceedings of the Royal Society of London. A, Mathematical and Physical Sciences* 317 (1970) 511–543.

- [37] W.-J. Lee, W. Smyrl, Zirconium oxide nanotubes synthesized via direct electrochemical anodization, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005) B7–B9.
- [38] J. Choi, J. Lim, S. Lee, J. Chang, K. Kim, M. Cho, Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H₃PO₄, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5502–5507.
- [39] N. Khalil, J. Leach, The anodic oxidation of valve metals-III. Transport processes and their correlation with film contamination by fluoride as measured by XPS, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1769–1772.
- [40] J. Leach, B. Pearson, The conditions for incorporation of electrolyte ions into anodic oxides, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 1263–1270.
- [41] J. Banter, Incorporation of ions in anodic oxide films on zirconium and their effect on film behavior, *Journal of the Electrochemical Society* 114 (1967) 508–511.
- [42] Q. Van Overmeere, J. Proost, Stress-affected and stress-affecting instabilities during the growth of anodic oxide films, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10507–10515.
- [43] J. Yahalom, J. Zahavi, Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti, *Electrochimica Acta* 15 (1970) 1429–1435.
- [44] J.-F. Vanhumbecq, H. Tian, D. Schryvers, J. Proost, Stress-assisted crystallisation in anodic titania, *Corrosion Science* 53 (2011) 1269–1277.
- [45] O. Teschke, M. Kleinke, Stability criteria for buckling of thin anodic films on aluminum, *Thin Solid Films* 226 (1993) 74–81.
- [46] F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, Breakdown phenomena during the growth of anodic oxide films on zirconium metal : influence of experimental parameters on electrical and mechanical breakdown, *Journal of the Electrochemical Society* 131 (1984) 2901–2906.
- [47] K. Hebert, J. Houser, A model for coupled electrical migration and stress-driven transport in anodic oxide films, *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) C275–C281.
- [48] S. Garcia-Vergara, L. Iglesias-Rubianes, C. Blanco-Pinzon, P. Skeldon, G. Thompson, P. Campestrini, Mechanical instability and pore generation in anodic alumina, *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 462 (2006) 2345–2358.

- [49] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Applied Physics Letters* 72 (1998) 1173–1175.
- [50] J. Houser, K. Hebert, The role of viscous flow of oxide in the growth of self-ordered porous anodic alumina films, *Nature Materials* 8 (2009) 415–420.
- [51] J. S. L. Bradhurst, D. H. and Leach, The mechanical properties of thin anodic films on aluminum, *Journal of the Electrochemical Society* 113 (1966) 1245–1249.
- [52] D. Vermilyea, Stresses in anodic films, *Journal of the Electrochemical Society* 110 (1963) 345–346.
- [53] J.-F. Vanhumbecq, J. Proost, On the contribution of electrostriction to charge-induced stresses in anodic oxide films, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6165–6172.
- [54] K. Ueno, S.-I. Pyun, M. Seo, Stresses of a titanium thin film electrode generated during anodic oxidation by a beam bending method, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 4519–4523.
- [55] F. Decker, E. Pantano, D. Dini, S. Cattarin, S. Maffi, G. Razzini, Use of the bending-beam-method for the study of the anodic oxidation of Si in dilute fluoride media, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4607–4613.
- [56] S. Cattarin, F. Decker, D. Dini, B. Margesin, In-situ detection of stress in oxide films during Si electrodisolution in acidic fluoride electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 474 (1999) 182–187.
- [57] V. Lehmann, On the origin of electrochemical oscillations at silicon electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 1313–1318.
- [58] N. Pilling, R. Bedworth, The oxidation of metals at high temperatures, *Journal of the Institute of Metals* 29 (1923) 529–591.
- [59] J. Nelson, R. Oriani, Stress generation during anodic oxidation of titanium and aluminum, *Corrosion Science* 34 (1993) 307–326.
- [60] S.-M. Moon, S.-I. Pyun, The mechanism of stress generation during the growth of anodic oxide films on pure aluminium in acidic solutions, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3117–3126.
- [61] S. Benjamin, F. Khalid, Stress generated on aluminum during anodization as a function of current density and pH, *Oxidation of Metals* 52 (1999) 209–224.

- [62] O. Çapraz, P. Shrotriya, K. Hebert, Measurement of stress changes during growth and dissolution of anodic oxide films on aluminum, *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014) D256–D262.
- [63] K. Hebert, O. Çapraz, P. Shrotriya, In situ stress measurements during formation of self-organized porous anodic alumina, 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry Symposium 7 (2013).
- [64] W. Haiss, Surface stress of clean and adsorbate-covered solids, *Reports on Progress in Physics* 64 (2001) 591–648.
- [65] C. Zangmeister, U. Bertocci, C. Beauchamp, G. Stafford, In situ stress measurements during the electrochemical adsorption/desorption of self-assembled monolayers, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6778–6786.
- [66] J. Vermaak, C. Mays, D. Kuhlmann-Wilsdorf, On surface stress and surface tension. I. Theoretical considerations, *Surface Science* 12 (1968) 128–133.
- [67] R. Berger, E. Delamarche, H. Lang, C. Gerber, G. J.k., E. Meyer, H.-J. Güntherodt, Surface stress in the self-assembly of alkanethiols on gold probed by a force microscopy technique, *Applied Physics A : Materials Science and Processing* 66 (1998) S55–S59.
- [68] J. Shin, U. Bertocci, G. Stafford, In situ stress measurement during hydrogen sorption on ultrathin (111)-textured Pd films in alkaline electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011) F127–F134.
- [69] R. Viswanath, D. Kramer, J. Weissmüller, Adsorbate effects on the surface stress-charge response of platinum electrodes, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2757–2767.
- [70] O. Kongstein, U. Bertocci, G. Stafford, In situ stress measurements during copper electrodeposition on (111)-textured Au, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) C116–C123.
- [71] X. Zhao, Z. Suo, Electrostriction in elastic dielectrics undergoing large deformation, *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 123530.
- [72] H. Lee, Y. Peng, Y. Shkel, Strain-dielectric response of dielectrics as foundation for electrostriction stresses, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 074104.
- [73] R. McMeeking, C. Landis, Electrostatic forces and stored energy for deformable dielectric materials, *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME* 72 (2005) 581–590.

- [74] L. Landau, E. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, 1960.
- [75] Y. Shkel, D. Klingenberg, Electrostriction of polarizable materials : Comparison of models with experimental data, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 7834–7843.
- [76] Q. Van Overmeere, F. Blaffart, F. La Mantia, F. Di Quarto, J. Proost, Electromechanical coupling in anodic niobium oxide : Electric field-induced strain, internal stress, and dielectric response, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 113529.
- [77] R. Yimmirun, P. Moses, R. Newnham, R. Meyer Jr., Electrostrictive strain in low-permittivity dielectrics, *Journal of Electroceramics* 8 (2002) 87–98.
- [78] C. Matthews, J. Ord, W. Wang, Optical anisotropy and electrostriction in the anodic oxide of niobium, *Journal of the Electrochemical Society* 130 (1982) 285–290.
- [79] J. Ord, W. Wang, Optical anisotropy and electrostriction in the anodic oxide of tantalum, *Journal of the Electrochemical Society* 130 (1983) 1809–1814.
- [80] N. Wüthrich, The measurement of electrostrictive stresses in anodic barrier layers on aluminium by means of a membrane method, *Electrochimica Acta* 25 (1980) 819–825.
- [81] V. Lehmann, H. Föll, Minority carrier diffusion length mapping silicon wafers using a Si-electrolyte-contact, *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 2831–2835.
- [82] D. Turner, Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions, *Journal of the electrochemical Society* (1958) 1–8.
- [83] H. Lewerenz, Anodic oxides on silicon, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 847–864.
- [84] D. Dini, S. Cattarin, F. Decker, Monitoring anodic silicon dissolution in acidic fluoride electrolyte by the mirage effect, *Journal of Porous Materials* 7 (2000) 17–21.
- [85] J. Grzanna, H. Jungblut, H. Lewerenz, A model for electrochemical oscillations at the Si|electrolyte contact : part I. Theoretical development, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 486 (2000) 181–189.

- [86] D. Monk, D. Soane, R. Howe, A review of the chemical reaction mechanism and kinetics for hydrofluoric acid etching of silicon dioxide for surface micromachining applications, *Thin Solid Films* 232 (1993) 1–12.
- [87] F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, In-situ infrared characterization of the electrochemical dissolution of silicon in a fluoride electrolyte, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 64-65 (1993) 395–402.
- [88] X. Zhang, S. Collins, R. Smith, Porous silicon formation and electropolishing of silicon by anodic polarization in HF solution, *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989) 1561–1565.
- [89] V. Lehmann, U. Gösele, Porous silicon formation : A quantum wire effect, *Applied Physics Letters* 58 (1991) 856–858.
- [90] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon : Instrumentation, Science, Materials and Applications*, Wiley-VCH, 2002.
- [91] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart, On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon, *Materials Science and Engineering : B* 69-70 (2000) 11–22.
- [92] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, Formation and application of porous silicon, *Materials Science and Engineering R* 39 (2002) 93–141.
- [93] K. Chao, S. Kao, C. Yang, M. Hseu, T. Tsai, Formation of high aspect ratio macropore array on p-type silicon, *Electrochemical and Solid-State Letters* 3 (2000) 489–492.
- [94] L. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Applied Physics Letters* 57 (1990) 1046–1048.
- [95] V. Torres-Costa, R. Martín-Palma, Application of nanostructured porous silicon in the field of optics. a review, *Journal of Materials Science* 45 (2010) 2823–2838.
- [96] A. Boucherif, N. Blanchard, P. Regreny, O. Marty, G. Guillot, G. Grenet, V. Lysenko, Tensile strain engineering of Si thin films using porous Si substrates, *Thin Solid Films* 518 (2010) 2466–2469.
- [97] I. Kuzma-Filipek, F. Duerinckx, E. Van Kerschaver, K. Van Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, J. Poortmans, Chirped porous silicon reflectors for thin-film epitaxial silicon solar cells, *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 073529.

- [98] V. Lehmann, The physics of macropore formation in low doped n-type silicon, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 2836.
- [99] M. Bassu, L. Strambini, G. Giuseppe Barillaro, Advances in electrochemical micromachining of silicon : towards MEMS fabrication, *Procedia Engineering* 25 (2011) 1653 – 1656.
- [100] V. Lehmann, S. Ronnebeck, The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon, *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999) 2968–2975.
- [101] P. Schmidt, W. Michel, Anodic formation of oxide films on silicon, *Journal of the electrochemical Society* 104 (1957) 230–236.
- [102] G. Jain, A. Prasad, B. Chakravarty, On the mechanism of the anodic oxidation of Si at constant voltage, *Journal of the electrochemical Society* 126 (1979) 89–92.
- [103] E. Duffek, C. Mylroie, E. Benjamini, Electrode reactions and mechanism of silicon anodization in N-methylacetamide, *Journal of the electrochemical Society* 111 (1964) 1042–1046.
- [104] V. Parkhutik, Y. Chu, H. You, Z. Nagy, P. Montano, X-ray reflectivity study of formation of multilayer porous anodic oxides of silicon, *Journal of Porous Materials* 7 (2000) 27–31.
- [105] L. Young, F. Zobel, An ellipsometric study of steady-state high field ionic conduction in anodic oxide films on tantalum, niobium, and silicon, *Journal of the electrochemical Society* 113 (1966) 277–284.
- [106] A. Revesz, Anodic oxidation of silicon in KNO_3 -N-methylacetamide solution : interface properties, *Journal of the electrochemical Society* 114 (1967) 629–632.
- [107] G. Mende, E. Hensel, F. Fenske, H. Flietner, The electrophysical properties of anodically grown silicon oxide films, *Thin Solid Films* 168 (1989) 51–60.
- [108] K. Ghowsi, R. Gale, Theoretical model of the anodic oxidation growth kinetics of Si at constant voltage, *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989) 867–871.
- [109] M. Madou, S. Morrison, V. Bondarenko, Introduction of impurities in anodically grown silica, *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 229–235.

- [110] K. Ohnishi, A. Ito, Y. Takahashi, S. Miyazaki, Growth and characterization of anodic oxidized films in pure water, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 : Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 41 (2002) 1235–1240.
- [111] B. Nadji, Investigation and study of the electrical characteristics of anodic oxide films SiO₂ annealed at various temperatures, *Journal of Materials Processing Technology* 181 (2007) 230–234.
- [112] J. Bardwell, K. Clark, D. Mitchell, D. Bisailion, G. Sproule, B. MacDougall, M. Graham, Growth and characterization of room temperature anodic SiO₂ films, *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993) 2135–2138.
- [113] J. Bardwell, N. Draper, P. Schmuki, Growth and characterization of anodic oxides on Si(100) formed in 0.1 M hydrochloric acid, *Journal of Applied Physics* 79 (1996) 8761–8769.
- [114] T. Hung, H. Wong, Y. Cheng, C. Pun, New design of anodic oxidation reactor for high-quality gate oxide preparation, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 3747–3750.
- [115] J. Faust Jr., E. Palik, Study of the orientation dependent etching and initial anodization of Si in and aqueous KOH, *Journal of the Electrochemical Society* 130 (1983) 1413–1420.
- [116] M. Grecea, C. Rotaru, N. Nastase, G. Craciun, Physical properties of SiO₂ thin films obtained by anodic oxidation, *Journal of Molecular Structure* 480-481 (1999) 607–610.
- [117] K. Clark, J. Bardwell, J.-M. Baribeau, Physical characterization of ultrathin anodic silicon oxide films, *Journal of Applied Physics* 76 (1994) 3114–3122.
- [118] P. Schmuki, H. Bohni, J. Bardwell, In situ characterization of anodic silicon oxide films by AC impedance measurements, *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995) 1705–1712.
- [119] D. Landheer, J. Bardwell, K. Clark, Electrical properties of thin anodic oxides formed on silicon in aqueous NH₄OH solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 1309–1312.
- [120] V. Parkhutik, Kinetics, composition and mechanism of anodic oxide growth on silicon in water-containing electrolytes, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 1611–1616.

- [121] V. Parkhutik, Silicon anodic oxides grown in the oscillatory anodisation regime - kinetics of growth, composition and electrical properties, *Solid-State Electronics* 45 (2001) 1451–1463.
- [122] R. Fenollosa, H. You, Y. Chu, V. Parkhutik, X-ray reflectivity study of formation of multilayer porous anodic oxides of silicon, *Materials Science and Engineering A* 288 (2000) 235–238.
- [123] K. Beckmann, N. Harrick, Hydrides and hydroxyls in thin silicon dioxide films, *Journal of the Electrochemical Society* 118 (1971) 614–619.
- [124] D. L. Griscom, Optical properties and structure of defects in silica glass, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* 99 (1991) 923–942.
- [125] K. Davis, M. Tomozawa, Water diffusion into silica glass : Structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity, *Journal of Non-Crystalline Solids* 185 (1995) 203–220.
- [126] K. Davis, M. Tomozawa, An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 201 (1996) 177–198.
- [127] A. Al-Bayati, K. Orrman-Rossiter, J. van den Berg, D. Armour, Composition and structure of the native Si oxide by high depth resolution medium energy ion scattering, *Surface Science* 241 (1991) 91–102.
- [128] V. Burrows, Y. Chabal, G. Higashi, K. Raghavachari, S. Christman, Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment : hydrogen termination and surface morphology, *Applied Physics Letters* 53 (1988) 998–1000.
- [129] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada, Growth of native oxide on a silicon surface, *Journal of Applied Physics* 68 (1990) 1272–1281.
- [130] B. Deal, A. Grove, General relationship for the thermal oxidation of silicon, *Journal of Applied Physics* 36 (1965) 3770–3778.
- [131] E. Irene, D. Dong, R. Zeto, Residual stress, chemical etch rate, refractive index, and density measurements on SiO₂ films prepared using high pressure oxygen, *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 396–399.
- [132] K. Hebert, S. Zafar, E. Irene, R. Kuehn, T. McCarthy, E. Demirlioglu, Measurement of the refractive index of thin SiO₂ films using tunneling current oscillations and ellipsometry, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 266–268.

- [133] C. Domínguez, J. Rodríguez, F. Muñoz, N. Zine, Effect of rapid thermal annealing on properties of plasma enhanced CVD silicon oxide films, *Thin Solid Films* 346 (1999) 202–206.
- [134] L. Hench, J. West, The sol-gel process, *Chemical Reviews* 90 (1990) 33–72.
- [135] C. Mulder, G. van Leeuwen-Stienstra, J. van Lierop, J. Woerdman, Chain-like structure of ultra-low density SiO₂ sol-gel glass observed by TEM, *Journal of Non-Crystalline Solids* 82 (1986) 148–153.
- [136] J. Zhong, D. Greenspan, Processing and properties of sol-gel bioactive glasses, *Journal of Biomedical Materials Research* 53 (2000) 694–701.
- [137] H. Lewerenz, H. Jungblut, S. Rauscher, Surface analysis of the electropolishing layer on Si(111) in ammonium fluoride solution, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4615–4627.
- [138] H. Jungblut, H. Lewerenz, Photo-induced ultrathin electropolishing layers on silicon : Formation, composition and structural properties, *Applied Surface Science* 168 (2000) 194–197.
- [139] C. Da Fonseca, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, In situ infrared characterisation of the interfacial oxide during the anodic dissolution of a silicon electrode in fluoride electrolytes, *Surface Science* 365 (1996) 1–14.
- [140] P. Schmidt, A. Owen, Anodic oxide films for device fabrication on silicon, *Journal of the Electrochemical Society* 111 (1964) 682–688.
- [141] W. Mackintosh, H. Plattner, The identification of the mobile ion during the anodic oxidation of silicon, *Journal of the Electrochemical Society* 124 (1977) 396–400.
- [142] G. Mende, Detection of mobile ion during the anodic oxidation of silicon, *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 2085.
- [143] W. Rzdokiewicz, A. Panas, Application of spectroscopic ellipsometry for investigations of compaction and decompaction state in Si-SiO₂ systems, *Journal of Physics : Conference Series* 181 (2009) 012035.
- [144] M. Bailes, S. Böhm, L. Peter, D. Riley, R. Greef, An electrochemical and ellipsometric study of oxide growth on silicon during anodic etching in fluoride solutions, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1757–1772.
- [145] E. A. Irene, Ultra-thin SiO₂ film studies : Index, thickness, roughness and the initial oxidation regime, *Solid-State Electronics* 45 (2001) 1207–1217.

- [146] M. Leisner, J. Carstensen, H. Föll, FFT impedance spectroscopy analysis of the growth of anodic oxides on (100) p-Si for various solvents, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 615 (2008) 124–134.
- [147] J. Robertson, High dielectric constant oxides, *EPJ Applied Physics* 28 (2004) 265–291.
- [148] W. Sharpe Jr., J. Pulskamp, D. Gianola, C. Eberl, R. Polcawich, R. Thompson, Strain measurements of silicon dioxide microspecimens by digital imaging processing, *Experimental Mechanics* 47 (2007) 649–658.
- [149] J. Chu, D. Zhang, Mechanical characterization of thermal SiO₂ microbeams through tensile testing, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 19 (2009) 095020.
- [150] J. Grzanna, T. Notz, T. Stempel, H.-J. Lewerenz, Structure formation at the nanometric scale during current oscillations at the Si/electrolyte contact, *Physica Status Solidi (c)* 8 (2011) 1734–1738.
- [151] M. Lharch, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, M. Aggour, R. B. Wehrspohn, In situ investigation of porous anodic films of silica, *Physica Status Solidi (a)* 197 (2003) 39–45.
- [152] J.-N. Chazalviel, R. Cortès, F. Maroun, F. Ozanam, Stratified structure of anodically formed mesoporous silica, *Physica Status Solidi (a)* 206 (2009) 1229–1234.
- [153] M. Amin, S. Frey, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, Macromorphologies in electrochemically formed porous silica, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4485–4494.
- [154] S. Frey, S. Keipert, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, J. Carstensen, H. Föll, Electrochemical formation of porous silica : toward an understanding of the mechanisms, *Physica Status Solidi (a)* 204 (2007) 1250–1254.
- [155] S. Frey, B. Grésillon, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, J. Carstensen, H. Föll, R. B. Wehrspohn, Self-organized macrostructures in anodically formed mesoporous silica, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005) B25.
- [156] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, Electrochemically formed porous silica, *Materials* 4 (2011) 825–844.
- [157] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes : synthesis and applications., *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 2904–39.

- [158] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, A. Valota, D. Leclere, P. Skeldon, G. Thompson, Influence of water content on the growth of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride-containing ethylene glycol electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010) C18–C23.
- [159] M. Yang, N. Shrestha, P. Schmuki, Toward Self-Ordered Silica Nanotubes by Electrochemical Anodization of Si(100), *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (2010) C25.
- [160] J.-N. Chazalviel, C. Da Fonseca, F. Ozanam, In situ infrared study of the oscillating anodic dissolution of silicon in fluoride electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 964–973.
- [161] E. Foca, J. Carstensen, H. Föll, Quantitative modelling of voltage oscillations and other oscillatory phenomena with the current burst model, *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* 4 (2007) 1883–1887.
- [162] V. Parkhutik, Chaos-order transitions at corroding silicon surface, *Materials Science and Engineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology* 88 (2002) 269–276.
- [163] V. Parkhutik, E. Matveeva, R. Perez, J. Alamo, D. Beltrán, Mechanism of large oscillations of anodic potential during anodization of silicon in H₃PO₄/HF solutions, *Materials Science and Engineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology* 69 (2000) 553–558.
- [164] V. Parkhutik, E. Matveeva, Electrochemical impedance characterization of transient effects in anodic oxidation of silicon, *Physica Status Solidi (A) Applied Research* 182 (2000) 37–44.
- [165] V. Parkhutik, E. Matveeva, Observation of new oscillatory phenomena during the electrochemical anodization of silicon, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999) 371–374.
- [166] H. Lewerenz, M. Aggour, On the origin of photocurrent oscillation at Si electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 351 (1993) 159–168.
- [167] F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, A. Radi, M. Etman, Current oscillations in the anodic dissolution of silicon in fluoride electrolytes, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 95 (1991) 98–101.
- [168] F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, A. Radi, M. Etman, Resonant and non-resonant behavior of the anodic dissolution of silicon in fluoride media : an impedance study, *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 2491–2501.

- [169] K. Schönleber, K. Krischer, High-amplitude versus low-amplitude current oscillations during the anodic oxidation of p-type silicon in fluoride containing electrolytes, *ChemPhysChem* 13 (2012) 2989–2996.
- [170] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, Current oscillations in the anodic dissolution of silicon : On the origin of a sustained oscillation on the macroscopic scale, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 656–665.
- [171] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, M. Etman, F. Paolucci, L. Peter, J. Stumper, The p-Si/fluoride interface in the anodic region : damped and/or sustained oscillations, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 327 (1992) 343–349.
- [172] I. Miethe, K. Krischer, Ellipsomicroscopic studies of the anodic oxidation of p-type silicon in fluoride containing electrolytes during current oscillations, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 666 (2012) 1–10.
- [173] K. Krischer, Fronts, waves, and stationary patterns in electrochemical systems, *Angewandte Chemie - International Edition* 40 (2001) 851–869.
- [174] K. Krischer, Spontaneous formation of spatiotemporal patterns at the electrode/electrolyte interface, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 501 (2001) 1–21.
- [175] K. Krischer, H. Varela, A. Bîrzu, F. Plenge, A. Bonnefont, Stability of uniform electrode states in the presence of ohmic drop compensation, *Electrochimica Acta* 49 (2003) 103–115.
- [176] I. Kiss, W. Wang, J. Hudson, Experiments on arrays of globally coupled periodic electrochemical oscillators, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 11433–11444.
- [177] N. Mazouz, G. Flätgen, K. Krischer, I. Kevrekidis, The impact of the operation mode on pattern formation in electrode reactions : From potentiostatic to galvanostatic control, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 2404–2411.
- [178] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, Theory for the resonant response of an electrochemical system : self-oscillating domains, hidden oscillation, and synchronization impedance, *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 2501–2508.
- [179] J. Carstensen, R. Prange, H. Föll, Model for current-voltage oscillations at the silicon electrode and comparison with experimental results, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 1134–1140.

- [180] M. Aggour, M. Giersig, H. Lewerenz, Interface condition of n-Si(111) during photocurrent oscillations in NH_4F solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 383 (1995) 67–74.
- [181] S. Böhm, L. Peter, G. Schlichthörl, R. Greef, Ellipsometric and microwave reflectivity studies of current oscillations during anodic dissolution of p-Si in fluoride solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500 (2001) 178–184.
- [182] M. Lublow, H. Lewerenz, Brewster-angle analysis of native and photoelectrochemically grown silicon oxide nanotopographies, *Surface Science* 601 (2007) 4227–4231.
- [183] O. Nast, S. Rauscher, H. Jungblut, H.-J. Lewerenz, Micromorphology changes of silicon oxide on Si(111) during current oscillations : a comparative in situ AFM and FTIR study, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 442 (1998) 169–174.
- [184] Y. Kimura, J. Nemoto, M. Shinohara, M. Niwano, In-situ observation of chemical states of a Si electrode surface during a galvanostatic oscillation in fluoride electrolytes using infrared absorption spectroscopy, *Physica Status Solidi (A) Applied Research* 197 (2003) 577–581.
- [185] H. Lewerenz, Spatial and temporal oscillation at Si(111) electrodes in aqueous fluoride-containing solution, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 2421–2425.
- [186] D. Dini, S. Cattarin, F. Decker, Probe beam deflection study of p-Si electrodisolution in acidic fluoride medium in the oscillating regimes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 446 (1998) 7–11.
- [187] R. Fenollosa, V. Parkhutik, B. García, R. Almazán, Role of stress and percolation effects on the anodic silicon oxides growth mechanism, *Physica Status Solidi (A) Applied Research* 182 (2000) 79–86.
- [188] E. Foca, J. Carstensen, H. Föll, Modelling electrochemical current and potential oscillations at the Si electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 603 (2007) 175–202.
- [189] J. Carstensen, R. Prange, G. Popkirov, H. Föll, A model for current oscillations in the Si-HF system based on a quantitative analysis of current transients, *Applied Physics A : Materials Science and Processing* 67 (1998) 459–467.

- [190] J. Grzanna, H. Jungblut, H.-J. Lewerenz, A model for electrochemical oscillations at the Si|electrolyte contact : part II. Simulations and experimental results, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 486 (2000) 190–203.
- [191] J. Grzanna, T. Notz, H.-J. Lewerenz, Stress induced one-dimensional model for current oscillations at the Si/electrolyte contact, *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* 6 (2009) 1639–1643.
- [192] G. Janssen, M. Abdalla, F. van Keulen, B. Pujada, B. van Venrooy, Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress : Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1858–1867.
- [193] Q. Van Overmeere, F. Blaffart, J. Proost, What controls the pore spacing in porous anodic oxides ?, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 1174–1176.
- [194] P. Benham, F. Warnock, *Mechanics of Solids and Structures*, Pitman Publishing, 1973.
- [195] K. E. Petersen, Silicon as a mechanical material, *Proceedings of the IEEE* 70 (1982) 420–457.
- [196] A. Mézin, Coating internal stress measurement through the curvature method : A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney’s formula, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5259–5267.
- [197] M. F. Doerner, W. D. Nix, Stresses and deformation processes in thin films on substrates, *CRC critical reviews in solid state and materials sciences* 14 (1988) 225–268.
- [198] R. Azzam, N. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, 1977.
- [199] C. Defranoux, J.-P. Piel, F. Bernoux, P. Boher, J.-L. Stehlé, J.-H. Lecat, B. Castellon, *Ellipsométrie théorie, Techniques de l’ingénieur Métrologie optique et photonique base documentaire : TIB143DUO*. (2014).
- [200] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, 1970.
- [201] N. Stein, M. Rommelfangen, V. Hody, L. Johann, J. Lecuire, In situ spectroscopic ellipsometric study of porous alumina film dissolution, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1811–1817.

- [202] S. Endler, T. Hoang, E. Angelopoulos, H. Rempp, C. Harendt, J. Burghart, Mechanical characterisation of ultra-thin chips, IEEE - 2011 Semiconductor Conference Dresden : Technology, Design, Packaging, Simulation and Test, SCD 2011 (2011) 6068727.
- [203] V. Sverdlov, Strain-Induced Effects in Advanced MOSFETs, Springer Vienna, 2011.
- [204] P. Morin, Mechanical stress in silicon based materials : Evolution upon annealing and impact on devices performances, 14th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors, RTP 2006 (2006) 93–102.
- [205] J. Suhling, M. Carey, R. Johnson, R. Jaeger, Stress measurement in microelectronic packages subjected to high temperatures, American Society of Mechanical Engineers, Applied Mechanics Division, AMD 131 (1991) 143–152.
- [206] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, J. Joseph, High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100 %, Science 287 (2000) 836–839.
- [207] J. Verweij, J. Klootwijk, Dielectric breakdown i : A review of oxide breakdown, Microelectronics Journal 27 (1996) 611–622.
- [208] S. Kostinski, R. Pandey, S. Gowtham, U. Pernisz, A. Kostinski, Diffusion of water molecules in amorphous silica, IEEE Electron Device Letters 33 (2012) 863–865.
- [209] Y.-G. Jin, K. Chang, Mechanism for the enhanced diffusion of charged oxygen ions in SiO₂, Physical Review Letters 86 (2001) 1793–1796.
- [210] P. Jorgensen, Effect of an electric field on silicon oxidation, The Journal of Chemical Physics 37 (1962) 874–877.
- [211] X. Zhang, Porous silicon : Morphology and formation mechanisms, in : C. G. Vayenas, R. White, M. Gamboa-Adelco (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, volume 39 of *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer US, 2006, pp. 65–133.
- [212] G. Korotcenkov, B. Cho, Silicon porosification : State of the art, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 35 (2010) 153–260.
- [213] V. Chamard, G. Dolino, F. Muller, Origin of a parasitic surface film on p⁺ type porous silicon, Journal of Applied Physics 84 (1998) 6659–6666.

- [214] Y. Ogasawara, A. Koyama, F. Harraz, M. Salem, T. Sakka, Electrochemical formation of porous silicon with medium-sized pores, *Electrochemistry* 75 (2007) 270–272.
- [215] V. Lehmann, U. Grüning, The limits of macropore array fabrication, *Thin Solid Films* 297 (1997) 13–17.
- [216] D. Zubia, S. Hersee, Nanoheteroepitaxy : The application of nanostructuring and substrate compliance to the heteroepitaxy of mismatched semiconductor materials, *Journal of Applied Physics* 85 (1999) 6492–6496.
- [217] C.-C. Wu, M. Sailor, Selective functionalization of the internal and the external surfaces of mesoporous silicon by liquid masking, *ACS Nano* 7 (2013) 3158–3167.
- [218] J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hasse, H. Föll, Parameter dependence of pore formation in silicon within a model of local current bursts, *Physica Status Solidi (A) Applied Research* 182 (2000) 63–69.
- [219] Y. Kimura, J. Nemoto, M. Niwano, Electrochemistry on Si(100) in a hydrofluoric acid solution at cathodic potential regions, *Materials Science and Engineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology* 96 (2002) 107–110.
- [220] J. Carstensen, M. Christophersen, H. Föll, Pore formation mechanisms for the Si-HF system, *Materials Science and Engineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology* 69 (2000) 23–28.
- [221] B. Sopori, X. Deng, J. Benner, A. Rohatgi, P. Sana, S. Estreicher, Y. Park, M. Roberson, Hydrogen in silicon : A discussion of diffusion and passivation mechanisms, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41-42 (1996) 159–169.
- [222] A. Boucherif, Elaboration de pseudosubstrats accordables en paramètre de maille à base de Silicium mésoporeux pour l'hétéroépitaxie, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.
- [223] P. Allongue, C. Henry De Villeneuve, L. Pinsard, M. Bernard, Evidence for hydrogen incorporation during porous silicon formation, *Applied Physics Letters* 67 (1995) 941.
- [224] X. Cheng, Z.-D. Feng, G.-F. Luo, Effect of potential steps on porous silicon formation, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 497 – 501.