



Ecole Doctorale

Mathématiques, Sciences de l'Information et de la Communication (MSTIC)

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Electronique, Optronique et Systèmes

présentée et soutenue publiquement par

Kim Ngoc NGUYEN

Soutenue le 01 octobre 2012

Étude et caractérisation des propriétés d'absorption électromagnétique du silicium micro/nano-structuré

Thèse dirigée par
Tarik BOUROUINA
Yamin LEPRINCE-WANG
et suivie par
Philippe BASSET

Jury

Yong CHEN, Directeur de Recherche, PASTEUR, ENS, Paris
Henri CAMON, Directeur de Recherche, LAAS, CNRS, Toulouse
Elie LEFEUVRE, Professeur, IEF, Université Paris-Sud, Orsay
Bérengère LEBENTAL, Docteur, LPICM, Ecole Polytechnique
Elodie RICHALOT, Professeur, UPEMLV, Marne-la-Vallée
Tarik BOUROUINA, Professeur, ESIEE Paris
Yamin LEPRINCE-WANG, Professeur, UPEMLV, Marne-la-Vallée
Philippe BASSET, Professeur associé, ESIEE Paris

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examinateur
Examinateur
Directeur
Co-directeur
Examinateur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein des équipes « Composants Multiphysiques et Nanotechnologies » (Electronique, Système de Communication et Microsystèmes) et « Modélisation Électromagnétique » du laboratoire ESYCOM, ainsi que dans l'équipe « Nanomatériaux » du LPMDI (Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et Interfaces), de l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée.

Je voudrais remercier du fond du cœur, Monsieur Tarik Bourouina, Professeur à l'Université Paris-Est ESIEE Paris et Madame Yamin Leprince-Wang, Professeur à l'Université Paris-Est, mes directeurs de thèse, qui m'ont fait confiance en m'accueillant au sein de leurs équipes. Je les remercie également de m'avoir dirigée, encouragée et accompagnée durant tout le long de ma thèse. Je leur exprime ici toute ma gratitude.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur Philippe Basset, Professeur associé à l'Université Paris-Est ESIEE Paris, co-encadrant de ma thèse, pour sa grande disponibilité et son aide très précieuse dans la réalisation de ce travail.

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Elie Lefeuvre, Professeur de l'Institut Electronique Fondamental à l'Université Paris-Sud, Orsay, pour l'honneur qu'il m'a fait en président mon jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Yong Chen, Directeur de recherche au « PASTEUR » CNRS à l'Ecole Normale Supérieure de Paris et Monsieur Henri Camon, Directeur de recherche du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS de Toulouse pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'évaluer en tant que rapporteurs.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Madame Elodie Richalot, Professeur à l'Université Paris-Est, qui m'a soutenue et donné des conseils avisés pour la réalisation des simulations dans cette thèse. Je la remercie également de sa participation à mon jury.

Je tiens à remercier également Madame Bérengère Lebental, Docteur du Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces de l'Ecole Polytechnique d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'adresse de grands remerciements à Monsieur Dan Angelescu, Professeur à l'Université Paris-Est ESIEE Paris pour toutes les discussions fructueuses ainsi que pour ses conseils très précieux durant mes années de thèse.

Je voudrais dire un grand merci au Dr. Frédéric Flourens, Frédéric Marty, Nicolas Pavy, Dr. Emmanuelle Algré, Farbod Ghassemi pour leurs aides très précieuses dans la préparation et la caractérisation des échantillons et à tous les membres de l'équipe du Service des Moyens en Microélectronique pour leurs accueils très chaleureux et leurs conseils avisés lors du travail dans la salle blanche.

J'exprime tous mes remerciements au Pr. Hugues Talbot et Sandrine Lefranc du Laboratoire d'informatique Gaspard-Monge de l'ESIEE Paris pour leur disponibilité et leurs précieuses contributions pour le traitement des images MEB.

J'adresse mes sincères reconnaissances au Pr. Dapeng Yu de Pékin University et son équipe pour leurs aides sur les mesures Raman et EDX. Je voudrais remercier également le Dr. Weiming Zhu du Nanyang Technological University pour sa disponibilité et son aide sur la mesure de la réflexion THz.

Je tiens également à remercier Monsieur Gilles Catillon du Laboratoire Géomatériaux et Environnement pour son aide sur la mesure DRX et Mme

Martine Capo-Chichi du LPMDI pour sa gentillesse et son aide sur la mesure de la transmission dans l'infrarouge.

J'adresse tous mes remerciements au Dr. Stéphane Protat et l'ensemble des membres de l'équipe « Modélisation Electromagnétique » du laboratoire ESYCOM pour leurs aides et leurs accueils très chaleureux.

Je souhaite exprimer mes remerciements à la Fondation d'entreprise EADS pour avoir financé ce projet.

Je voudrais remercier très sincèrement Maurine Malak, Jayalakshmi Parasuraman et David Abi-Saab pour avoir partagé le même bureau, et leurs amitiés ainsi que pour les discussions scientifiques pendant mes années de thèse. Je les remercie également pour leur soutien moral dans les moments difficiles.

Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe « Composants Multiphysiques et Nanotechnologies » du laboratoire ESYCOM, à mes collègues doctorants Raphaël, Julien, Noha, Myline, Maximilien, Sébastien, William pour leurs gentillesse, la bonne ambiance et le bonheur que vous m'avez apporté.

Je voudrais remercier également ma famille, mes proches et mes amis en France et au Vietnam pour tous leurs soutiens et leurs aides pendant mes années d'étude.

Enfin, je remercie ma mère et ma sœur qui m'ont toujours soutenue et ont confiance en moi. Je voudrais dédier cette thèse à mon père et à ma grand-mère, qui ne sont plus parmi nous mais sans qui rien de cela n'aurait été possible.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Etat de l’art et étude bibliographique	5
I.1. Généralités sur la conversion photothermique et la conversion photoélectrique.....	5
I.2. Surfaces noires absorbantes de lumière	17
I.2.1. Black métal	17
I.2.2. Le silicium noir ou <i>Black Silicon</i> (BS)	21
I.3. Les procédures de fabrication du <i>Black Silicon</i> (BS)	21
I.3.1. Gravure du Si par procédé (D)RIE	22
I.3.2. Gravure du Si par autres procédés	32
I.4. Conclusion	40
I.5. Bibliographie du chapitre I	42
Chapitre II. Fabrication et caractérisation structurale de <i>Black Silicon</i> par procédé DRIE cryogénique	47
II.1. Principes généraux de la gravure cryogénique du silicium et formation du <i>Black Silicon</i> (BS).....	48
II.2. Etudes expérimentales systématique du procédé de gravure DRIE cryogénique pour la fabrication formation de <i>Black Silicon</i> (BS)	51
II.2.1. Influence du rapport de débits O ₂ /SF ₆	53
II.2.2. Influence de la température	57
II.2.3. Influence du potentiel (Bias)	61
II.2.4. Influence du temps de la gravure.....	64
II.2.5. Discussions sur l’influence des paramètres de procédé.....	67

II.3. Étude par analyse d'images MEB d'échantillons de <i>Black Silicon</i> (BS)	74
II.3.1. De l'utilité d'effectuer une analyse quantitative des images MEB du BS.....	74
II.3.2. Analyse par transformée de Fourier	78
II.3.3. Analyse par granulométrie.....	82
II.3.4. Analyse par filtrage de niveaux de gris et comptage du nombre d'objets circulaires	89
II.3.5. Discussion et esquisse d'un modèle du mécanisme de formation du <i>Black Silicon</i> .	94
II.4 Conclusion du chapitre II	95
II.5. Bibliographie du chapitre II.....	97
Chapitre III. Propriétés physiques de <i>Black Silicon</i>	99
III.1. Mesure de la réflectance et de la transmittance de <i>Black Silicon</i> (BS) par spectroscopie Visible – Infrarouge	99
III.1.1. Principe.....	100
III.1.2. Dispositifs expérimentaux.....	101
III.1.3. Résultats et discussions	103
III.2. Caractérisation structurale de <i>Black Silicon</i> par DRX et EDX.....	125
III.2.1. Principe	125
III.2.2. Dispositifs expérimentaux.....	126
III.2.3. Résultats et discussions	128
III.3. Spectroscopie Raman de <i>Black Silicon</i>	130
III.3.1. Principe	130
III.3.2. Dispositif expérimental	132
III.3.3. Résultats et discussions	133
III.4. Conclusion.....	135
III.5. Bibliographie du chapitre III.....	138

Chapitre IV. Simulation et modélisation par HFSS de la réflexion du <i>Black Silicon</i>.....	141
IV.1. Modélisation du silicium microstructuré par la méthode des éléments finis.....	141
IV.1.1. Domaine simulé	142
IV.1.2. Réflectance.....	144
IV.2. Influence des paramètres géométriques du modèle conique.....	145
IV.2.1. Rôle de la hauteur des cônes	146
IV.2.2. Rôle du diamètre des cônes.....	148
IV.2.3. Rôle de la périodicité des cônes	149
IV.3. Influence de l'angle d'incidence de la lumière	155
IV.4. Conclusion	157
IV.5. Bibliographie du chapitre IV.....	158
Chapitre V. Vers un système de conversion thermoélectrique à base de <i>Black Silicon</i>	159
V.1. Mesure de la conversion photo-thermique de <i>Black Silicon</i>	160
V.1.1. Elaboration du dispositif expérimental.....	160
V.1.2. Résultat et discussion	162
V.2. Potentiel d'utilisation d'une microlentille	163
V.3. Considérations sur les matériaux thermoélectriques	165
V.3.1. Les différents effets thermoélectriques	165
V.3.2. Facteur de mérite des matériaux thermoélectriques	168
V.4. Bibliographie du chapitre V	172
Conclusion générale et perspectives	175

Liste des figures

<i>Figure 1. Spectre solaire AM 1,5G, 1000W/m²</i>	<i>2</i>
<i>Figure I-1. Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [2].....</i>	<i>7</i>
<i>Figure I-2. Interface entre deux matériaux d'indice différents.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure I-3. Réflectance du Si plat de 400 nm à 1000 nm</i>	<i>9</i>
<i>Figure I-4. Couche anti-réflexion simple.</i>	<i>11</i>
<i>Figure I-5. Réflectance du silicium en combinant avec une CAR (n = 2, d = 94 nm) dans l'air (bleu) et dans du verre (rouge).</i>	<i>12</i>
<i>Figure I-6. Couche anti-réflexion double.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure I-7. Réflectance du silicium en combinant avec une CAR double dans l'air.....</i>	<i>14</i>
<i>Figure I-8. Texturisation du silicium sous forme de rectangle [4, 19].....</i>	<i>15</i>
<i>Figure I-9. Réduction de la réflexion et le piégeage de lumière dans la géométrie texturée.</i>	<i>15</i>
<i>Figure I-10. Surface « dendrites » et « hillocks » de tungstène [8].....</i>	<i>18</i>
<i>Figure I-11. a) Image MEB de Black Au par évaporation à 10 mbar et à 0,4 µg/s, b) Courbes d'absorption des surfaces de l'or à différents taux de dépôt [30].</i>	<i>19</i>
<i>Figure I-12. Black Cr déposé par CVD sur Ni et sa courbe d'absorption $\alpha(\lambda)$ [33].....</i>	<i>20</i>
<i>Figure I-13. Schéma du mécanisme de gravure de Si par le plasma SF₆/O₂ avec masque [24] et sans masque Black Silicon [38].</i>	<i>23</i>
<i>Figure I-14. Image MEB de différents types de Black Silicon, gravés par RIE: (a) aiguilles (~30-70 nm), (b) petites pyramides (~ 20-50 nm), (c) grandes pyramides (~ 100-600 nm) [42].....</i>	<i>24</i>
<i>Figure I-15. Réflectance de différents types de Black Silicon gravés par RIE [42]</i>	<i>24</i>

<i>Figure I-16. Réflectance moyenne et vitesse de gravure du silicium en fonction du rapport de SF₆/O₂ [28].</i>	25
<i>Figure I-17. Réflectance et épaisseur de gravure du silicium en fonction de la durée de gravure [28].</i>	25
<i>Figure I-18. Image MEB de la surface du silicium à SF₆/O₂ de 2,8 et 15 min de gravure [28].</i>	26
<i>Figure I-19. Le procédé Bosch.</i>	28
<i>Figure I-20. Relation entre les paramètres de processus DRIE cryogénique et le profil de gravure [43].</i>	29
<i>Figure I-21. Réflectance de Black Silicon obtenue par DRIE cryogénique [46].</i>	31
<i>Figure I-22. Images MEB à 45° des microstructures des cônes de silicium formé par laser femtoseconde [49].</i>	33
<i>Figure I-23. Images MEB à 45° des surfaces structurées du silicium formées dans SF₆ par laser femtoseconde avec différents impulsions (a, b, c) ; intensités (d, e, f) ; pressions (g, h, i) [49].</i>	34
<i>Figure I-24. Images MEB à 45° (gauche) et l'absorption de la lumière (droite) des microstructures de silicium formées dans différents gaz : (a) SF₆, (b) Cl₂, (c) N₂, (d) air, par laser femtoseconde [50].</i>	35
<i>Figure I-25. Image MEB de la structure des pyramides à haute densité du Si monocristallin (100) après la gravure anisotrope par NaOH (gauche) et des puits concaves du Si polycristallin après la gravure isotrope [52].</i>	37
<i>Figure I-26. Images AFM de la surface structuré de l'échantillon après (a) 3 min, (b) 15 min et (c) 35 min de la gravure [56].</i>	38
<i>Figure I-27. Micro/nanostructures avec des pyramides inversées [58].</i>	39
<i>Figure II-1. Image d'un wafer entier de Black Silicon obtenu par DRIE cryogénique.</i>	49
<i>Figure II-2. Zone de la formation de Black Silicon en fonction de la température et du rapport O₂/SF₆. [6, 7, 8].</i>	50
<i>Figure II-3. Formation de Black Silicon en fonction du rapport de débits O₂/SF₆ et de la température avec d'autres paramètres fixes.</i>	68

<i>Figure II-4. Fabrication des Black Silicon en fonction du rapport des débits O_2/SF_6 et du potentiel bias à différentes conditions des autres paramètres.</i>	<i>70</i>
<i>Figure II-5. Fabrication des Black Silicon en fonction du temps et du potentiel bias.....</i>	<i>71</i>
<i>Figure II-6. Rapport d'aspect de Black Silicon vs (a) rapport de débits O_2/SF_6, (b) température de l'échantillon, (c) potentiel bias et (d) temps de la gravure.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure II-7. Images MEB des 5 principaux échantillons faisant l'objet d'analyses d'images et sélectionnés pour leur représentativité de la variété des échantillons qui ont été élaborés. (a) échantillon W07, (b) échantillon W08, (c) échantillon W11, (d) échantillon W15, (d) échantillon W20.</i>	<i>77</i>
<i>Figure II-8. Symétries de la transformée de Fourier d'une image réelle.</i>	<i>79</i>
<i>Figure II-9. Deux types de représentation des résultats de la TF discrète des signaux bidimensionnels (a) pour les fréquences de 0 à 2π et (b) pour les fréquences de $-\pi$ à π [17]. ...</i>	<i>79</i>
<i>Figure II-10. Image MEB de Black Silicon (gauche) et TF de cette image (droite).....</i>	<i>80</i>
<i>Figure II-11. Caractéristiques des échantillons de Black Silicon W07, W08, W11, W15 et W20.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure II-12. Fermeture surfacique de taille 20 (pixels carrés). Les minima de petite taille (zones sombres de la figure (a)) ont été comblés de façon adaptative pour donner lieu à la figure (b). Les pics de l'image (zones brillantes) n'ont pas été affectés (y compris la fibre - dont la largeur est plus grande) [18].</i>	<i>84</i>
<i>Figure II-13. Une courbe granulométrique sur une image artificielle réalisée par ouverture et fermeture, et obtenue en utilisant comme éléments structurants une famille de disques euclidiens (cercles), indexés par leurs rayons. Les ouvertures croissantes sont vers les abscisses positives, et les fermetures croissantes dans le sens des abscisses négatives. En partant du côté négatif de l'axe des abscisses, on voit une première transition à -25, correspondant à une fermeture (celle du seul cercle noir, considéré comme un trou), ensuite à +25, on a deux ouvertures (celles des 2 objets blancs les plus petits) puis enfin à 53, s'ajoute l'ouverture du plus grand objet. A noter que les transitions observées à -25, +25 et +53, peuvent être représentées sous forme de pics, après la dérivation de la fonction représentée en figure (a). Une telle représentation est en effet beaucoup plus commode lorsque le nombre d'objets et de trous est grand. Ce type de représentation est plus proche d'un histogramme.</i>	<i>85</i>

<i>Figure II-14. Exemple de diamètre (d_1) et de largeur (d_2) des motifs d'une image (droite) après le filtrage de niveaux de gris d'une image de BS (gauche).....</i>	<i>89</i>
<i>Figure III-1. Réflexion totale de la lumière pour une surface rugueuse.....</i>	<i>100</i>
<i>Figure III-2. Schéma de la mesure de la réflexion avec une sphère intégrante.....</i>	<i>102</i>
<i>Figure III-3. Schéma de la mesure de la transmission dans l'infrarouge.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure III-4. Réflectance de Black Silicon mesurée avec une sphère intégrante vs (a) rapport de débits O_2/SF_6, (b) température de l'échantillon, (c) potentiel bias et (d) temps de la gravure, respectivement.</i>	<i>105</i>
<i>Figure III-5. Réflectance des échantillons de Black Silicon en fonction de leur rapport d'aspect.</i>	<i>107</i>
<i>Figure III-6. Réflectance de Si plat comparée à celles d'échantillons de Black Silicon W07, W11, W15, W20, mesurées avec une sphère intégrante ($\lambda = 400 - 950 \text{ nm}$).....</i>	<i>109</i>
<i>Figure III-7. Réflectance de Si plat versus Black Silicon W07, W11, W15, W20 dans le visible et l'infrarouge ($\lambda = 250 \text{ nm} - 16 \mu\text{m}$), mesurée avec une sphère d'intégration.....</i>	<i>110</i>
<i>Figure III-8. Résultats de mesures avec une sphère intégrante : Rapports de réflectance entre Black Silicon W07, W11, W15 et W20 et Si plat dans l'IR ($\lambda = 2 - 16 \mu\text{m}$). ...</i>	<i>112</i>
<i>Figure III-9. Résultats de simulation par HFSS : Rapports de réflectance entre Black Silicon W07, W11, W15 et W20 et Si plat dans l'IR ($\lambda = 2 - 16 \mu\text{m}$).</i>	<i>112</i>
<i>Figure III-10. Multicouches air-silicium-air illuminées par une onde plane incidente... </i>	<i>113</i>
<i>Figure III-11. Comparaison de la réflectance du silicium plat dans l'infrarouge entre la mesure et la simulation d'une structure de multicouches.....</i>	<i>114</i>
<i>Figure III-12. Images représentant la rugosité du silicium face non-poli par (a) profilomètre optique et (b) microscopie à force atomique.....</i>	<i>115</i>
<i>Figure III-13. Transmission entre deux milieux différents (a) référence de Si plat facette polie-rugueuse et (b) échantillon de Black Silicon.....</i>	<i>116</i>
<i>Figure III-14. Transmittance mesurée de deux plaquettes de silicium (1) avec une face polie et (2) avec deux faces polies dans l'IR ($\lambda = 1,28 - 25 \mu\text{m}$).....</i>	<i>117</i>

<i>Figure III-15. Transmittance du Si plat référence vs Black Silicon W07, W11, W15, W20 dans l'IR ($\lambda = 1,28 - 25 \mu\text{m}$).</i>	118
<i>Figure III-16. Schéma du montage expérimental pour la mesure de la réflexion dans THz.</i>	119
<i>Figure III-17. Spectres de réflexion dans la gamme THz du silicium plat, des échantillons de Black Silicon, et de Si recouvert d'une couche d'aluminium, lorsque la lumière incidente est polarisée en mode TE, sous un angle d'incidence de 15°.</i>	121
<i>Figure III-18. Schéma de principe d'un interféromètre Fabry-Pérot.</i>	122
<i>Figure III-19. Spectres de réflexion dans THz du silicium plat.</i>	124
<i>Figure III-20. Spectres de réflexion dans la gamme terahertz du Black Silicon W15 pour différentes polarisations (a) TE et (b) TM et à différents angles d'incidence : 15°, 30° et 45° ; (c) et (d) dans le but de comparer la position des pics de résonance sous la polarisation TE et TM.</i>	124
<i>Figure III-21. Schéma du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires.</i>	126
<i>Figure III-22. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.</i>	127
<i>Figure III-23. Diffractogrammes X du Si plat et des échantillons de Black Silicon W07, W11, W15, et W20.</i>	128
<i>Figure III-24. Principe de la spectroscopie Raman.</i>	131
<i>Figure III-25. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie Raman.</i>	133
<i>Figure III-26. Spectre Raman de Si plat et des Black Silicon W07, W11, W15, W20.</i>	134
<i>Figure III-27. Zoom de spectre Raman de Si plat et des Black Silicon W07, W11, W15, W20.</i>	134
<i>Figure IV-1. Image MEB du Black Silicon typique fabriqué par DRIE cryogénique</i>	143
<i>Figure IV-2. (a) Schéma de la cellule élémentaire simulée par HFSSTM (b) Schéma de la surface 3D simulée.</i>	143
<i>Figure IV-3. Volume simulé sous HFSSTM et conditions aux limites.</i>	144

<i>Figure IV-4. Réflectance simulée des structures coniques ($p = 1,5 \mu\text{m}$, $d = 1,5 \mu\text{m}$) pour différentes hauteurs (h).....</i>	147
<i>Figure IV-5. Réflectance des structures coniques ($p = 1,5 \mu\text{m}$, $d = 1,5 \mu\text{m}$) en fonction de la hauteur (h) à différentes longueurs d'onde.</i>	148
<i>Figure IV-6. Influence du diamètre des cônes sur la réflectance de la structure.</i>	149
<i>Figure IV-7. Influence de la périodicité des cônes sur la réflectance de la structure dans le cas du rapport d'aspect du cône (h/d) égal à 2,84 et un diamètre optimal ($d/p = 1,3$). .</i>	151
<i>Figure IV-8. Énergie solaire en fonction de longueur d'onde [11].</i>	152
<i>Figure IV-9. Influence de la périodicité sur la réflectance moyenne.</i>	153
<i>Figure IV-10. Simulation de la réflectance des structures des cônes de différentes périodicités (p) dans l'infrarouge.</i>	154
<i>Figure IV-11. Simulation analytique (Eq. IV-7 et Eq. IV-8) et FEM de la réflectance du silicium plat et simulation FEM de la réflectance d'une structure conique ($p = 150 \text{ nm}$, $d = 190 \text{ nm}$, $h = 910 \text{ nm}$) sous différents angles d'incidence en mode TE et TM à une longueur d'onde de 600 nm.</i>	156
<i>Figure IV-12. Réflectance simulée sous différents angles d'incidence en mode TE pour une structure conique ($p = 150 \text{ nm}$, $190 \text{ nm} = d$, $h = 910 \text{ nm}$).</i>	156
<i>Figure V-1. Schéma du dispositif.</i>	159
<i>Figure V-2. Étapes d'élaboration du dispositif pour tester la conversion photo-thermique de Black Silicon (a) substrat SOI (b) dépôt d'oxyde thermique (c) photolithographie (d) dépôt Ti/Pt par pulvérisation (e) lift-off (f) photolithographie (g) gravure de SiO_2 (h) gravure du Si en face arrière (i) DRIE cryogénique (k) enlèvement de résine photosensible</i>	161
<i>Figure V-3. Image MEB de Black Silicon obtenu par un procédé DRIE cryogénique pour le dispositif de test photo-thermique.</i>	162
<i>Figure V-4. Image MEB d'un détecteur de température à résistance RTD de Pt (Pt-RTD) entourée par Black Silicon.</i>	162
<i>Figure V-5. Variation de la résistance du détecteur de température à résistance RTD de Pt (Pt-RTD) sous différentes intensités de lumière incidente.</i>	163

<i>Figure V-6. Schéma d'une micro-lentille.</i>	164
<i>Figure V-7. Illustration de l'effet Seebeck. [10].</i>	166
<i>Figure V-8. Illustration de l'effet Peltier ($T_H > T_C$) a) matériaux de type n et b) matériaux de type p.</i>	167
<i>Figure V-9. Variation des propriétés thermoélectriques des solides avec la concentration des porteurs [10].</i>	169

Liste des tableaux

<i>Tableau I-1. Simulation analytique de la réflectance du Si plat de 400 nm à 1000 nm...</i>	9
<i>Tableau I-2. Paramètres typiques utilisés pour la fabrication de Black Si par DRIE cryogénique [25, 44, 45].</i>	31
<i>Tableau II-1. Paramètres de procédés RIE cryogénique pour la formation du Black Silicon dans différents réacteurs [6, 7, 8].</i>	50
<i>Tableau II-2. Les différents paramètres variables du procédé DRIE cryogénique. Les valeurs indiquées en rouge sont celles qui restent fixes lorsqu'on effectue des variations sur un des paramètres</i>	52
<i>Tableau II-3. Échantillons de l'étude en fonction du rapport O_2/SF_6 : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6, $-120^\circ C$, -10 V, 10 min.</i>	53
<i>Tableau II-4. Images MEB des échantillons à différents rapports de O_2/SF_6 : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6, $-120^\circ C$, -10 V, 10 min.</i>	55
<i>Tableau II-5. Échantillons de l'étude en fonction de la température de wafer: 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6, $O_2/SF_6 = 0,05$, -10 V, 10 min.</i>	58
<i>Tableau II-6. Images MEB des échantillons à différentes températures : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6, $O_2/SF_6 = 0,05$, -10 V, 10 min.</i>	60
<i>Tableau II-7. Échantillons de l'étude en fonction du potentiel bias : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6, $O_2/SF_6 = 0,05$, $-120^\circ C$, 10 min.</i>	62
<i>Tableau II-8. Images MEB des échantillons en fonction du potentiel bias : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6, $O_2/SF_6 = 0,05$, $-120^\circ C$, 10 min.</i>	63
<i>Tableau II-9. Échantillons de l'étude en fonction du temps de la gravure : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6, $O_2/SF_6 = 0,05$, $-120^\circ C$, -10V.</i>	65
<i>Tableau II-10. Images MEB des échantillons en fonction du temps de la gravure : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6, $O_2/SF_6 = 0,05$, $-120^\circ C$, -10V.</i>	67
<i>Tableau II-11. Conditions d'élaboration des 5 échantillons dont les images MEB sont présentées sur la Figure II-7: 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6.</i>	77

<i>Tableau II-12. Dimensions caractéristiques des 5 échantillons de Black Silicon : W07, W08, W11, W15 et W20.....</i>	81
<i>Tableau II-13. Résultats du traitement par granulométrie effectués sur les échantillons W07, W08, W11, W15 et W20.</i>	88
<i>Tableau II-14. Tailles des motifs noirs des échantillons de BS, calculées par granulométrie.....</i>	88
<i>Tableau II-15. Histogrammes du nombre des trous et de leur diamètre (largeur) moyen en fonction des niveaux de gris des échantillons W07, W08, W11, W15 et W20</i>	91.
<i>Tableau II-16. Taille des motifs noirs des échantillons W07, W08, W11, W15 et W20, calculées par granulométrie et par filtrage.</i>	92
<i>Tableau II-17. Caractéristiques des images aux différents niveaux de gris et périodicité moyenne des échantillons W07, W08, W11, W15 et W20.....</i>	94
<i>Tableau III-1. Dimensions caractéristiques des différents échantillons de Black Silicon étudiés et leur réflectance à 630 nm, avec rappel des conditions de gravure correspondantes..</i>	106
<i>Tableau III-2. Comparaison de dimensions caractéristiques et de réflectance à 630 nm de trois groupes des échantillons de Black Silicon ayant le même (ou presque la même) rapport d'aspect mais des périodicités différentes.....</i>	108
<i>Tableau III-3. Dimensions caractéristiques et réflectance à 630 nm de BS W07, W11, W15, W20.</i>	109
<i>Tableau III-4. Distance moyenne des pics de résonance (FSR) des échantillons de Black Silicon et du silicium plat.....</i>	123
<i>Tableau III-5. Spectres EDX des Black Silicon W07, W11, W15, et W20.....</i>	129
<i>Tableau III-6. Composition atomique (at%) déterminée par EDX des Black Silicon W07, W11, W15, et W20.....</i>	129
<i>Tableau IV-1. Dimensions et réflectances moyennes des cônes à différente périodicité pour $d/p = 1,3$ et $h/p = 3,68$.....</i>	152
<i>Tableau V-1. Propriétés thermoélectriques de quelques matériaux.</i>	170

Introduction générale

De nombreux composants miniaturisés doivent leurs performances aux matériaux qu'ils incorporent. De par leurs propriétés physico-chimiques, ces matériaux apportent une réponse à un problème auquel est confronté le concepteur, par exemple lorsque se pose un problème de contraintes environnementales telles que la tenue en température, la dureté mécanique, la résistance à une substance chimique particulière.

Dans d'autres cas, le matériau apporte une fonctionnalité prodiguée par les propriétés remarquables qu'il présente. C'est le cas des matériaux piézoélectriques, des matériaux magnétorésistifs, des cristaux photoniques et autres métamatériaux.

De façon similaire, le traitement des surfaces joue également un rôle crucial pour de nombreux micro-composants. C'est le cas des surfaces hydrophobes utilisées en microfluidique, des surfaces fonctionnalisées pour l'analyse biologique ou pour la chimie analytique, selon le concept de laboratoire sur puce (*Lab on Chip*).

Cette thèse rentre dans le cadre de cette problématique de traitement de surfaces. Elle porte en effet sur une étude approfondie du *Black Silicon*, une surface texturée de silicium monocristallin, obtenue par un traitement plasma à température cryogénique. Une attention particulière est portée sur les propriétés optiques de telles surfaces. Les relations entre les conditions expérimentales d'élaboration des surfaces et la texturation résultante sont étudiées au moyen de simulations électromagnétiques et d'analyses d'images obtenues par microscopie électronique à balayage. Des corrélations sont recherchées avec comme objectif ultime, une meilleure compréhension des mécanismes de formation du *Black Silicon*. Plusieurs méthodes de caractérisation et d'analyse ont été mises en œuvre à cet effet.

L'intérêt particulier aux propriétés optiques du *Black Silicon* est justifié par la finalité applicative que nous envisageons pour cette surface particulière, dans le domaine de la récupération d'énergie solaire. En effet, la genèse de la présente étude trouve sa source dans l'activité de recherche menée depuis plusieurs années dans le domaine de la récupération d'énergie, au sein de l'équipe « Composants Multiphysiques et Nanotechnologies » du laboratoire ESYCOM. Elle met en œuvre une collaboration avec l'équipe « Modélisation Électromagnétique » du même laboratoire, ainsi qu'avec l'équipe « Nanomatériaux » du laboratoire LPMDI.

La principale propriété recherchée dans le *Black Silicon* est sa faible réflectivité, qui explique son apparence noire et l'appellation de *Black Silicon* qui lui est donnée. Dans un processus de récupération d'énergie solaire, que ce soit par voie photovoltaïque ou photothermique, le fait que la lumière soit très faiblement réfléchi se traduit également par le fait qu'elle sera inévitablement absorbée dans le silicium sous-jacent (selon la gamme de longueurs d'onde considérée), optimisant ainsi le rendement de conversion énergétique. Il est à souligner que la surface texturée du *Black Silicon* lui confère également d'autres propriétés remarquables, telles que la super-hydrophobicité, qui peut conduire à une surface auto-nettoyante, notamment, lorsque cette propriété est conjuguée à un processus photocatalytique. Ces propriétés de mouillage ne seront pas abordées dans le cadre de cette thèse.

L'énergie solaire aujourd'hui revêt désormais un intérêt sociétal et économique majeur, notamment du fait de sa disponibilité quasi-illimitée, de son impact environnemental relativement faible en comparaison avec d'autres formes d'énergies, fossiles ou électriques notamment. Le spectre standard de la radiation solaire AM 1,5-G (Air Mass Global) publié par la Commission Internationale d'Eclairage (CIE) pour une surface inclinée à 37°, représentant son énergie est donné *Figure 1*.

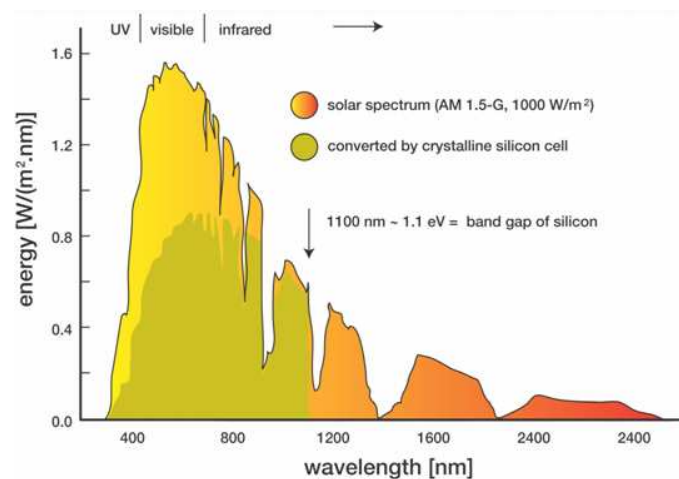


Figure 1. Spectre solaire AM 1,5G, 1000W/m².

En se basant sur ce spectre, l'énergie solaire est importante dans la gamme de longueur d'onde entre 400 nm et 1000 nm, le maximum étant à 550 nm. La puissance moyenne du rayonnement du soleil sur la terre est d'environ 1000 W/m². Le spectre idéal pour une absorption complète est de 0,4 μm à 2 μm. Ainsi, une surface absorbante à la lumière ayant

une longueur d'onde de 0,4 μm à 2 μm maximum et ayant une faible émission thermique à la température de fonctionnement est souhaitée. On obtiendra une telle surface lorsque son spectre de réflexion et d'émission se trouve aux longueurs d'ondes près du pic de la courbe de rayonnement du corps noir.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la présentation d'un état de l'art de la conversion de différentes surfaces absorbantes de lumière. Ce sont des surfaces noires de métaux et de silicium. Les structures, les techniques utilisées et les propriétés photothermiques de chaque type de surface seront présentées, notamment celles du silicium noir, appelé *Black Silicon* (BS).

La fabrication de *Black Silicon* que nous avons effectuée par le procédé DRIE cryogénique, ainsi que ses paramètres correspondants du procédé, sont détaillées dans le deuxième chapitre. Une étude expérimentale de cette gravure du silicium a été effectuée afin d'étudier l'influence du potentiel, de la température, du rapport de débits O_2/SF_6 et de la durée de la gravure sur la structure de *Black Silicon*. Les propriétés morphologiques de chaque structure obtenue de *Black Silicon*, correspondant à la plage de variation de ces paramètres du processus DRIE sont également présentées.

Le troisième chapitre du manuscrit présente différents résultats de la caractérisation des échantillons de *Black Silicon* obtenus. Seront présentées les mesures de réflexion de ces échantillons, réalisées par des méthodes très différentes et sur une large gamme spectrale allant du visible jusqu'au Téraherz. Les mesures de transmission dans l'infrarouge de quelques échantillons sont également effectuées. En outre, la structure cristalline et la composition chimique du BS ont été analysées en utilisant différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et l'analyse dispersive en énergie (EDX - *Energy Dispersive X-ray spectrometry* – en anglais).

Le quatrième chapitre du manuscrit décrit les simulations et modélisations de la réflexion du *Black Silicon* effectuées au moyen du logiciel HFSS. Nous avons simulé la réflectance de surfaces texturées modélisées par des cônes du silicium, représentatifs des formes observées expérimentalement. En faisant varier les dimensions des cônes (hauteur, largeur et périodicité), ainsi que les directions du champ électromagnétique incident, l'influence de ces paramètres sur la réflexion de *Black Silicon* a été étudiée.

Le cinquième chapitre est consacré à une étude prospective d'un microsystème générateur thermoélectrique exploitant l'absorption d'énergie solaire. Cette étude a donné lieu

à une première réalisation et à la mesure de la conversion photo-thermique du *Black Silicon* sur lequel des thermistances ont été disposées.

Enfin, nous présenterons la conclusion de ce travail et les perspectives pour les travaux à venir.

Chapitre I. État de l'art et étude bibliographique

Parmi les sources d'énergie renouvelable comme l'éolien, la géothermie, les flux marins, l'énergie solaire, dont la puissance moyenne est de 1000 Watt/m^2 , est une source essentielle [1, 2]. Dans le marché actuel de l'énergie, la recherche et les applications en lien avec des composants solaire-thermiques ou solaire-électriques font l'objet d'un intérêt croissant. Un capteur à énergie solaire absorbe le rayonnement électromagnétique et le convertit en chaleur (conversion photo-thermique) ou en électricité (effets photo-électriques). La chaleur recueillie par des systèmes photo-thermiques peut être utilisée pour chauffer des flux d'eau ou d'air [3, 4] pour le chauffage, la climatisation, l'eau chaude sanitaire ou encore pour des fours solaires. D'autres systèmes produisent de l'électricité à l'aide de cellules thermo-photo-voltaïques [5], contrairement aux cellules photo-voltaïques [6], qui convertissent directement les photons en électrons.

I.1. Généralités sur la conversion photo-thermique et la conversion photo-électrique

De façon générale, les composants photo-thermiques ou photo-voltaïques doivent avoir une grande absorption (et une faible réflexion) des rayonnements à haute énergie. En fonction de l'utilisation finale, les photons absorbés sont convertis soit en chaleur soit en électricité, évitant ainsi des conversions multiples qui peuvent affecter le rendement global de conversion. Dans les systèmes photo-thermiques, la perte de chaleur dans l'infrarouge par radiation thermique est un problème aux températures de fonctionnement élevées. Pour l'obtention d'une efficacité optimale, un absorbeur solaire doit posséder une absorption maximale dans le spectre solaire tout en présentant une émission thermique minimale dans l'infrarouge. D'où l'importance de développer une couche sélective ayant une forte absorption (ou une faible réflexion) dans les régions du visible et du proche infrarouge ainsi qu'une faible émissivité dans l'infrarouge. La performance du capteur dépendra des propriétés optiques et thermiques des matériaux qui le constituent et de sa conception. Dans la

littérature, quelques solutions intéressantes ont été obtenues à base de substrats métalliques. Ces substrats présentent une conductivité thermique élevée grâce à laquelle ils peuvent garder une température la plus faible possible, alors que la surface absorbante est déposée au-dessus. Pendant les dernières décennies, des méthodes simples ont couramment été utilisées comme l'oxydation thermique ou chimique des métaux. De telles méthodes incluent par exemple des surfaces de chrome noir (Cr_xO_y) déposées sur du cuivre massif [7], de l'oxyde d'indium dopé à l'étain [7], du tungstène noir [8] ou des carbures et des nitrures des métaux -notamment le titane, obtenus par pulvérisation [7]. Une autre méthode est la combinaison d'une couche d'absorption intrinsèque et d'un métal. Les couches d'absorption naturelles sont des semi-conducteurs comme le silicium [9] et le germanium [4]. L'écart en énergie entre les bandes de valence et de conduction, appelé largeur de bande interdite ou '*band-gap*', représente une caractéristique fondamentale des semi-conducteurs. Ceux-ci ne peuvent absorber que les photons dont l'énergie est plus grande que leur *band-gap* (E_g) et provoquent une transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Les photons dont les énergies sont plus petites que le *band-gap* ne sont pas absorbés et sont donc transmis à travers le matériau.

Propriété optique du silicium

L'interaction entre les photons et un semi-conducteur se traduit globalement par une caractéristique essentielle du matériau : le coefficient d'absorption. Il exprime le ratio de puissance optique absorbée par unité d'épaisseur du matériau. Le coefficient d'absorption est fonction de la longueur d'onde. La *Figure I-1* nous donne celui du silicium.

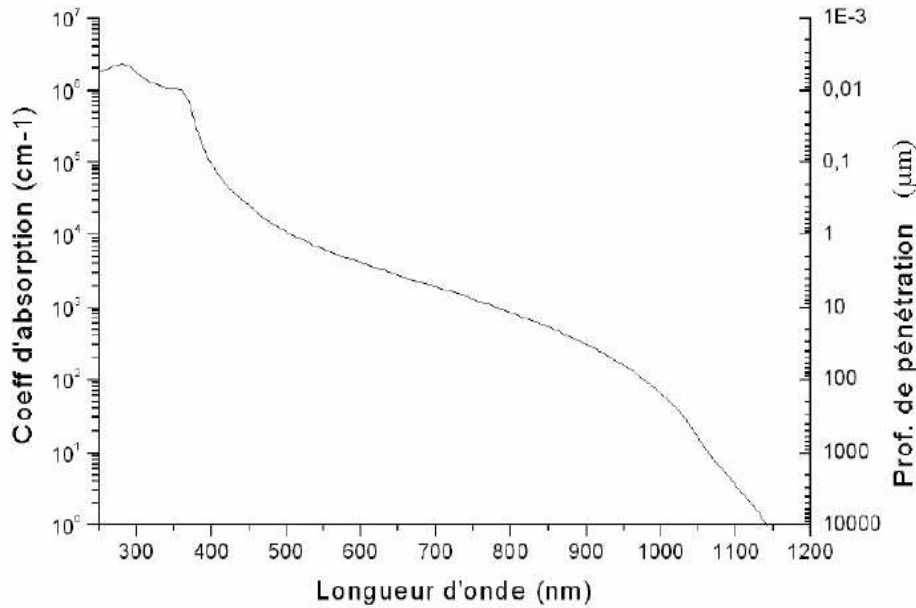


Figure I-1. Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [2].

Suivant la loi Lambert-Beer, l'intensité de la lumière traversant un milieu transparent subit une décroissance exponentielle en fonction de la distance parcourue et des propriétés du milieu qu'elle traverse.

$$(Eq. I-1) \quad I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

I_0 est l'intensité initiale de la lumière incidente, $I(x)$ est l'intensité de la lumière après l'atténuation due à sa pénétration sur la distance x dans le matériau, et α est le coefficient d'absorption.

Avec les longueurs d'onde courtes, le coefficient d'absorption est très élevé pour le silicium, donc, la majorité de photons incidents (et transmis dans le matériau) est absorbée dans les 10 premiers nanomètres du matériau. L'énergie de ces photons est beaucoup plus élevée que le gap indirect du silicium ($E_g = 1,12 \text{ eV}$, $\lambda = 1,1 \mu\text{m}$). Un électron de la bande de valence ne peut être directement excité vers la bande de conduction que grâce à un photon de plus grande énergie. L'énergie en excès est convertie en chaleur [2]. Ces transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'onde plus grandes que $1,1 \mu\text{m}$ et les photons ne sont donc pas absorbés.

a) Réflectance

Le silicium a un indice de réfraction complexe : $n_c = n - ik$, où k est le coefficient d'extinction qui est en relation avec le coefficient d'absorption α :

$$(Eq. I-2) \quad k = \frac{\lambda_0}{4\pi} \alpha$$

avec λ_0 longueur d'onde de la lumière dans le vide.

Sous une incidence normale, la réflectance R à l'interface des deux matériaux différents peut s'exprimer comme :

$$(Eq. I-3) \quad R = \left(\frac{n_{ct} - n_{ci}}{n_{ct} + n_{ci}} \right)^2$$

où n_{ci} est l'indice du milieu d'incidence de la lumière et n_{ct} celui du milieu de transmission. À l'interface entre ces deux milieux et dans le cas $n_{ci} < n_{ct}$, la réflexion et la réfraction du rayon incident sont présentées dans la *Figure I-2*, où θ_{ci} , θ_{cr} , θ_{ct} , sont respectivement les angles d'incidence, de réflexion et de réfraction, $\theta_{cr} = -\theta_{ci}$, θ_{ct} est calculé suivant la loi de Snell-Descartes :

$$(Eq. I-4) \quad n_{ci} \sin \theta_{ci} = n_{ct} \sin \theta_{ct}$$

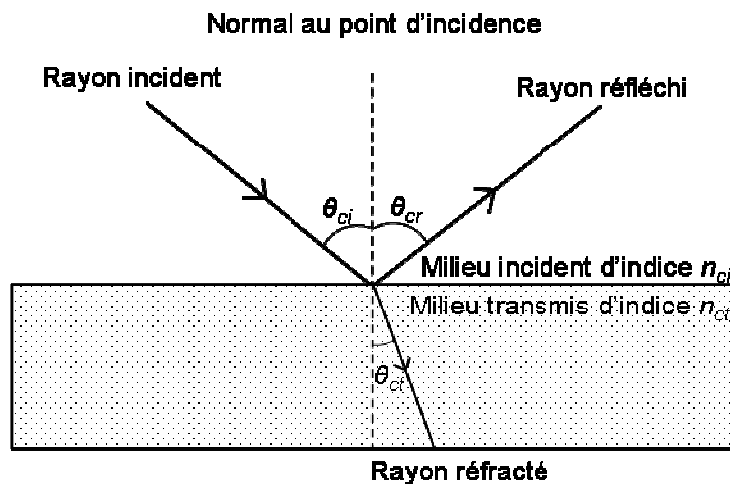


Figure I-2. Interface entre deux matériaux d'indice différents.

Dans le cas où l'air ($n_{ci} = 1$) et le silicium sont respectivement les milieux d'incidence et de transmission, R devient égal à :

$$(Eq. I-5) \quad R = \frac{(n_{Si} - 1)^2 + k_{Si}^2}{(n_{Si} + 1)^2 + k_{Si}^2}$$

Outre la dépendance vis-à-vis de la longueur d'onde du coefficient d'absorption, et par voie de conséquence, celle de la partie imaginaire k_{Si} de l'indice de réfraction, la partie réelle de l'indice de réfraction du silicium n_{Si} est également dépendant de la longueur d'onde. La réflectance R du silicium dans la gamme spectrale de 400 nm à 1000 nm est présentée dans le *Tableau I-1* et sur la *Figure I-3*.

Longueur d'onde (nm)	n_{Si}	k_{Si}	R (%)
430	4,925	0,134	43,91
500	4,293	0,045	38,71
600	3,939	0,02	35,41
750	3,723	0,008	33,24
1000	3,57	0,001	31,63

Tableau I-1. Simulation analytique de la réflectance du Si plat de 400 nm à 1000 nm.

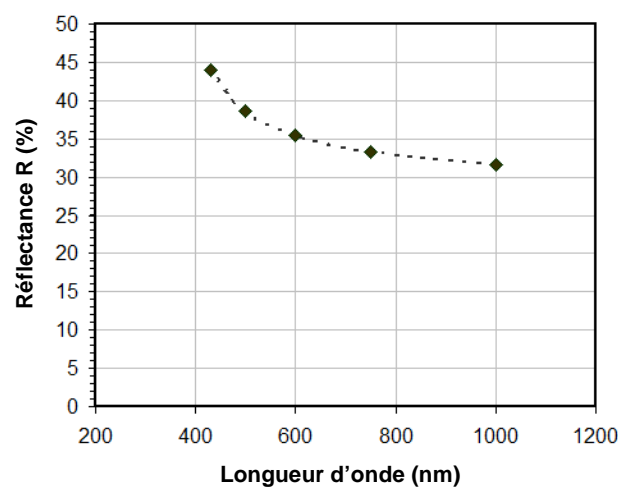


Figure I-3. Réflectance du Si plat de 400 nm à 1000 nm.

b) Comment réduire les pertes optiques ?

Les pertes optiques sont dues principalement à la réflexion de la lumière à la surface de silicium ainsi qu'à la transmission des longueurs d'onde faiblement absorbées hors du silicium. Les pertes de réflexion à la surface exposée du silicium peuvent être réduites en appliquant une couche anti-réflexion (ou antireflets). En outre, l'absorption de la lumière dans le silicium est limitée par la dépendance forte du coefficient d'absorption de silicium avec la longueur d'onde. Si l'on augmente l'épaisseur de silicium, on peut augmenter l'absorption optique mais cela augmente le coût du matériau. L'épaisseur de silicium doit être réduite tout en maximisant la quantité de lumière absorbée dans le volume du silicium, en particulier aux longueurs d'onde infrarouge qui sont partiellement transmises. Ceci peut être réalisé en augmentant la longueur du trajet optique de la lumière traversant le silicium par une multi-réflexion du rayon incident sur une surface structurée.

Confinement de la lumière dans un substrat

Pour confiner la lumière dans un substrat, deux solutions sont proposées :

- utiliser une couche anti-réflexion.
- avoir une multi-réflexion du rayon incident sur une surface structurée.

Ces deux types de solutions sont examinés dans les paragraphes suivants.

a) Couche anti-réflexion

Les propriétés de réflexion du silicium peuvent être améliorées en utilisant une couche anti-réflexion (CAR) sur la face avant [10].

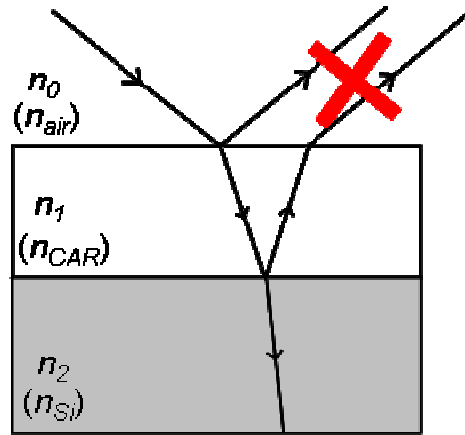


Figure I-4. Couche anti-réflexion simple.

Avec une incidence normale, l'expression simple de la réflexion est :

$$(Eq. I-6) \quad R = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2$$

À l'interface de l'air ($n_0 = 1$), la réflexion du silicium est d'environ 35%. Une couche anti-réflexion permet de la réduire à 5%.

Dans le cas de la couche anti-réflexion simple et sous incidence normale, son épaisseur d_1 et son indice de réfraction n_1 doit respecter la relation :

$$(Eq. I-7) \quad d_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1}$$

ou un multiple impair de cette valeur. Sous cette condition, la lumière de longueur d'onde λ_0 qui est réfléchiée sur la deuxième interface silicium/CAR interfère destructivement avec celle reflétée sur l'interface de CAR/encapsulant (air ou verre), c'est-à-dire avec une différence de phase de 180° . Cela donne une réflexion nulle ($R = 0$) à la longueur d'onde centrale (λ_0) et une diminution de la réflexion pour des longueurs d'onde autour de λ_0 [11]. En se basant sur le spectre solaire, le spectre intéressant varie de 300 nm à 1200 nm. La longueur d'onde centrale (λ_0) est de 750 nm.

Par exemple, n_0 , n_1 , n_2 étant les indices de réfraction de l'encapsulant, de la CAR et du silicium respectivement :

$$(Eq. I-8) \quad R = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2$$

Une réflexion nulle peut être réalisée à λ_0 si la relation suivante est satisfaite :

$$(Eq. I-9) \quad n_1 = \sqrt{n_0 n_2}$$

Avec $n_0 = n_{air} = 1$ ou $n_{verre} = 1,5$, $n_{Si} = 3,723$ (à la longueur d'onde de 750 nm), l'indice de réfraction de la CAR n_1 devra être 1,93 et 2,36, respectivement. La *Figure I-5* (référence [12]) représente la réflectance d'une couche de silicium recouverte d'une CAR d'indice de réfraction égale à 2. Avec une telle CAR, la quantité moyenne du rayonnement solaire perdue par la réflexion du silicium plat dans l'air diminue de 30% à 14% sur la gamme des longueurs d'onde solaires utiles, et approximativement de 20% à 8% dans du verre.

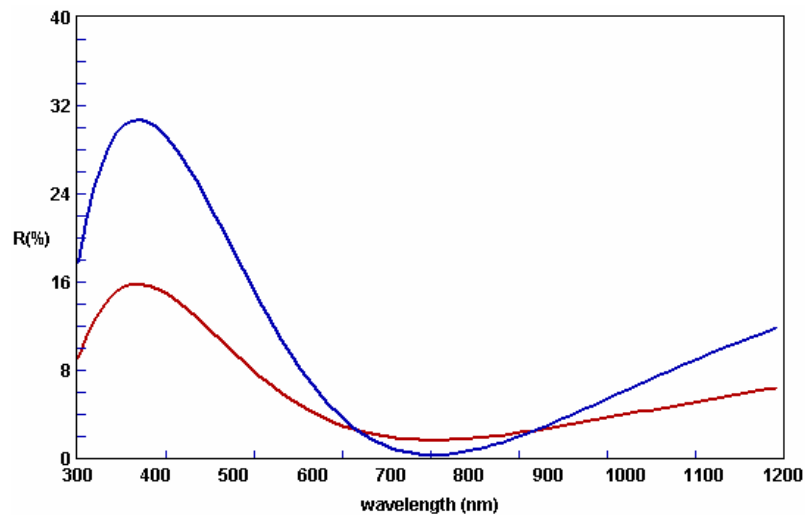


Figure I-5. Réflectance du silicium en combinant avec une CAR ($n = 2$, $d = 94$ nm) dans l'air (bleu) et dans du verre (rouge).

Si une couche anti-réflexion double est utilisée, une réduction de la réflectance R à plus large bande sera obtenue grâce à l'existence de deux minima de réflectance. Dans ce cas, les indices de réfraction des différentes couches doivent respecter : $n_{Si} > n_{bot} > n_{top} > n_0$

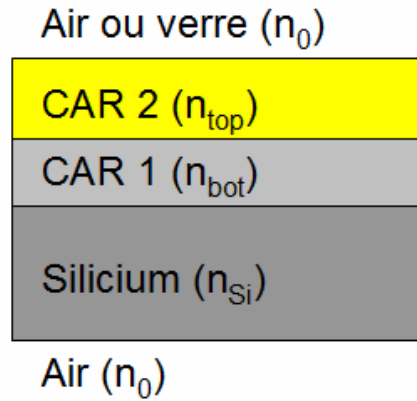


Figure I-6. Couche anti-réflexion double.

Les épaisseurs optiques doivent être égales à un quart de la longueur d'onde : $n_{bot} d_{bot} = n_{top} d_{top} = \lambda_0/4$ [13]. Pour une incidence normale, la réflectance R à la longueur d'onde λ_0 devient :

$$(Eq. I-10) \quad R = \left(\frac{n_{top}^2 n_{Si} - n_0 n_{bot}^2}{n_{top}^2 n_{Si} + n_0 n_{bot}^2} \right)^2$$

Une réflectance nulle ($R = 0$) à λ_0 est obtenue si

$$(Eq. I-11) \quad n_{top}^2 n_{Si} = n_0 n_{bot}^2$$

Ce sera un minimum beaucoup plus élevé que ce qui peut être obtenue avec une CAR simple. Cependant, avec un double zéro de réflexion à deux longueurs d'onde de chaque côté de λ_0 , il est possible d'atteindre une réflexion minimum sur l'ensemble du spectre solaire (300 - 1200 nm). Pour ces deux couches anti-réflexions, les indices de réfraction optimum de chaque couche seront déterminés avec les deux formules suivantes :

$$(Eq. I-12) \quad n_{top}^3 = n_0^2 n_{Si}$$

$$(Eq. I-13) \quad n_{bot}^3 = n_0 n_{Si}^2$$

Qui deviennent :

$$(Eq. I-14) \quad n_{bot}^2 = n_{Si} n_{top}$$

$$(Eq. I-15) \quad n_{top}^2 = n_0 n_{bot}$$

L'épaisseur de chaque couche est calculée comme suit (dans le cas de λ_0).

$$(Eq. I-16) \quad d_{CAR1} = \frac{\lambda_{01}}{4n_{CAR1}}$$

$$(Eq. I-17) \quad d_{CAR2} = \frac{\lambda_{02}}{4n_{CAR2}}$$

Dans le cas d'une CAR double dans l'air ($n_0 = 1$) sur un substrat de silicium dont l'indice de réfraction est $n_{Si} = 3,723$ (à $\lambda_0 = 750$ nm), les valeurs optimales des indices de réfraction de la CAR seront $n_{top} = 1,550$ et $n_{bot} = 2,402$ et leurs épaisseurs optimum seront $d_{top} = 121$ nm et $d_{bot} = 78$ nm, respectivement. La Figure I-7 montre alors un double zéro de réflexion à 590 nm et à 1100 nm.

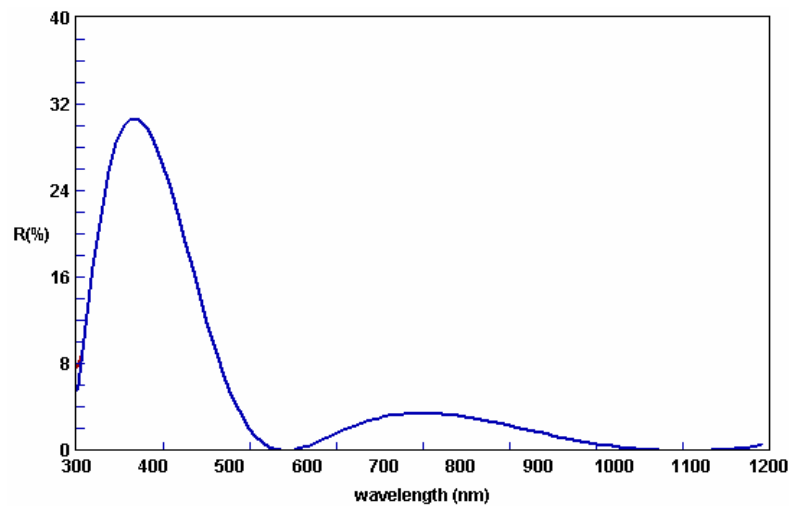


Figure I-7. Réflectance du silicium en combinant avec une CAR double dans l'air.

Différents matériaux couramment utilisés pour les CAR sont : ZnO ($n \sim 2,0$), TiO_x ($n \sim 2,3$), $SiN_x :H$ (n varie de 1,9 à 2,3 [2]). Par exemple, dans la référence [15], une couche CAR de TiO_2 est déposée par pyrolyse, et l'épaisseur et l'indice de réfraction de cette couche TiO_2 sont 78,9 nm et 2,28 respectivement. Une CAR double souvent utilisée est MgF_2 ($n_{top} = 1,38$)/ ZnS ($n_{bot} = 2,33$) dont les épaisseurs correspondantes à $\lambda_0 = 650$ nm sont respectivement de 117nm/69nm [16, 17].

b) Multi-réflexion sur une surface texturée

Une deuxième méthode pour confiner la lumière et augmenter ainsi la proportion de photons absorbés consiste à structurer la face avant du silicium à l'échelle micro et sub-micrométrique, afin de bénéficier d'une réflexion multiple du rayon incident. Cette opération vise à développer en surface du silicium un relief typiquement de forme pyramidale [18] ou de forme de rectangulaire [19, 20] (cf. *Figure I-8*).

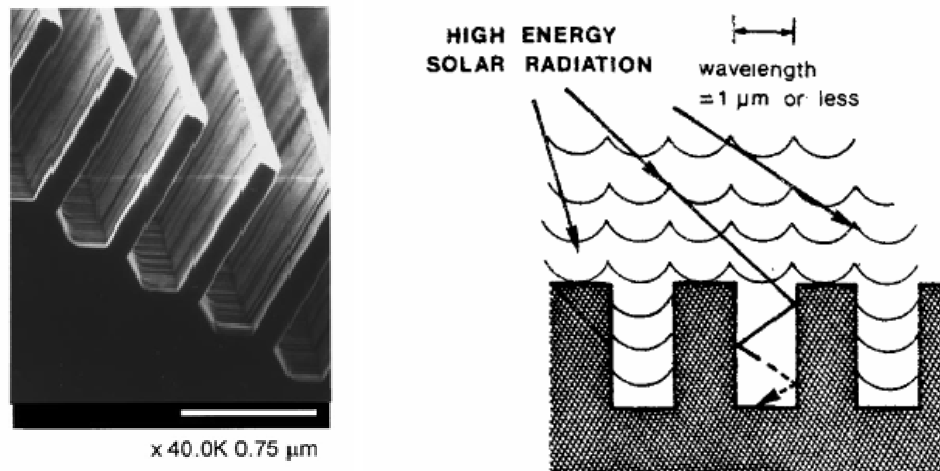


Figure I-8. Texturisation du silicium sous forme de rectangle [4, 19].

Le principe d'absorption accrue par des réflexions multiples concernant la géométrie de texture pyramidale est illustrée sur le schéma de la *Figure I-9*, dans le cas d'une structure bidimensionnelle simple.

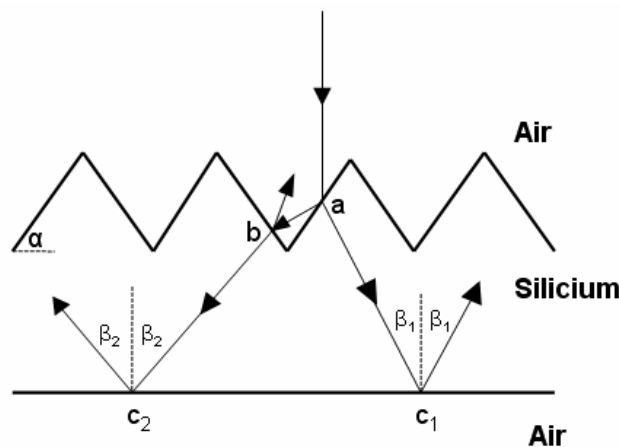


Figure I-9. Réduction de la réflexion et le piégeage de lumière dans la géométrie texturée.

Soit un rayon arrivant avec une incidence normale en un point **a** de la surface structurée. Environ 70% de cette lumière est transmise dans le silicium et le reste est réfléchi. Cette lumière réfléchie impacte à nouveau la surface de silicium pour une seconde chance de transmission au point adjacent **b**. Cette double réflexion augmente donc la quantité de lumière dans le matériau et donc entraîne à un piégeage plus important des photons. De cette façon, la lumière est injectée plus efficacement dans le volume du silicium, grâce à une réduction de la réflexion, sans utilisation d'une couche d'antireflet. Le nombre de « rebonds » sur la face avant pour un tel motif périodique symétrique dépend de l'angle α des facettes de la surface structurée. Dans ce cas, l'utilisation de motifs de petites périodes et de grande hauteur augmentera la quantité de lumière piégée dans le silicium.

Pour les dispositifs à base de silicium, une surface structurée de silicium absorbante peut être obtenue par gravure humide [21, 22], par laser femtoseconde [23] ou par gravure sèche (D)RIE (Deep Reactive Ion Etching) [24, 25] avec différents motifs en forme de pointes, de colonnes ou de trous. Lorsque la structuration est dense, la surface peut devenir noire à l'œil nu. On parle alors de *Black Silicon*. Des surfaces de « Black métal » peuvent aussi être obtenues.

Par exemple dans [24], la réflexion diffusée de la surface de *Black Silicon* dont la rugosité est de 517 nm et la hauteur maximum de la structure est de 4 μm , qui gravée par RIE est inférieure à 1,4% aux longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 1000 nm. Tandis que la structure des cônes de 3 à 4 μm environ (la période est de 4 μm et la hauteur est de 6 à 7 μm) a montré une réflectance d'environ 0,4% entre 400 nm et 1000 nm. Dans le domaine des cellules photovoltaïques à base du silicium, la texturisation de la face avant était réalisée pour améliorer leur efficacité [26].

Le *Black Silicon* est un candidat intéressant et déjà utilisé dans la fabrication des cellules solaires [27, 28, 29]. Jinsu Yoo et al. [28] ont fabriqué une structure très dense des pyramides dont la taille est de 50 – 70 nm par la gravure RIE (SF_6/O_2) et l'ont utilisée comme une couche antireflet pour la cellule solaire dont l'efficacité obtenue est assez élevée : 15,1%. Hao-Chih Yuan et al. [29] ont proposé les cellules solaires à base de *Black Silicon* fabriqué par gravure humide en utilisant une solution chimique de 0,4mM HAuCl_4 ajouté avec une solution de $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ dont le rapport correspondant était de 1:5:2 pendant 3 minutes. La

nanostructure de *Black Silicon* obtenue possédait une réflectance de 3% et l'efficacité de la cellule solaire à base de cette structure était de 16,8%.

I.2. Surfaces noires absorbantes de lumière

Plusieurs solutions sont proposées dans la littérature pour obtenir des surfaces ne réfléchissant pas la lumière incidente, favorisant ainsi leur transmission et, *in fine*, leur absorption, en vue d'une conversion photo-thermique ou photo-électrique. Il s'agit de surface micro/nanostructurées à base de métal ou de silicium. Après la texturisation, les surfaces prennent une apparence noire à l'œil humain et ils sont donc appelés « Black métal » ou « *Black Silicon* » respectivement. L'état de l'art de ces deux types de surfaces texturisées est présenté dans ce qui suit.

I.2.1. Black métal

Une solution simple pour obtenir une couche absorbante des rayons solaires dans le domaine du visible et du proche infrarouge est l'oxydation des métaux parce que la couche devient structurée et noire. Comme décrit précédemment, la faible réflexion qui en résulte au niveau de la surface structurée augmente mécaniquement l'absorption au sein du volume sous-jacent. Nous pouvons citer par exemple, l'oxyde de cuivre (CuO_x) sur aluminium, l'oxyde de chrome (Cr_xO_y) déposée sur du cuivre, les nitrures de titane (TiN_x) déposés sur de l'acier, l'oxyde d'indium dopé à l'étain déposé sur du verre ou encore de l'oxyde de tungstène (WO_x) sur du tungstène massif. Ces couches de « Black métal » sont utilisées comme absorbeur du spectre électromagnétique dans le visible et le proche infrarouge. Grâce à leur faible capacité thermique massique ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), ces métaux servent à réaliser des détecteurs thermiques dans l'infrarouge et des couches absorbantes du rayonnement solaire pour la conversion de l'énergie photothermique à haute température. Les techniques de fabrication le plus souvent utilisées sont l'électrodéposition, le CVD (Chemical Vapour Deposition), ou le PVD (Physical Vapour Deposition).

Black W

Le tungstène (W) est un des métaux de faible capacité thermique massique ($130 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Des structures de type « herbe » ont été développées dans [8] par la méthode CVD sur les wafers de tungstène électropolis. Deux structures différentes de tungstène, qui dépendent de leur épaisseur sont obtenues : la structure « dendrites » dont l'épaisseur est de $25 \mu\text{m}$ à $250 \mu\text{m}$ et la structure « hillocks » dont l'épaisseur est de $2,5 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$, présentées dans la *Figure I-10*.

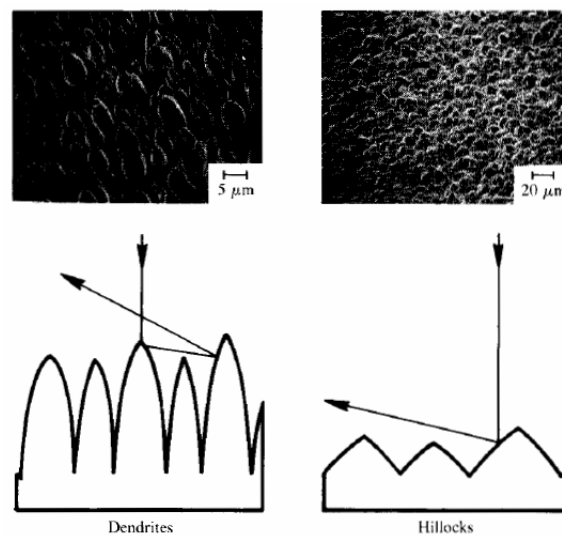


Figure I-10. Surface « dendrites » et « hillocks » de tungstène [8].

Sous une couche anti-réflexion de WO_3 , la structure « dendrites » présente une meilleure absorption (α est de 0,96 à 0,99) que celle de « hillocks » (α est de 0,76 à 0,9) dans le domaine spectral de $0,3 \mu\text{m}$ à $1,5 \mu\text{m}$.

Black Au

Le « Black Au » est un dépôt amorphe de l'or à faible densité, qui est évaporé dans un procédé à basse pression sous atmosphère d'azote [30]. En plus de sa faible capacité thermique massique ($129 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), l'Au possède une conductivité thermique élevée ($318 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300K). Il est utilisé comme un revêtement dans les détecteurs thermiques pour améliorer l'absorption optique et convertir l'énergie optique en chaleur. J. Lehman et al. [31] ont évalué cette couche par des mesures spectrophotométries qui indiquent que sa

réflectance à incidence normale varie de moins de 1% aux longueurs d'onde inférieures à 2,5 μm et de moins de 10% à 10 μm . Une couche de Black Au de 500 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ dont l'absorption globale supérieure à 0,99 a été rapportée [32].

Les paramètres à contrôler dans la production de « Black Au » sont la pression du vide, la température du substrat et la vitesse d'évaporation. La pression peut être variée de 0 à 100 mbar et l'intensité du courant est de 150 A. Le substrat est monté sur une plaque refroidie par azote liquide et la température peut être contrôlée de -100 à +100°C. La *Figure I-11-a* présente une image MEB de Black Au développée à 10 mbar et à la vitesse de 0,4 $\mu\text{g}/\text{s}$. On observe qu'une variation relativement faible du taux de dépôt peut entraîner de grands changements de l'absorption aux longueurs d'onde de l'infrarouge (*cf. Figure I-11-b*).

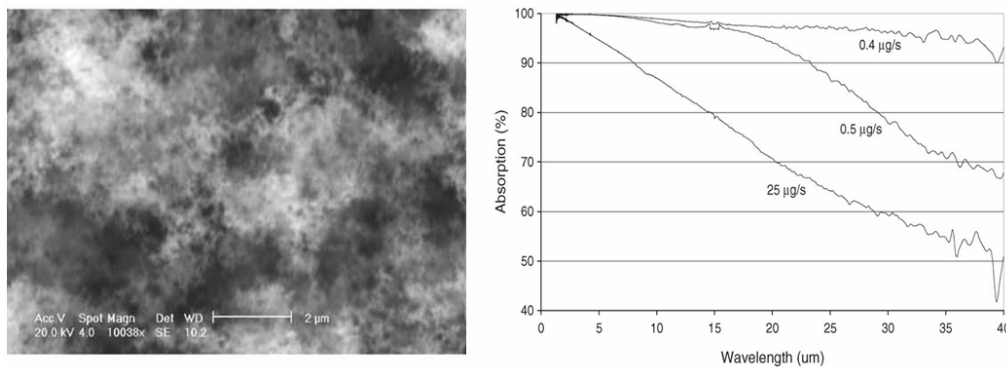


Figure I-11. a) Image MEB de Black Au par évaporation à 10 mbar et à 0,4 $\mu\text{g}/\text{s}$, b) Courbes d'absorption des surfaces de l'or à différents taux de dépôt [30].

Black Cr

Le chrome (Cr) a aussi une capacité thermique massique relativement faible (450 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Le Black Cr est souvent déposé par CVD sur un substrat nickel [33].

Une grande absorption de 92% à 95% environ est observée dans la gamme de longueur d'onde de 0,4 μm à 1,5 μm dans le cas de Black Cr dont la rugosité est de l'ordre de 2 μm (*Figure I-12*).

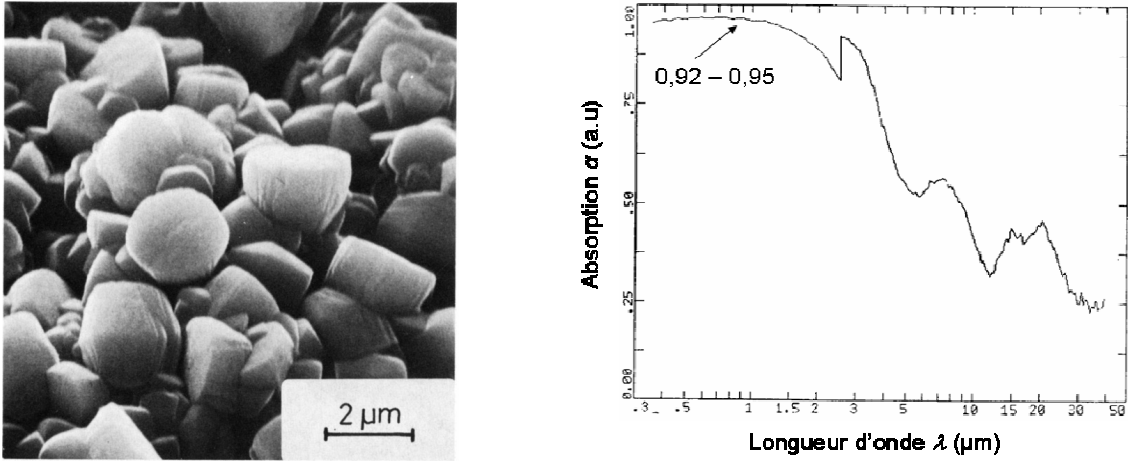


Figure I-12. Black Cr déposé par CVD sur Ni et sa courbe d'absorption $\alpha(\lambda)$ [33].

Efficacité d'un système de conversion photo-thermique

Le coefficient d'émission thermique ε_H qui dépend de la capacité thermique du matériau utilisé est calculé par la formule suivante :

$$(Eq. I-18) \quad \varepsilon_H = \frac{C_p \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)}{A \sigma (T_0^4 - T_s^4)}$$

Avec T_s : température de l'échantillon ; C_p : capacité thermique du matériau ; A : surface de l'échantillon ; σ : constant de Stefan-Boltzman ($\sigma = 6 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$) ; T_0 : température de l'environnement où se trouve l'échantillon.

Le rapport $\frac{\alpha}{\varepsilon_H}$ (α étant le coefficient d'absorption du matériau), dont on recherche la valeur maximale, est souvent utilisé pour évaluer un système de conversion photothermique. L'efficacité d'un tel système s'évalue lorsque le matériau est stable en température.

Dans le cas de Black W par exemple, la structure « dendrites » et « hillocks » de la couche anti-réflexion de WO_3 est considérée stable à 520K. L'émission thermique de ces deux structures est de 0,55 et de 0,18. Sous incidence normale, la mesure de l'absorption est de 99% et 90% respectivement. Le rapport $\frac{\alpha}{\varepsilon_H}$ maximal de la structure « hillocks » est égal à 5 alors que celle des dendrites est de 1,8 [8].

Dans le cas de Black Cr, cette surface noire de chrome est stable dans l'air à 600°C. L'absorption α et l'émission thermique ε_H de Black Cr est mesurée de l'ordre de 95 % et 13 % respectivement, dans la gamme de longueur d'onde λ de 0,5 μm à 2 μm . Donc le rapport $\frac{\alpha}{\varepsilon_H}$ dans ce cas est de l'ordre de 7.

I.2.2. Le silicium noir ou *Black Silicon*

Comme nous l'avons présenté précédemment, le silicium est un semi-conducteur très intéressant dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques grâce à sa faculté d'absorption des radiations solaires ainsi que le développement des techniques de traitement du silicium, relevant de la microtechnologie. Comme décrit dans ce qui précède, une méthode pour réduire efficacement la réflexion de la lumière incidente du silicium consiste à le graver en vue de produire des micro- et nano-structures aléatoires résultant en une surface de *Black Silicon*. Cette gravure peut être effectuée soit sans masque, donnant lieu à des structures aléatoires, ou alors avec masque (ou toute autre technique de lithographie) si l'on souhaite obtenir des structures périodiques. Cette structuration de la surface avant du silicium peut confiner efficacement la lumière dans la structure, donc augmente considérablement l'absorption de la lumière.

I.3. Les techniques de fabrication du *Black Silicon*

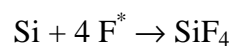
Dans l'histoire de la fabrication de *Black Silicon* (BS), plusieurs techniques ont été étudiées pour la réalisation de différentes formes de motifs comme la gravure par voie liquide [34], la gravure par impulsions laser femtoseconde [35], par cathode multi-creuses [36] et par gravure (D)RIE [37]. Selon chaque type de méthode de gravure, différentes structures de taille micrométrique et/ou nanométrique ayant des formes très diverses peuvent être obtenues.

I.3.1. Gravure du Si par procédé D(RIE)

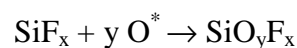
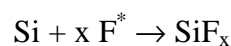
La gravure du silicium par procédé D(RIE) (Deep Reactive Ion Etching) est une méthode de gravure par plasma. Le principe de cette méthode ainsi que l'influence de différents paramètres du processus sur la formation de la surface structurée du silicium seront présentés dans cette partie.

Principe de RIE (Reactive Ion Etching)

La RIE est un procédé de gravure anisotrope. La vitesse de la gravure ne dépend pas de la structure cristalline du silicium. Pendant la gravure, l'échantillon est placé dans l'enceinte du bâti RIE. On procède à la gravure sèche du silicium masqué localement par aluminium ou de l'oxyde de silicium et cette gravure peut être réalisée à l'aide d'un plasma composé d'hexafluorure de soufre (SF_6), et d'oxygène (O_2) par exemple, comme présenté dans la *Figure I-13*. Dans le plasma SF_6/O_2 , le SF_6 va produire les radicaux fluorés F^* qui vont réagir avec les atomes de silicium pour former le composé volatil SiF_4 . Donc le silicium est gravé par SF_6 suivant la réaction ci-dessous :



L'oxygène donne naissance à des radicaux O^* , lesquels vont réagir avec le silicium et les radicaux fluorés pour former une couche de passivation SiO_xF_y à la surface du silicium. Le mécanisme de la formation de la molécule SiO_xF_y peut être proposé comme le suivant :



Donc, cette couche joue le rôle de protection du substrat contre l'attaque chimique par les radicaux F^* . Il est connu comme la partie chimique de la gravure par RIE. Dans le cas de gravure de silicium avec masque [24] ou sans masque [38], des pointes seront formées dépendant du degré d'isotropie de la gravure.

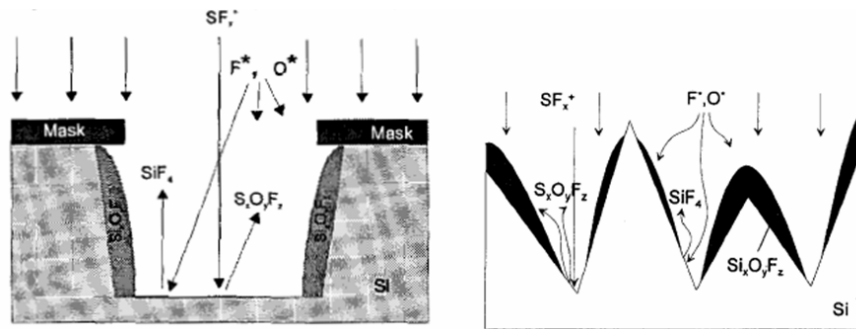


Figure I-13. Schéma du mécanisme de gravure de Si par le plasma SF₆/O₂ avec masque [24] et sans masque Black Silicon [38].

Dans la littérature, les techniques de RIE ont bien été adaptées pour la fabrication des structures aléatoires de taille micro-nanométrique. De telles structures ont été publiées par Gitlman et al. [39] en 1979. Ils ont développé un processus de gravure par pulvérisation cathodique dans le plasma de Cl₂ en utilisant un wafer de silicium avec une couche de 100 nm d'Al à la surface arrière. La surface texturée d'aspect noir contient des colonnes espacées avec des diamètres et espaces variant de 100 nm à 300 nm, à des profondeurs variant de 50 nm à 2000 nm. Craighead et al. [40] ont rapporté un système de gravure similaire dans le plasma CCl₂F₂/Ar/O₂. La surface est gravée avec des colonnes de diamètre de 50 nm à 100 nm et à une profondeur de 1000 nm. La réflexion de ces deux structures est de zéro aux longueurs d'onde inférieures à 1000 nm. Ensuite, Jansen et al. [41] ont rapporté la méthode de *Black Silicon* par le processus de RIE à basse température en utilisant le plasma SF₆/CHF₃/O₂ pour augmenter le rapport d'aspect et atteindre le niveau du micromètre. C'est une solution pour pouvoir contrôler la taille et la forme des motifs préférés. Quelques profils typiques de *Black Silicon*, tels que pyramides, aiguilles, cônes ou colonnes ont été obtenus. Par exemple, des profils d'aiguilles et de pyramides ont été obtenus par la méthode RIE avec plasma SF₆/O₂ [42], présentés dans la Figure I-14. La taille caractéristique varie de ~ 25 nm pour des petites pyramides, de ~ 50 nm pour des aiguilles et de ~ 100 – 600 nm pour des grandes pyramides. Des petites pyramides donnent la plus petite réflectance de ~3% (Figure I-15) aux longueurs d'onde de 300-1200 nm.

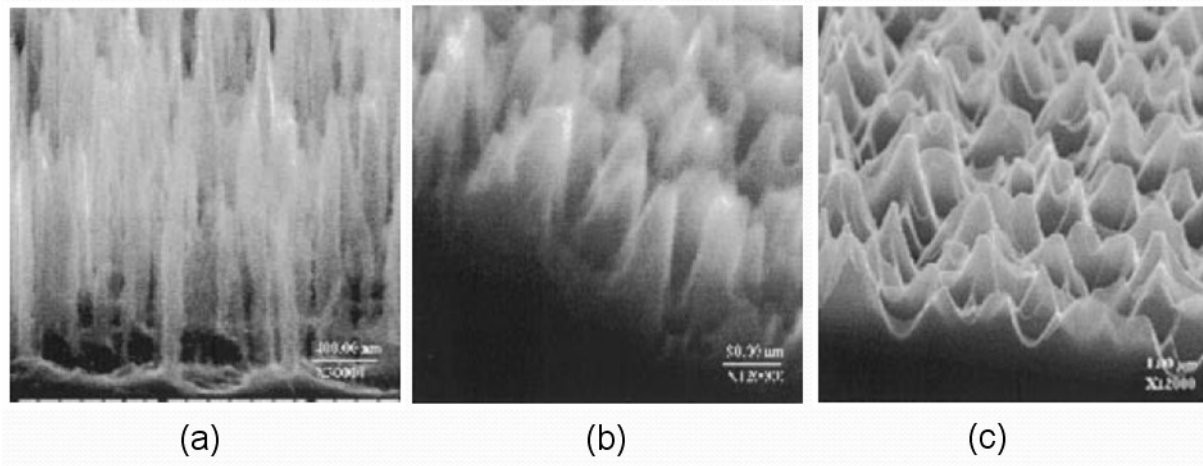


Figure I-14. Image MEB de différents types de *Black Silicon*, gravés par RIE: (a) aiguilles (~30-70 nm), (b) petites pyramides (~ 20-50 nm), (c) grandes pyramides (~ 100-600 nm) [42].

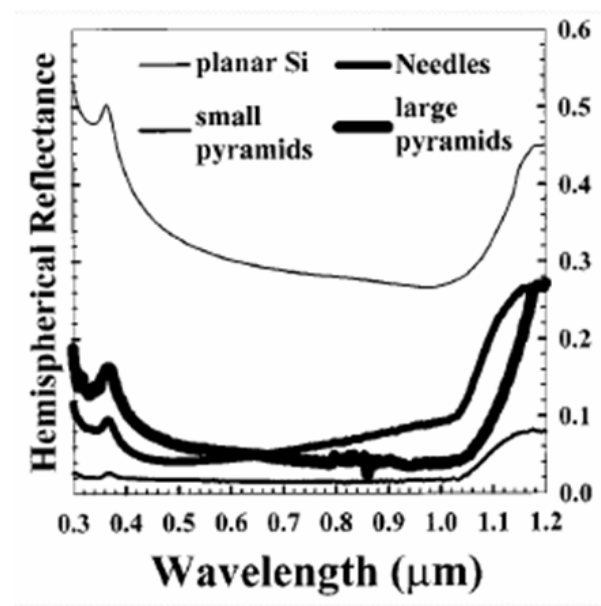


Figure I-15. Réflectance de différents types de *Black Silicon* gravés par RIE [42].

Les paramètres du procédé RIE ont une forte influence sur la structure et la réflexion de *Black Silicon*. Par exemple, Jinsu Yoo et al. ont étudié le rôle du rapport SF_6/O_2 dans les conditions où la pression est de 143 à 302 mTorr, la durée de gravure est de 5 – 20 min, la puissance est de 100 W RF en variant le rapport SF_6/O_2 de 0,5 à 4,3 [28]. La réflectance moyenne la plus petite a été obtenue avec un rapport SF_6/O_2 de 2,8 et une vitesse de gravure correspondante de l'ordre de 300 nm/min (Figure I-16).

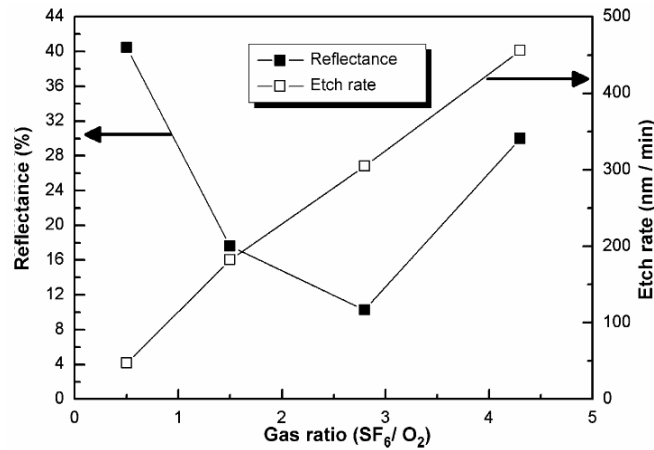


Figure I-16. Réflectance moyenne et vitesse de gravure du silicium en fonction du rapport de SF_6/O_2 [28].

En plus, la réflexion et l'épaisseur des motifs dépendent également du temps de gravure. L'augmentation de l'épaisseur du silicium gravé implique une réduction de la réflexion (Figure I-17). La Figure I-18 montre l'image MEB des pyramides très denses et fines obtenues avec un rapport SF_6/O_2 de 2,8 et après 15 min de gravure.

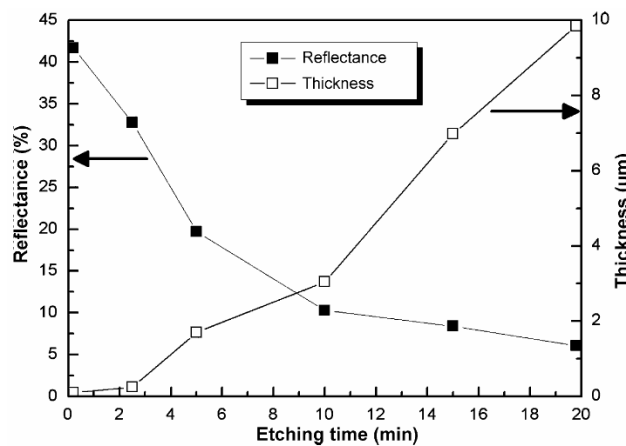


Figure I-17. Réflectance et épaisseur de gravure du silicium en fonction de la durée de gravure [28].

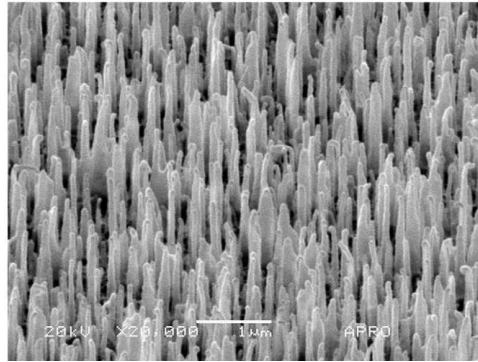


Figure I-18. Image MEB de la surface du silicium à SF_6/O_2 de 2,8 et 15 min de gravure [28].

Gravure du silicium par DRIE

La limite de la technique RIE est la vitesse de la gravure, ainsi que la densité et l'énergie des ions sont contrôlées par le même champ électrique fourni par la source RF entre anode et cathode.

La technique DRIE (Deep Reactive Ion Etching) est basée sur le principe de la technique RIE mais elle utilise deux sources de plasma, qui permet de contrôler indépendamment le flux des radicaux et celui des ions : une source ICP (Induced Coupled Plasma) pour la production du plasma à haute densité et une source CCP (Capacitive Coupled Plasma) pour contrôler l'énergie des ions. Par cette technique, on peut obtenir une gravure plus profonde, une vitesse de gravure plus élevée (jusqu'à $32 \mu\text{m}/\text{min}$) et un rapport d'aspect élevé (épaisseur/largeur) de 10:1 [37]. Aujourd'hui, il y a principalement deux types de processus DRIE : le procédé Bosch et procédé cryogénique. Le procédé Bosch est un procédé à température ambiante et contient deux étapes de gravure et de passivation en utilisant le gaz hexafluorure de soufre (SF_6) pour la gravure et le octafluorocyclobutane (C_4F_8) pour la passivation. Ce cycle élémentaire de gravure-passivation est répété plusieurs fois jusqu'à la profondeur de gravure préférée. L'avantage du procédé Bosch est la contrôlabilité et le ratio d'aspect le plus élevé. Quant au procédé cryogénique, il se déroule à des températures cryogéniques ($T < -100^\circ\text{C}$) sur le wafer de silicium pour réduire la composante isotrope de la vitesse de la gravure. Ce procédé repose sur l'utilisation simultanée des deux gaz SF_6 et O_2 ; il est ainsi possible de contrôler l'anisotropie pour obtenir le profil préféré. L'avantage essentiel du processus cryogénique est de bonne sélectivité avec un profil des motifs obtenu relativement lisse, contrairement au procédé Bosch qui se traduit par une rugosité résiduelle périodique sur les

flancs, du fait de sa nature cyclique. Le procédé cryogénique est le procédé utilisé pour la fabrication de *Black Silicon* dans les travaux de cette thèse.

Gravure du silicium par procédé DRIE Bosch

Le procédé Bosch de gravure du silicium est souvent utilisé dans la technique DRIE pour la fabrication des profils directionnels. C'est un procédé à température ambiante de deux étapes : l'étape de passivation, suivie par l'étape de gravure. Le gaz C_4F_8 est bien adapté pour la passivation dans la gravure directionnelle à grande vitesse.

La *Figure I-19* présente le processus Bosch de façon schématique. Après que le wafer du silicium soit masqué (a), une petite gravure isotrope du silicium par le plasma SF_6 commence le processus (b). Après cette étape, le C_4F_8 génère des radicaux de CF_2^* et forme une couche mince de passivation déposée sur le wafer pour empêcher la gravure (c). Au début de l'étape de gravure suivante, la couche de passivation est retirée uniquement sur les surfaces horizontales (d). En effet, la gravure par le SF_6 n'est pas isotrope mais la gravure de la surface horizontale est préférée du fait du bombardement directionnel des ions, tandis que les parois verticales restent protégées. Le cycle de la gravure et de la passivation se répète. L'avantage du procédé est que la gravure s'effectue à température ambiante, donc un contrôle rigoureux de la variation de température du wafer et du porte-substrat au cours du processus n'est pas nécessaire. L'inconvénient du procédé est l'oscillation des flancs (scalloping en anglais) qui se traduit par une rugosité, qui peut être atténuée par exemple, en réduisant la durée de chaque étape de la gravure et de passivation.

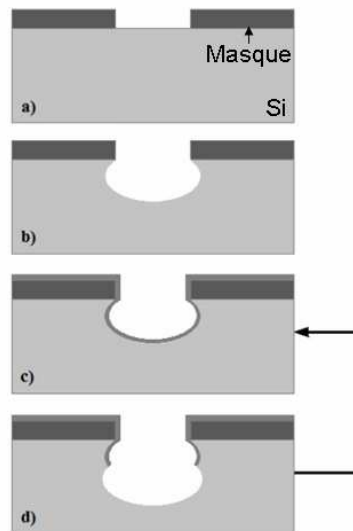


Figure I-19. Le procédé Bosch.

Gravure du silicium par procédé DRIE cryogénique

Dans le procédé DRIE cryogénique, la passivation se produit simultanément avec la gravure, qui est réalisée dans le plasma SF_6/O_2 . Le profil des motifs est donc plus lisse que celui obtenu par le procédé Bosch. Il est possible d'ajuster les paramètres du procédé DRIE cryogénique pour obtenir le profil de gravure désiré. Il y a sept paramètres qui l'influencent directement : les flux de gaz utilisés (SF_6 et O_2), la puissance des deux sources (ICP et CCP), la pression, la température et la pression partielle de He. La relation entre eux et le résultat de gravure [43] y compris la vitesse de gravure, la sélectivité et l'anisotropie sont présentées dans la *Figure I-20*.

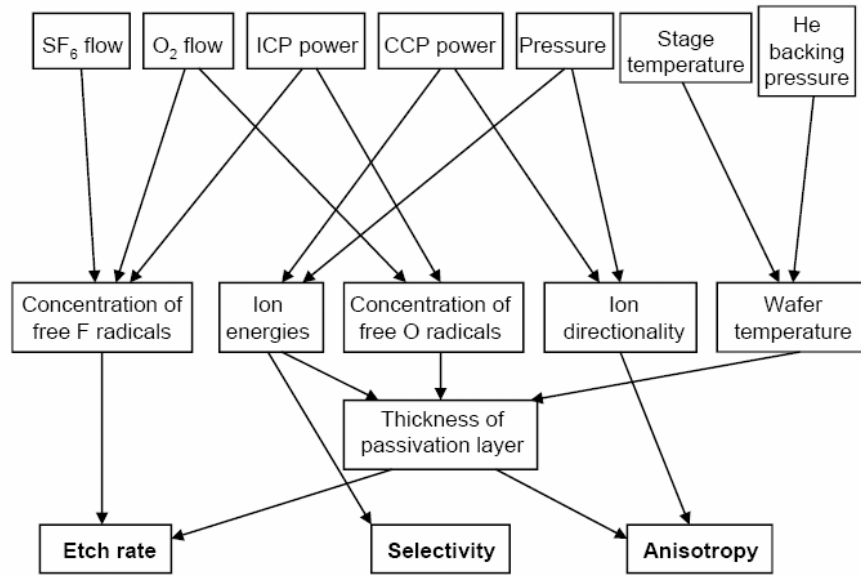


Figure I-20. Relation entre les paramètres de processus DRIE cryogénique et le profil de gravure [43].

- *Rôle de flux de SF₆*

Le gaz SF₆ va produire les ions SF₅⁺, qui contrôle la gravure anisotrope et les radicaux fluorés F* pour la gravure isotrope. Donc, il influence directement la vitesse de gravure.

- *Rôle de flux d'O₂*

Le gaz O₂ est utilisé dans le processus de DRIE cryogénique pour la production des radicaux O*, qui vont réagir avec le Si et les radicaux F*. La couche de passivation SiO_xF_y est produite ensuite pour améliorer la gravure anisotrope.

- *Source ICP (Induced Coupled Plasma)*

La puissance de la source ICP (en watts) permet le contrôle de la densité des radicaux de F* et O*, tous les deux influencent la vitesse de gravure et l'anisotropie du profil de gravure.

- *Source CCP (Capacitive Coupled Plasma) et la différence de potentiel*

Le rôle de la source CCP est de créer une différence de potentiel entre anode et cathode (ou appelée tension d'autopolarisation) pour accélérer des ions avec une énergie prédéterminée vers le substrat. Donc, elle contrôle l'énergie et la direction des ions. La

première influence la vitesse de gravure et la sélectivité, tandis que la deuxième influence l'anisotropie.

- *Pression*

La pression totale dépend du débit de la pompe de vide et le flux d'entrée des gaz. Comme la différence de potentiel, elle va contrôler l'énergie et la direction des ions. La pression peut également avoir un effet sur la densité des ions car elle influence les flux des gaz entrants.

- *Température de wafer*

Dans la gravure DRIE cryogénique, le wafer de silicium est refroidi typiquement de -100 °C à -140 °C. A ces températures, il est possible de contrôler la vitesse de gravure par les radicaux F^* et le profil de gravure grâce à une formation de couche de passivation SiO_xF_y . Une réduction de la température peut réduire la gravure isotrope et permet une formation de la couche de passivation plus épaisse. Avec le bombardement directionnel des ions, la couche de passivation est enlevée uniquement dans la direction souhaitée. La couche de passivation dans ce cas joue un rôle comme un masque micrométrique et sub-micrométrique, qui dépend des paramètres de la technique.

- *Pression de Hélium (He)*

La présence d'He permet un échange de chaleur entre le wafer et le support qui est exposé à de l'azote. Elle permet aussi d'obtenir une distribution de température uniforme dans le wafer afin d'homogénéiser la vitesse de gravure.

La fabrication de *Black Silicon* par la méthode DRIE cryogénique est relativement simple par le fait que c'est un procédé sans masque avec une courte durée (typiquement en quelques minutes). Le *Tableau I-2* montre une estimation de la gamme des paramètres de cette méthode dans la littérature pour obtenir le silicium noir [25, 44, 45].

Paramètre	Limite inférieure	Limite supérieure
Température (°C)	-160	-10
ICP (W)	350	2500
Potentiel (V)	-50	0
Pression (mTorr)	9	67
Flux O_2 (sccm)	6	28
Flux SF_6 (sccm)	25	300
Temps (min)	5	30

Tableau I-2. Paramètres typiques utilisés pour la fabrication de Black Silicon par DRIE cryogénique [25, 44, 45].

Sainiemi et al. [46] ont récemment publié une structure très dense des pointes de taille nanométrique, qui est fabriquée par DRIE cryogénique en utilisant du plasma SF_6/O_2 . La réflectance de cette surface noire est de 0,005 – 0,04% dans la gamme spectrale de 220 – 500 nm (Figure I-21).

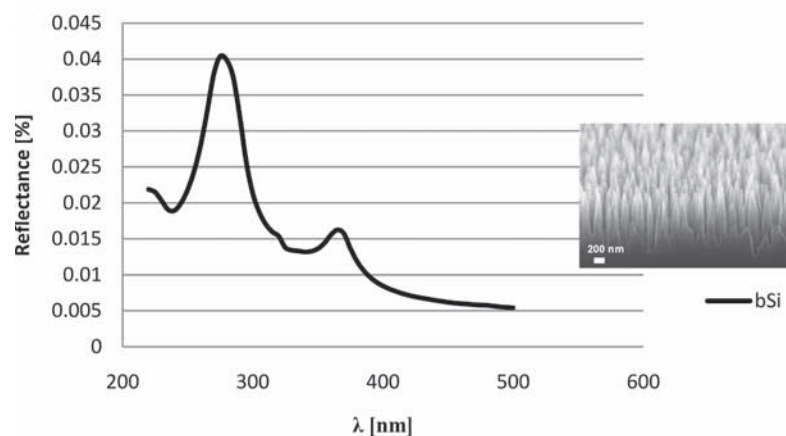


Figure I-21. Réflectance de Black Silicon obtenue par DRIE cryogénique [46].

I.3.2. Gravure du Si par autres procédés

Il existe aussi d'autres procédés qui permettent la texturisation du silicium tels que laser femtoseconde, la gravure par voie liquide, par exemple. Nous présenterons dans cette partie une vue globale du principe de ces deux méthodes ainsi que les structures de silicium correspondantes qui ont été obtenues.

Gravure du silicium par procédé laser

La formation de la surface du silicium structurée par des impulsions laser dont la durée est de quelques nanosecondes ou plus courtes (femtoseconde) a été bien développée par le groupe de recherche de Mazur à Harvard University (Cambridge, USA). Des surfaces structurées du silicium de taille micrométrique et sub-micrométrique ont été obtenues [47] et présentent une absorption excellente dans le visible et dans l'infrarouge. L'explication de la texturisation du silicium par des impulsions laser est décrite comme suit [48]. Quand des impulsions de laser femtoseconde par exemple arrivent à la surface du silicium, ils vont chauffer le substrat pendant des délais très courts, qui sont comparables ou plus courts que la diffusion de la chaleur. Grâce à leur cohérence spatiale élevée, des impulsions laser peuvent être focalisés à de petites zones du silicium et leur énergie est absorbée dans des petits volumes du silicium. Le silicium est donc fondu et gravé localement par ablation laser, ce qui entraîne la formation d'une surface texturée. En raison de l'interférence entre l'impulsion du laser incidente et l'autodiffusion des défauts de surface, l'énergie déposée sur le silicium par une seule impulsion du laser varie selon la surface irradiée. Cet effet d'interférence, qui se produit à des distances comparables à la longueur d'onde du laser incident, produit des variations périodiques de la profondeur de la structure. Il est constaté que les vagues capillaires, qui sont excitées spontanément à la surface du silicium fondu, jouent un rôle dans la formation des pointes et de la structure périodique. La *Figure I-22* présente une surface microstructurée du silicium qui résulte d'une irradiation laser sous conditions de 500 impulsions, 8 kJ/m², et dans du SF₆ à la pression de 0,67 bar [49]. Ces conditions produisent des microstructures coniques à pointes (*Figure I-22 (a)*) de hauteur de 8 μm, de largeur 1 μm, séparées de 3 – 4 μm et couvertes par des particules de taille nanométrique (*Figure I-22 (b)*).

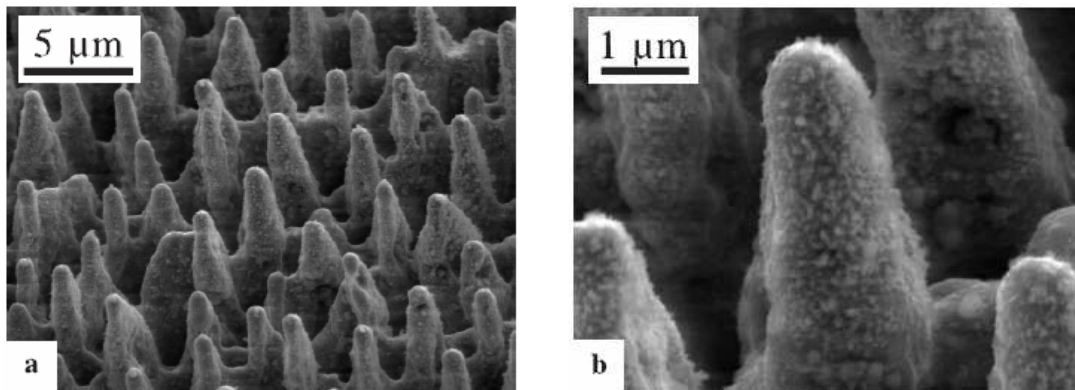


Figure I-22. Images MEB à 45° des microstructures des cônes de silicium formé par laser femtoseconde [49].

La hauteur et la structure de la surface dépendent du nombre d'impulsions, de l'intensité du laser et la pression de SF₆. L'influence des impulsions du laser sur la formation des microstructures a été étudiée en fixant l'intensité du laser de 8 kJ/m² et la pression de SF₆ de 0,67 bar. L'intensité du laser a été variée dans les conditions du nombre d'impulsions de 500 et la pression de SF₆ de 0,67 bar. Le rôle de la pression de SF₆ a été évalué dans les conditions du nombre d'impulsions de 500 et l'intensité du laser de 8 kJ/m². Les images MEB de différents cas étudiés sont présentées dans la *Figure I-23*.

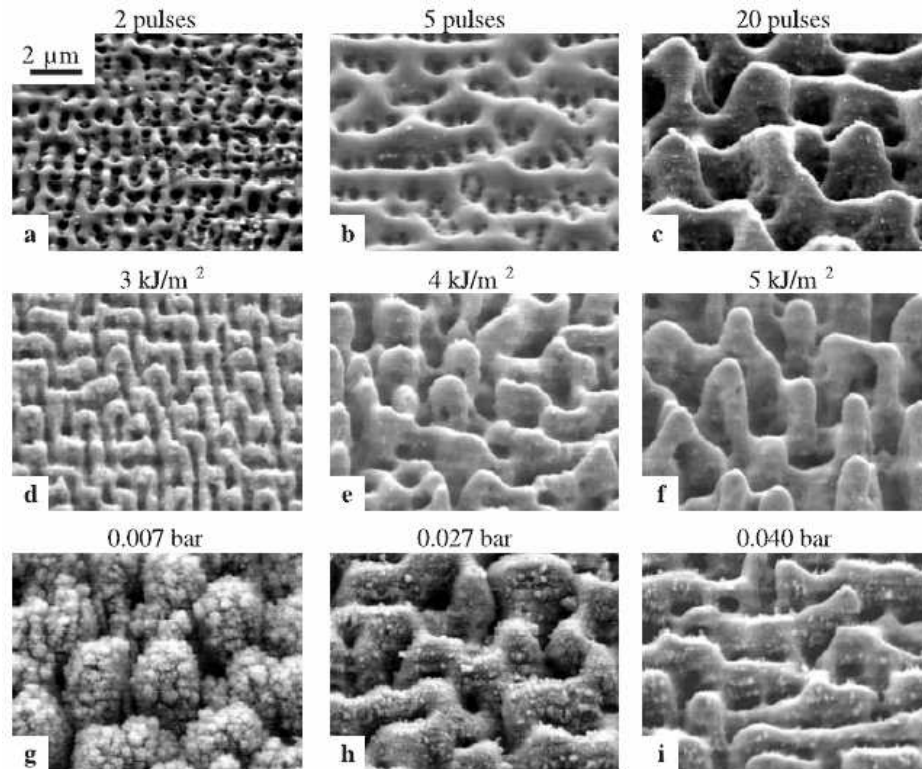


Figure I-23. Images MEB à 45° des surfaces structurées du silicium formées dans SF₆ par laser femtoseconde avec différents impulsions (a, b, c) ; intensités (d, e, f) ; pressions (g, h, i) [49].

En plus, l'environnement dans lequel la structure se forme a des effets sur la structure obtenue [50]. Younkin et al. ont étudié l'influence de différents gaz comme SF₆, Cl₂, N₂ et air et montré que les formes des microstructures de surface varient de la forme conique pour le gaz de SF₆ ou Cl₂ à une forme ronde pour N₂ ou air, comme représenté dans la Figure I-24 à gauche. La différence de la forme des structures obtenues peut expliquer la différence d'absorption de la lumière entre elles (cf. Figure I-24 à droite).

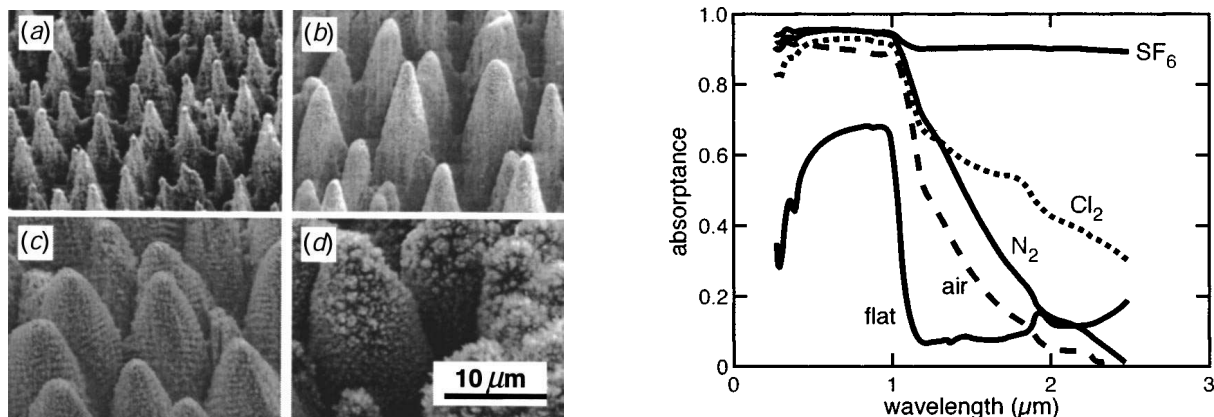


Figure I-24. Images MEB à 45° (gauche) et l'absorption de la lumière (droite) des microstructures de silicium formées dans différents gaz : (a) SF₆, (b) Cl₂, (c) N₂, (d) air, par laser femtoseconde [50].

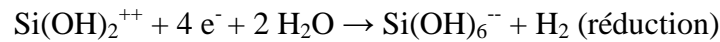
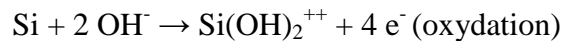
Bien que la texturisation du silicium par la technique d'impulsions laser ait été observée pour des irradiations au moyen de laser femtoseconde, picoseconde ou nanoseconde [51], la plus faible exigence sur le nombre d'impulsions et sur l'intensité du laser a été obtenue dans le cas du laser femtoseconde [48].

Gravure du silicium par voie liquide

La gravure du silicium par voie liquide (« wet-etching » en anglais) est bien développée pour le piégeage de la lumière dans le silicium [52]. La gravure isotrope ou anisotrope du silicium peut être obtenue en utilisant différentes solutions chimiques. Cette méthode est connue par le fait que l'équipement utilisé pour la gravure est assez simple. En plus, la vitesse de gravure est assez élevée ainsi que la grande disponibilité des matériaux de masquage dans des processus sélectifs.

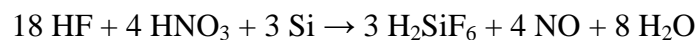
Les solutions alcalines telles que hydroxyde de potassium (KOH) ou de sodium (NaOH), à température typiquement de 70°C à 90°C, sont des agents pour la gravure anisotrope de silicium [53]. Dans ce cas, le silicium est gravé plus rapidement suivant les plans (100) que sur les plans (111), ce qui résulte en une texturation sous forme des pyramides sur le silicium monocristallin (100) dont les 4 faces latérales sont constituées de plans de type (111). La vitesse de la gravure augmente avec la concentration des réacteurs. Le mécanisme de la gravure anisotrope par voie liquide repose sur le principe selon lequel les anions OH⁻

sont considérés comme le réactif de la gravure. Les produits après la gravure comprennent un complexe d'hydroxydes de silicium, Si(OH)_2^{++} ou Si(OH)_6^- et le gaz d'hydrogène H_2 .



La structure des pyramides inversées ou des pyramides très denses de taille micrométrique (cf. *Figure I-25*) par la gravure anisotrope dans NaOH présente une réduction de la réflexion grâce aux réflexions multiples dans la structure micrométrique. Cette réflexion est réduite à environ 14% dans la gamme spectrale de 400 nm à 1000 nm [52]. Cependant, ce processus est limité que pour le silicium monocristallin (100) et la réflexion de ce type de structure augmente rapidement avec l'angle d'incidence [34].

La solution chimique pour la gravure isotrope de silicium est un mélange d'acides basé sur acide fluorhydrique (HF) et nitrique (HNO_3) à température ambiante. Cette méthode est utilisée pour la gravure du silicium polycristallin [54]. Dans la réaction chimique, le silicium est oxydé par l'acide nitrique et ensuite gravé par l'acide fluorhydrique. La réaction globale est la suivante :



La morphologie de la surface structurée et la vitesse de gravure par cette méthode dépendent de la composition du mélange des acides : rapport de concentrations HF : HNO_3 , le choix et la quantité du diluant. Le mélange souvent utilisé est HNA [55] dont le diluant est l'acide acétique (CH_3COOH). La vitesse de la gravure de cette solution est variable de 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ à plus de 100 $\mu\text{m}/\text{min}$, en fonction de la proportion de ces acides [53]. La gravure isotrope du silicium entraîne la formation de puits concaves de taille micrométrique (*Figure I-25*) dont les courbures mènent à la réduction de la réflectance du silicium structuré, qui peut atteindre moins de 20% dans la gamme spectrale de 400 nm à 1000 nm.

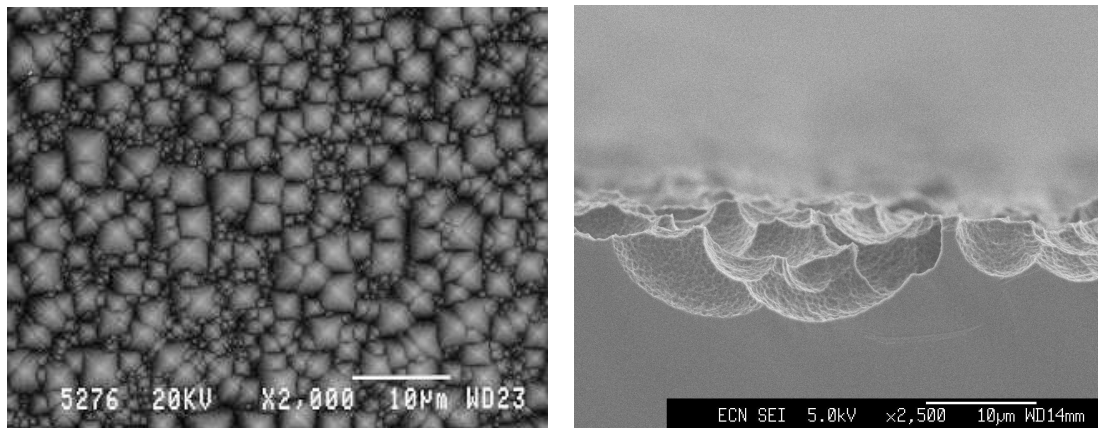
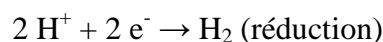
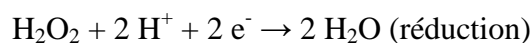


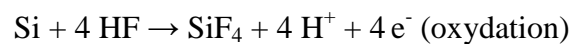
Figure I-25. Image MEB de la structure des pyramides à haute densité du Si monocristallin (100) après la gravure anisotrope par NaOH (gauche) et des puits concaves du Si polycristallin après la gravure isotrope [52].

Une approche prometteuse pour minimiser la réflexion du silicium dans les études récentes à base de la gravure par voie liquide est de fabriquer la structure sub-micrométrique ou nanométrique de *Black Silicon*. Il est formé dans la solution aqueuse de HF et H₂O₂ à température ambiante en présence d'un catalyseur qui est un métal noble comme Au [56] ou Ag [57]. Le mécanisme de la gravure du silicium dans ce cas est le suivant :

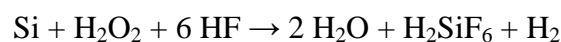
Sur le métal noble :



Sur le silicium :



Réaction globale :



Le métal noble est déposé sur le silicium plat avant la gravure du silicium dans la solution HF/H₂O₂ et la formation structurée sur le silicium résulte de la dissolution localisée du silicium. La structure et la réflexion de *Black Silicon* obtenue dépendent de la taille et la propriété de catalyseur ainsi que du temps de la gravure.

Dans [56], des nanoparticules d'au dont le diamètre est de 3 - 5 nm ont été d'abord déposées sur le wafer du silicium plat (111) et ensuite chauffées à 100°C pendant 10 min pour que les particules soient fixées sur le silicium. Ensuite, les échantillons ont été trempés dans la solution aqueuse de HF et H₂O₂ dont le rapport du volume est de HF (50%) : H₂O₂ (30%) : H₂O = 1 : 5 : 10. La *Figure I-26* présente les images AFM des surfaces après (a) 3 min, (b) 15 min et (c) 35 min de la gravure. L'épaisseur de la structure est de 60 nm pour le cas (a) et de 200 nm pour les deux cas (b) et (c). Cependant, la périodicité moyenne est augmentée suivant le temps de gravure : 50 nm, 100 nm et 170 nm respectivement. La surface du silicium est devenue noire après 15 min de gravure et présente la réflectance moyenne la plus petite à 3,8% dans la gamme spectrale de 300 nm à 800 nm. La réflexion moyenne augmente à 8,2% dans le cas (c) correspondant à la gravure la plus longue, de 35 min. Cette technique est applicable pour le silicium mono- et poly-cristallin.

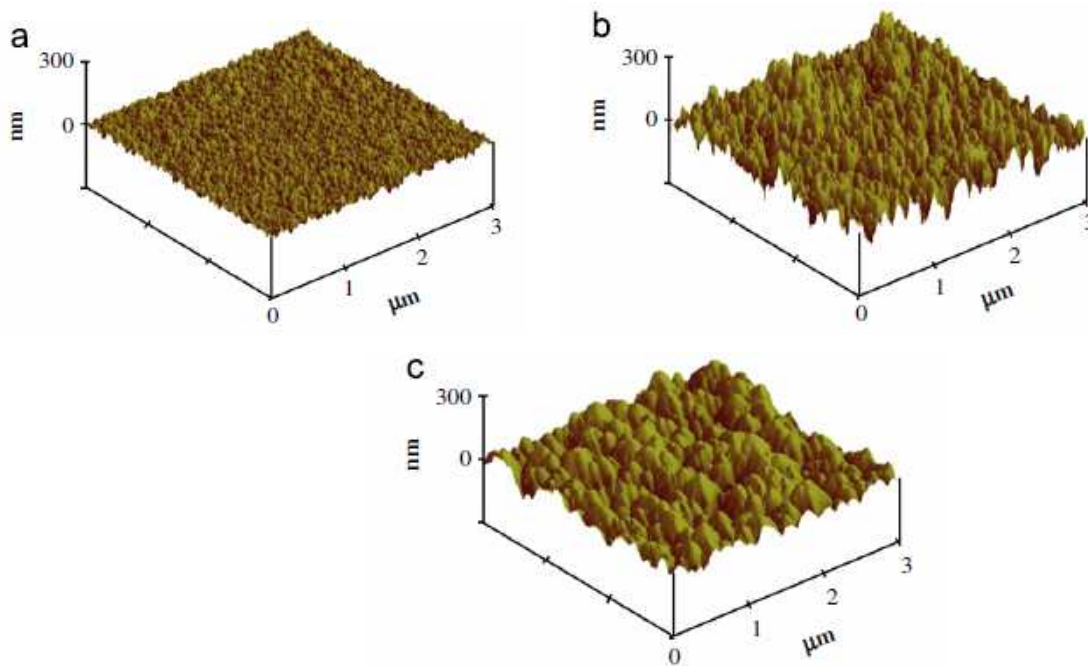


Figure I-26. Images AFM de la surface structurée de l'échantillon après (a) 3 min, (b) 15 min et (c) 35 min de la gravure [56].

Les nanostructures de *Black Silicon* proposées par Srivastava et al. [57] ont été formées sur le Si (100) en utilisant le catalyseur d'Ag dans la solution HF/H₂O₂. Une couche mince d'Ag de 5 nm a été déposée sur le Si poli à température ambiante dans la solution

aqueuse de HF 4 M et AgNO_3 0,008 M pendant 10 s. Cette étape a entraîné la formation d'une couche d'îlots d'Ag de taille nanométrique sur le Si, qui ensuite a été gravé dans la solution avec le volume correspondant de H_2O_2 : HF : H_2O = 1 : 2 : 10. La surface de Si apparaît noire uniforme après 15 – 30 s, présentant des nanopores dont le diamètre est de 40 – 100 nm et l'épaisseur de 300 – 400 nm. La réflectance de cette structure se réduit à moins de 4% dans le spectre entier de 400 nm à 1000 nm.

La combinaison de la méthode de gravure par voie liquide et la gravure DRIE pour fabriquer une couche anti-réflexion des micro/nanostructures est proposée par Zhang et al. [58].

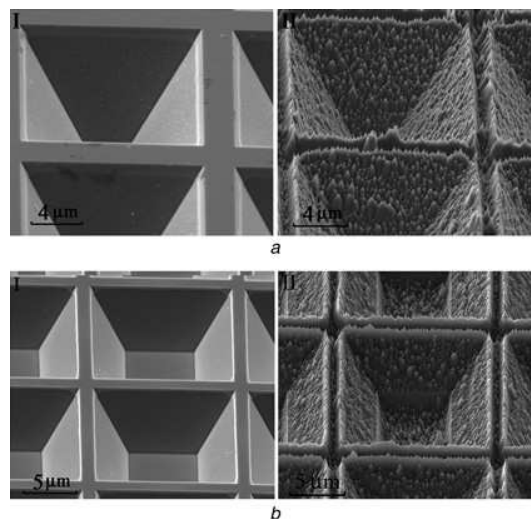


Figure I-27. Micro/nanostructures avec des pyramides inversées [58].

Les microstructures du silicium sous la forme des pyramides inversées peuvent aussi être fabriquées par la gravure anisotrope en voie liquide. Les nanostructures dont le rapport d'aspect est élevé à haute densité sont formées au-dessus des microstructures (*Figure I-27*). Grâce à la combinaison du piégeage de la lumière dans les microstructures et l'anti-réflexion sur les nanostructures, la surface ainsi gravée peut atteindre à une réflectance réduite à moins de 0,6% dans une large gamme spectrale de 200 nm à 2500 nm et à une absorption de 95% dans le spectre 400 nm – 1000 nm.

I.4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le principe et le choix de matériaux pour les dispositifs photothermiques et photoélectriques. Le silicium est un matériau semi-conducteur potentiel pour ces deux types de composants, grâce à ses propriétés optiques intrinsèques. Ensuite, les méthodes pour réduire les pertes induites par la réflexion de la lumière sur du silicium poli ont été discutées. En général des couches anti-réflexions transparentes comme ZnO, TiO_x, SiO_x ou SiN_x avec les épaisseurs d'un quart de longueur d'onde sont utilisées. Cependant la réduction de la réflexion par ces couches n'est efficace que sur une gamme spectrale limitée autour de la longueur d'onde où la réflexion est nulle. Une autre méthode est de piéger de la lumière dans le silicium structuré et qui se traduit par une réflexion multiple de la lumière incidente et par conséquent, une transmission plus efficace de la lumière destinée à être absorbée dans le volume. Plusieurs approches sont développées pour minimiser les pertes de réflexion du silicium au moyen de la texturisation de sa surface. Le technique de la gravure du silicium par plasma par la méthode D(RIE) est bien développée et une surface noire de silicium « *Black Silicon* », généralement sous forme des pointes ou de colonnes, peut être formée après la gravure DRIE cryogénique sans masque en une seule étape de quelques minutes. C'est une méthode assez simple, rapide, contrôlable et reproductible. En variant des paramètres du procédé comme la tension, le temps de gravure, le rapport des flux SF₆/O₂, par exemple, différentes formes et tailles (micrométrique et/ou sub-micrométrique) avec un rapport d'aspect élevé des structures de *Black Silicon* se forment. La réflectance de *Black Silicon* obtenue par cette technique peut atteindre moins de 0,04% dans le spectre de 220 nm – 500 nm.

La gravure par voie liquide généralement entraîne la formation de microstructures sous forme des pyramides inversées (dans le cas de la gravure anisotrope) ou des puits concaves (dans le cas de la gravure isotrope). Des microstructures de silicium dont la réflexion est réduite à 4 – 20% dans la gamme de longueur d'onde de 400 nm à 1000 nm ont été obtenues. Cependant, plusieurs étapes sont nécessaires pour cette technique.

La structuration du silicium sous forme des pointes de taille micro- et nanométrique par laser femtoseconde sans masque dans du SF₆ est également bien développée. Cette surface structurée présente une absorption près de 100% dans le visible et le proche infrarouge. C'est

un procédé important pour la fabrication de *Black Silicon*. Mais l'investissement matériel de cette technique est relativement lourd et la durée relativement longue.

En tenant compte des avantages et des inconvénients de chaque méthode, la technique de gravure par DRIE cryogénique, disponible dans la salle blanche de ESIEE Paris, a été retenue pour élaborer le *Black Silicon* dans le cadre des travaux de cette thèse.

I.5. Bibliographie du chapitre I

- [1] Richard C. Neville, "Solar Energy Conversion – The solar cell" (Second Edition), Elsevier 1995.
- [2] Nichiporuk Oleksiy, "Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités", Thèse, INSA Lyon 2005.
- [3] S.A. Kalogirou et al. "Solar thermal collectors and applications", Progress in Energy and Combustion Science **30** (3), pp. 231–295, 2004
- [4] W.F. Bogaerts et C.M. Lampert, "Materials for photothermal solar energy conversion" J. Mater. Sci. **18** (10), pp. 2847-2875, 1983.
- [5] E. Rephaeli et S. Fan, "Absorber and emitter for solar thermo-photovoltaic systems to achieve efficiency exceeding the Shockely-Queisser limit", Optics express, vol. **17**, issue 17, pp. 15145-15159, 2009.
- [6] M.A. Green et al. "Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells **65** (1), pp. 9-16, 2001.
- [7] J. Spitz et A. Aubert, "Matériaux sélectifs pour la conversion photothermique de l'énergie solaire", Revue de Physique Appliqué, Tome 14, Page 67, 1979.
- [8] G.D. Pettit et al. "Solar Absorbing Surfaces of Anodized Dendritic Tungsten", IBM J. Res. Develop. **22** (4), pp. 372-377, 1978.
- [9] D.C. Booth et al. "Stabilized CVD amorphous silicon for high temperature photothermal solar energy conversion", Sol Energy Mater **2** (1):107-124, 1979.
- [10] J. Zhao et M.A. Green, "Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells", IEEE Trans. Electron Dev. **38** (8), 1991.
- [11] http://en.wikipedia.org/wiki/Anti-reflective_coating
- [12] <http://pveducation.org/pvcdrom/design/anti-reflection-coatings>
- [13] B.S. Richards et al. "Single-material TiO₂ double-layer antireflection coatings", Solar Energy Materials & Solar Cells **79** (3), pp. 369–390, 2003.
- [14] O. Powell et al. "Random isotropic texturing of Sliver silicon solar cells", Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the IEEE, vol.1, pp. 1156-1159, 2006.

- [15] G.F. Pérez-Sanchez et al. "Silicon Solar Cells using low cost TiO₂ thin layers prepared by Chemical Spray Pyrolysis", 2nd International Conference on Electrical and Electronics Engineering, ICEEE and XI Conference on Electrical Engineering, CIE 2005 , art. no. 1529665 , pp. 444-446, 2005.
- [16] C.E. Valdivia et al. "Optimization of antireflection coating design for multi-junction solar cells and concentrator systems", Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 7099, art. no. 709915, 2008.
- [17] D. Bouhafs et al. "Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells **52** (1-2), pp. 79-93, 1998.
- [18] S. Winderbaum et al. "Reactive ion etching (RIE) as a method for texturing polycrystalline silicon solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells **46** (3), pp. 239-248, 1997.
- [19] S.H. Zaidi et al. "Diffraction gratings structures in solar cells" Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE, pp. 395 – 398, 2000.
- [20] S.H. Zaidi et al. "Optical properties of nanoscale, one-dimensional silicon grating structures", Journal of Applied Physics **80** (12), pp. 6997-7008, 1996.
- [21] E. Manea et al. "Technological process for a new silicon solar cell structure with honeycomb textured front surface", Sol Energy Mater and Sol Cells **90** (15), pp. 2312-2318, 2006.
- [22] H.M. Branz et al. "Nanostructured black silicon and the optical reflectance of graded-density surfaces", Appl Phys Lett. **94** (23), art. no. 231121, 2009.
- [23] C. Wu et al. "Near-unity below-band gap absorption by microstructured silicon", Appl. Phys. Lett. **78** (13), pp. 1850-1852, 2001.
- [24] G. Kumaravelu et al. "Surface texturing for silicon solar cells using reactive ion etching technique", Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE, pp. 258-261, 2002.
- [25] H. Jansen et al. "The black silicon method. VIII. A study of the performance of etching silicon using SF₆/O₂-based chemistry with cryogenical wafer cooling and a high density ICP source", Microelectronics J **32** (9), pp.769-777, 2001.

- [26] K. Fukui et al. "Surface Texturing using Reactive Ion Etching for Multicrystalline Silicon Solar Cells", Conference Record of the IEEE, 26th Photovoltaic Specialists Conference, pp. 47-50, 1997.
- [27] B.M. Damiani et al. "Development of RIE-textured silicon solar cells". In: Photovoltaic Specialists Conference. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE, pp.371–374, 2000.
- [28] J. Yoo et al. "Black surface structure for crystalline silicon solar cell" Materials Science and Engineering B. **159-160** (C), pp. 333-337, 2009.
- [29] Hao-Chih Yuan et al. "Efficient black silicon solar cell with a density-graded nanoporous surface : Optical properties, performance limitations, and design rules", Appl. Phys. Lett. **95** (12) art. no. 123501, 2009.
- [30] N. Nelms et J. Dowson, "Goldblack coating for thermal infrared detectors", Sensors and Actuators A **120** (2), pp. 403–407, 2005.
- [31] J. Lehman et al. "Gold-black coatings for freestanding pyroelectric detectors", Meas. Sci. Technol. **14** (7), pp. 916-922, 2003.
- [32] A. Graf et al. "Review of micromachined thermopiles for infrared detection", Meas. Sci. Technol. **18** (7), art. no. R01, pp. R59-R75, 2007.
- [33] E. Erben et al. "CVD Black chrome coatings for high temperature photothermal energy conversion", Solar Energy Materials **12** (3), pp. 239-248, 1985.
- [34] S. Koynov et al. "Black nonreflecting silicon surfaces for solar cells" Appl. Phys. Lett. **88** (20), art. no. 203107, 2006.
- [35] M. Y. Shen et al. "Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water", Appl. Phys. Lett. **85** (23), 2004.
- [36] J.S. Yoo et al. "Black silicon layer formation for application in solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells **90** (18-19), pp. 3085-3093, 2006.
- [37] H V Jansen et al. "Black silicon method: X. A review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control: an in-depth comparison between Bosch and cryostat DRIE processes as a roadmap to next generation equipment", J. Micromech. Microeng. **19** (3), art. no. 033001, 2009.

- [38] M. Schnell et al. "Plasma surface texturization for multicrystalline silicon solar cells", Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE, pp. 367 – 370, 2000.
- [39] J. I. Gittleman et al. "Textured silicon: A selective absorber for solar thermal conversion", Appl. Phys. Lett. **35** (10), pp. 742-744, 1979.
- [40] H.G. Craighead et al. "Textured thin-film Si solar selective absorbers using reactive ion etching", Appl. Phys. Lett. **37** (7), pp. 653-655, 1980.
- [41] H. Jansen et al. "The black silicon method VI: High aspect ratio trench etching for MEMS applications", Micro Electro Mechanical Systems, 1996, MEMS '96, Proceedings. 'An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Systems'. IEEE, pp. 250-257, 1996.
- [42] S.H. Zaidi et al. "Characterization of Random Reactive Ion Etched-Textured Silicon Solar Cells", IEEE Journals & Magazines, **48** (6), pp. 1200-1206, 2001.
- [43] L. Sainiemi, "Cryogenic deep reactive ion etching of silicon micro and nanostructures", Doctoral Dissertation, Helsinki University of Technology, 2009.
- [44] R. Dussart et al. "Silicon columnar microstructures induced by SF₆/O₂ plasma" Journal of Physics D: Applied Physics **38** (18), pp. 3395-3402, 2005.
- [45] R.T.R. Kumar et al. "Simple Approach to Superamphiphobic Overhanging Silicon Nanostructures" Journal of Physical Chemistry C **114** (7), pp. 2936–2940, 2010.
- [46] Lauri Sainiemi et al. "Non-Reflecting Silicon and Polymer Surfaces by Plasma Etching and Replication", Advanced. Materials, **23** (1), pp. 122–126, 2011.
- [47] M. Y. Shen et al. "Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water", Applied Physics Letters **85** (23), pp. 5694-5696, 2004.
- [48] M.-J. Sher et al. "Pulsed-laser hyperdoping and surface texturing for photovoltaics", Materials Research Society (MRS) Bulletin **36** (6), pp. 439-455, 2011
- [49] C.H. Crouch et al. "Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation", Appl. Phys. A **79** (7), pp. 1635–1641, 2004.
- [50] R. Younkin et al. "Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses", Applied Physics Letters **93** (5), pp. 2626-2629, 2003

- [51] C.H. Crouch et al. "Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon", *Applied Physics Letters* **84** (11), pp. 1850-1852, 2004
- [52] Jessica Davina Hylton, "Light coupling and light trapping in alkaline etched multicrystalline silicon wafers for solar cells", Thesis, Netherlands, 2006.
- [53] Nadim Maluf, Kirt William, "Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering", Second Edition, Artech House, Inc. 2004. ISBN 1-58053-590-9.
- [54] M.J. Stocks et al. "Texturing of polycrystalline silicon", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **40** (1), pp. 33-42, 1996.
- [55] G.T.A. Kovacs et al. "Bulk Micromachining of Silicon", *Proceedings of the IEEE* **86** (8), pp. 1536-1551, 1998.
- [56] K. Nishioka et al. "Antireflection subwavelength structure of silicon surface formed by wet process using catalysis of single nano-sized gold particle", *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92** (8), pp. 919– 922, 2008.
- [57] S.K. Srivastava et al. "Silver catalyzed nano-texturing of silicon surfaces for solar cell applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **100**, pp. 33-38, 2012.
- [58] X. Zhang et al. "Wideband anti-reflective micro/nano dual-scale structures: fabrication and optical properties", *Micro & Nano Letters* **6** (11), pp. 947–950, 2011.

Chapitre II. Fabrication et caractérisation structurale de *Black Silicon* par procédé DRIE cryogénique

Dans ce chapitre, nous aborderons la fabrication du silicium noir ou encore le *Black Silicon* (BS) par procédé de gravure plasma à des températures cryogéniques, dans un réacteur ICP, plus communément appelé équipement de gravure DRIE. Pour cela, nous avons entrepris d'effectuer une étude systématique en faisant varier les différents paramètres du procédé du plasma tels que le rapport des flux de gaz O_2/SF_6 , la température du wafer de Silicium, le potentiel entre l'anode et la cathode (*bias*), ainsi que la durée de la gravure. Nous montrerons par cette étude l'influence de ces paramètres sur le seuil de la formation de BS, ainsi que sur la morphologie. Cette dernière sera étudiée par l'analyse d'images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Un des objectifs ultimes de cette étude et de celles qui suivront, est d'aboutir à une meilleure compréhension du mécanisme de formation du BS. A l'issue de cette étude, nous proposons une esquisse de modèle.

D'un point de vue pratique et purement applicatif du BS, nous attendons une surface visuellement très noire contenant des pointes denses et homogènes, sur laquelle la lumière sera piégée, comme décrit dans la partie relative aux modélisations électromagnétiques (*cf.* chapitre IV).

A noter que la distinction entre RIE (Reactive Ion Etching) et DRIE (Deep Reactive Ion Etching) est nécessaire dans ce qui suit. En effet, a priori, le « Deep » de la DRIE n'est pas nécessaire pour le traitement d'une surface qui ne vise que sa texturation en vue de l'obtention du *Black Silicon*. Toutefois, il existe des différences importantes entre les bâtis de gravure RIE et DRIE utilisés pour obtenir de telles surfaces et qui justifient la nécessité de préciser que la gravure est DRIE (ou pas). La principale caractéristique des bâtis de gravure DRIE réside dans le fait que la génération des ions (en grande densité) est effectuée dans une chambre séparée de la chambre dans laquelle s'effectue la gravure. On a ainsi un contrôle indépendant de la densité d'ions (par le biais de la puissance de la source), par rapport aux autres paramètres du plasma, notamment le *bias* qui gouverne leur accélération vers le

substrat. Lorsqu'une assertion concerne à la fois la RIE et la DRIE, nous utilisons la notation (D)RIE.

II.1. Principes généraux de la gravure cryogénique du silicium et formation du *Black Silicon*

L'étude de la gravure du silicium par le plasma SF_6 à basse température a été rapportée pour la première fois par Tachi *et al.* en 1988 [1]. La gravure était alors réalisée dans un réacteur RIE (Reactive Ion Etching) avec une source d'ions de type ECR (Electron Cyclotron Resonance). Les auteurs avaient pour objectif une réduction de la gravure latérale du silicium en appliquant une température cryogénique comprise entre -130°C et -70°C . A ces températures, le silicium a été refroidi tout au long du traitement de sa surface par le plasma entraînant une réduction des réactions chimiques qui ont lieu sur la paroi latérale de l'échantillon par les radicaux fluorés, favorisant ainsi au fond des tranchées, un effet synergique physico-chimique propre à la RIE. L'étude a également mis en évidence une augmentation de la sélectivité pour le masque de résine dans la gravure cryogénique. Actuellement, la gravure anisotrope du silicium en plasma SF_6 à températures cryogéniques utilise la méthode décrite par Bartha *et al.* [2], en ajoutant de l'oxygène (O_2). La création d'une couche de passivation de SiO_xF_y sur les flancs des motifs à basse température a été proposée pour expliquer l'élimination de la gravure latérale du silicium dans le mélange des plasmas O_2/SF_6 . Le mécanisme de la formation de cette couche de passivation SiO_xF_y dans la gravure cryogénique a été étudié par Dussart *et al.* [3]. Cette formation de la couche de passivation dépend notamment de la teneur en oxygène, de la température du wafer et de la tension d'auto-polarisation (potentiel bias). Aux températures cryogéniques, les radicaux fluorés vont réagir avec le silicium en formant les sites SiF_x à la surface du silicium ; qui vont ensuite réagir avec les radicaux oxygénés pour former la couche de passivation SiO_yF_x . Du fait du bombardement ionique suivant la direction perpendiculaire à la surface, les ions frappent notamment le fond des motifs et empêchent la formation de la couche de passivation tandis que les flancs restent protégés. Les radicaux fluorés vont par conséquent attaquer quasi-exclusivement la partie du silicium non protégé au fond des tranchées, d'où l'anisotropie qui en résulte pour ce type de gravure cryogénique. La couche de passivation a été vérifiée

comme étant stable uniquement à basse température alors qu'elle disparaît lors du retour à la température ambiante [4].

Le *Black Silicon* (BS), qui apparaît noir à l'œil humain comme présenté dans la *Figure II-1*, était initialement perçu comme un défaut qui résulte de certaines conditions expérimentales des plasmas de SF₆ et de O₂ dédiés à la gravure du silicium par procédé (D)RIE cryogénique. La formation de BS fait ralentir la gravure profonde du silicium. Les conditions à la limite de la formation de *Black Silicon* peuvent servir à guider une estimation des conditions opératoires permettant d'obtenir les meilleurs profils verticaux par la gravure cryogénique. Ce sont donc des points de fonctionnement recherchés. Par conséquent, de nombreuses études des paramètres du procédé (D)RIE pour le contrôle du rapport d'aspect (*aspect ratio*) des motifs et de la vitesse de gravure du silicium ainsi que pour la formation du *Black Silicon*, ont été développées de façon approfondie. C'est devenu un sujet à part entière très intéressant, appelé « *The black silicon method* », apparu pour la première fois en 1995 [5] et développé abondamment depuis dans la littérature.



Figure II-1. Image d'un wafer entier de Black Silicon obtenu par DRIE cryogénique.

Le principe général de la gravure du silicium par procédé DRIE a été présenté dans le chapitre I, section I.3.1. Des procédés, ou « recettes » adaptées à quelques réacteurs DRIE cryogéniques (et les sources d'ions qui leur sont associées, de type ICP – Inductively Coupled Plasma) pour la formation de *Black Silicon* sont décrits dans le *Tableau II-1*. Dans les publications données en référence dans ce tableau, ces procédés ont également été étudiés en fonction de la température du wafer et du rapport de débits O₂/SF₆. La *Figure II-2* présente les zones de la formation du BS pour ces différents réacteurs DRIE, en fonction de la teneur

d'oxygène et de la température de l'échantillon. Les points sur les courbes représentent les paramètres au-delà desquels commence la gravure verticale, c'est-à-dire, là où l'anisotropie des profils du silicium est à son maximum. À une température donnée, il existe une valeur limite du rapport O_2/SF_6 à partir de laquelle, le BS sera formé. La zone complète au-dessus de chaque courbe est appelée la zone de *Black Silicon*.

Réacteur	Puissance source d'ions ICP (W)	Débit de SF_6 (sccm)	Puissance CCP (W)	Potentiel (V)	Pression (Pa)	Temps (min)	Réf.
Alcatel METlab	350	25	0	N/A	N/A	N/A	[6]
Oxford Plasmalab 100	600	30	0	N/A	1,3	N/A	[7]
Alcatel 601E	1000	200	N/A	- 20	3	10	[8]

Tableau II-1. Paramètres de procédés RIE cryogénique pour la formation du Black Silicon dans différents réacteurs [6, 7, 8].

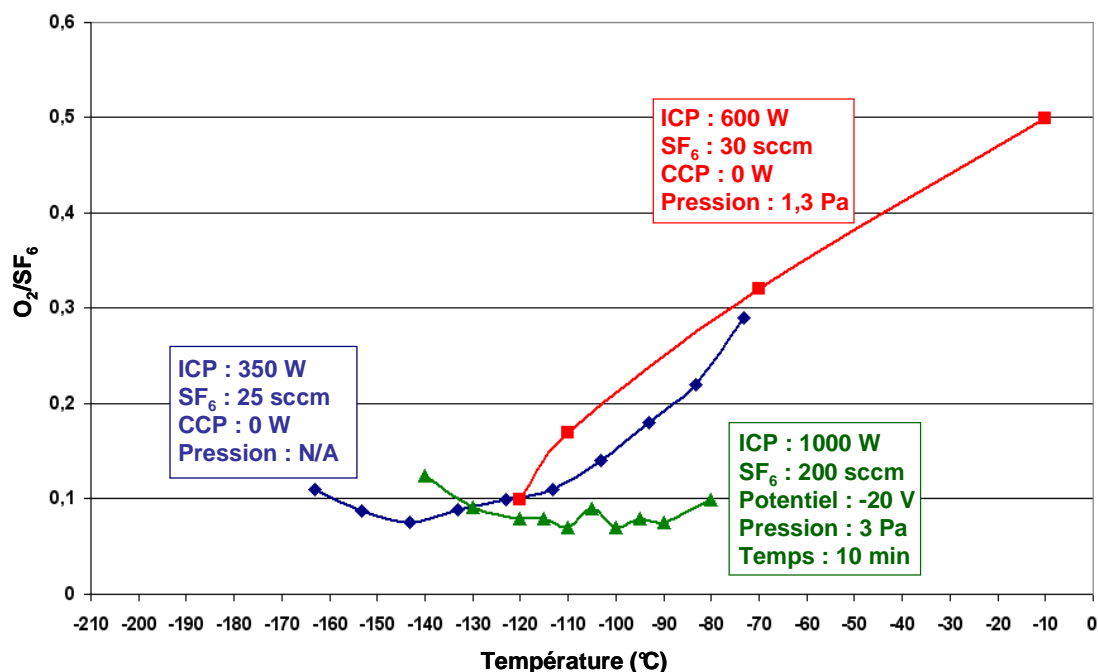


Figure II-2. Zone de la formation de Black Silicon en fonction de la température et du rapport O_2/SF_6 [6, 7, 8].

L'étude de l'influence de l'orientation cristalline du silicium sur la formation de BS a été rapportée dans les références [7, 8, 9]. Ils ont observé que la zone de la formation de BS est plus restreinte pour le silicium orienté selon une surface (111) que celui orienté selon une surface (100). Par contre, une fois que le BS est apparu, les dimensions caractéristiques du BS sont du même ordre de grandeur dans les deux cas. Par ailleurs, en gravure cryogénique, la vitesse de la gravure sur les plans (111) s'est avérée plus faible que celle sur les plans (100).

II.2. Étude expérimentale systématique du procédé de gravure DRIE cryogénique pour la formation de *Black Silicon* (BS)

Dans le cadre des travaux de cette thèse, la fabrication de *Black Silicon* (BS) a été réalisée au moyen d'un réacteur industriel Alcatel 601 E. Une série d'échantillons de BS y a été préparée pour étudier l'influence des différents paramètres du procédé de gravure DRIE cryogénique par plasma SF₆ et O₂ sur la formation et la structure du BS obtenu. Les paramètres fixes pour tous les processus de la gravure sont les suivants : puissance ICP de 1000 W, pression des gaz de 1,5 Pa et débit du gaz SF₆ de 200 sccm (standard cubic centimeters per minute). Les paramètres variables sont présentés dans le *Tableau II-2*. Les valeurs en caractères gras dans ce tableau seront fixées dans le cas où un autre paramètre du procédé varie. Les échantillons de BS ont été produits sur des wafers de diamètre 4 pouces, de silicium orienté (100) sur lequel ont été préparés par lithographie plusieurs carrés non masqués dont l'aire moyenne est de 1cm². Le matériau de masquage utilisé pour les zones protégées est la photorésine.

Rapport O ₂ /SF ₆	0,02	0,05	0,10	0,15	0,25	
Température (°C)	-80	-90	-100	-110	-120	-130
Potentiel bias (V)	0	-10	-20	-30	-40	
Durée de la gravure (min)	2	5	10	20	30	

Tableau II-2. Les différents paramètres variables du procédé DRIE cryogénique. Les valeurs indiquées en rouge sont celles qui restent fixes lorsqu'on effectue des variations sur un des paramètres.

L'apparence noire de *Black Silicon* peut être détectée facilement à l'œil nu par l'observateur. Cependant, les structures caractéristiques du BS sont de tailles micro- et/ou nanométriques, elles ont donc été caractérisées au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) (NEON 40 - Carl Zeiss). Pour chaque échantillon issu de différentes conditions d'élaboration, nous avons effectué trois observations MEB correspondant respectivement à la vue de dessus, à la vue inclinée à 30° et à la vue de coupe après un clivage de l'échantillon.

À partir des images MEB en vue de dessus des échantillons de BS, nous pouvons distinguer des zones de niveaux de gris différents : noires, grises et blanches. Ce contraste en niveaux de gris donne une représentation de la profondeur de la zone observée : dans un modèle simplifié, les zones noires et grises représentent les différents niveaux de profondeur de la structure tandis que les zones claires (voire blanches) représentent les parties en relief. Par ailleurs, en analysant les images MEB en vues de dessus suite à un traitement par transformée de Fourier, nous pouvons déterminer la périodicité moyenne des structures de BS. Il est à noter que le vocable "périodicité" que nous utilisons ici ainsi que dans la suite du manuscrit représente un abus de langage. En effet le *Black Silicon* n'étant pas une structure véritablement périodique, il serait plus juste d'utiliser l'expression "taille caractéristique". Toutefois les simulations électromagnétiques que nous présenterons plus loin dans cette thèse pour décrire le comportement du *Black Silicon*, sont relatives à une structure qui présente une véritable périodicité. En effet, cette simplification de la structure du *Black Silicon* facilite grandement ce type de simulations par l'introduction de conditions aux limites périodiques. Le principe de traitement par transformée de Fourier ainsi que celui d'autres méthodes de

traitement d'images est décrit dans la deuxième partie de ce chapitre. L'application de ces dernières aux échantillons de BS y sera également présentée.

Pour le moment, outre la périodicité moyenne évaluée par transformée de Fourier, nous nous baserons principalement sur des observations qualitatives d'images MEB afin d'effectuer une première étude de l'influence des paramètres du procédé de gravure. Les résultats sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

II.2.1. Influence du rapport de débits O_2/SF_6

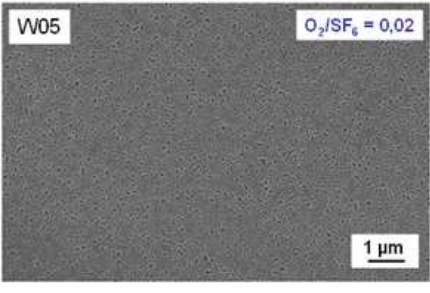
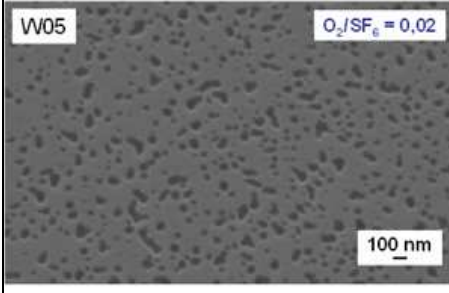
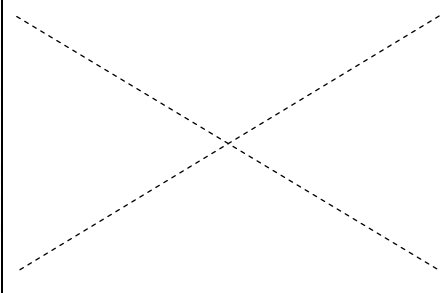
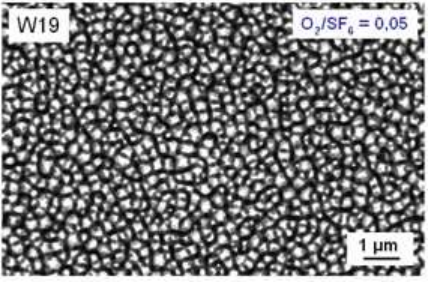
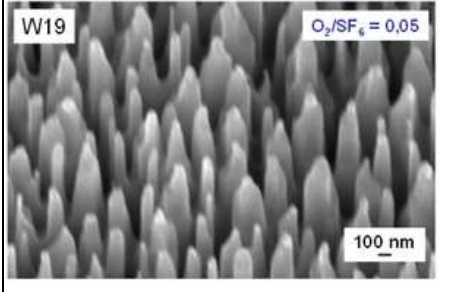
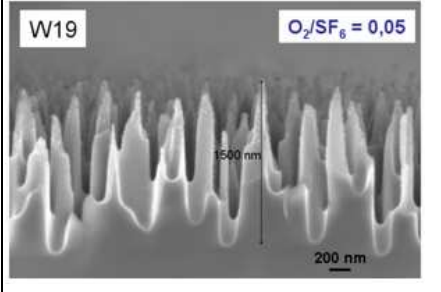
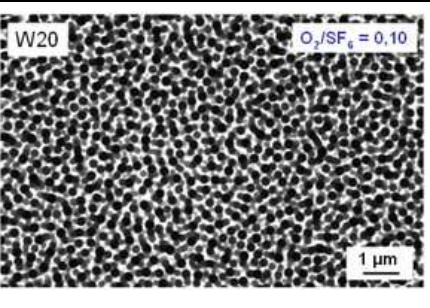
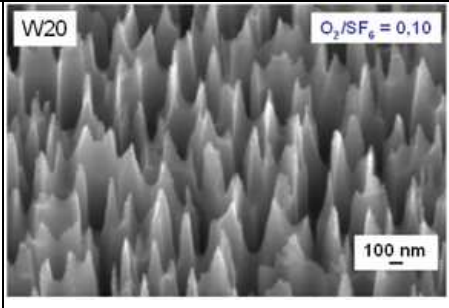
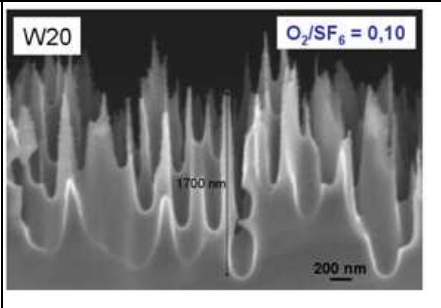
Ce paragraphe est consacré à la présentation de l'influence du rapport des débits O_2/SF_6 sur la formation du *Black Silicon* (BS). Comme nous le savions, la teneur en oxygène dans le mélange des plasmas SF_6/O_2 joue un rôle très important à la formation de la couche de passivation SiO_yF_x , qui est un élément déterminant pour l'anisotropie de la gravure DRIE cryogénique, d'où l'intérêt de réaliser cette étude en premier lieu. En outre, à une température constante et à une énergie d'ions fixe, la formation de BS ne dépend que de la teneur en oxygène. Le *Tableau II-3* résume les observations effectuées sur une série d'échantillons en fonction du rapport des débits O_2/SF_6 , en montrant l'apparition ou non de BS ainsi qu'une évaluation de leurs dimensions caractéristiques (période, hauteur et rapport d'aspect). La présence de BS dans notre étude se traduit par une surface très noire et homogène sur l'ensemble de l'échantillon après la gravure.

Nom	O_2/SF_6	Observation	Période (nm)	Hauteur (nm)	Rapport d'aspect
W05	0,02	Absence de BS			
W19	0,05	Présence de BS	347,3	1500	4,3
W20	0,10	Présence de BS	402,1	1700	4,2
W24	0,15	Présence de BS	347,3	1300	3,7
W07	0,25	Présence de BS	254,7	550	2,2

Tableau II-3. Échantillons de l'étude en fonction du rapport O_2/SF_6 : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6 , $-120^\circ C$, $-10 V$, 10 min.

Les structures des échantillons en fonction du rapport de débits O_2/SF_6 sont observées par MEB. Les images MEB en vue de dessus, en vue inclinée de 30° et en vue de coupe de ces échantillons sont présentées dans le *Tableau II-4*.

Nous pouvons remarquer que dans les conditions que nous avons employées, à la température de $-120^\circ C$, le BS se forme à partir du rapport des débits O_2/SF_6 de 0,05. Cela signifie que pour une teneur en oxygène insuffisante (O_2/SF_6 de 0,02, par exemple), il n'y a pas de formation de BS. Nous interprétons que cela est dû à la couche de passivation SiO_xF_x formée ayant une épaisseur insuffisante pour résister au bombardement ionique arrivant à la surface du silicium. Dans le cas de l'échantillon W05, correspondant à la valeur de 0,02 des rapports de débits, nous observons simplement une surface rugueuse induite par la gravure chimique des radicaux fluorés, qui présentait toutefois une forme de porosité (cf. *Tableau II-4*).

Vue de dessus	Vue inclinée de 30°	Vue en coupe
		
		
		

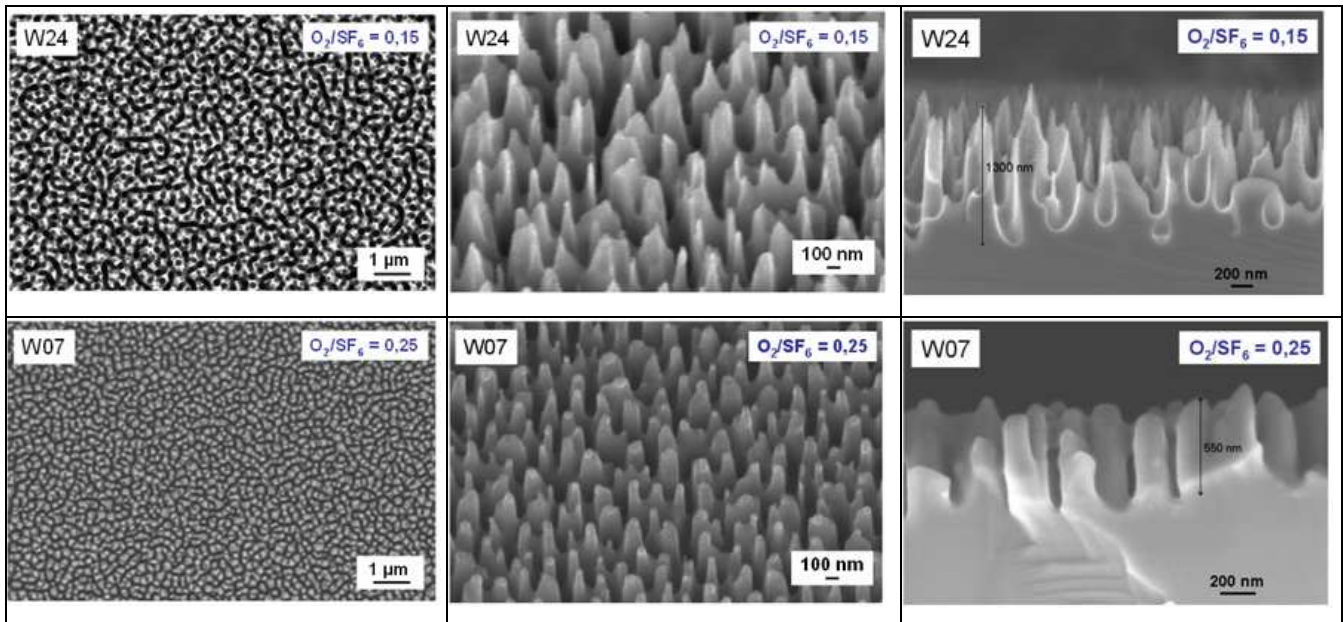


Tableau II-4. Images MEB des échantillons à différents rapports de O_2/SF_6 : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6 , $-120^\circ C$, $-10 V$, 10 min.

Quand la valeur du rapport des débits O_2/SF_6 varie de 0,05 à 0,25, nous avons obtenu des surfaces noires et homogènes de BS avec plusieurs types de structure différente. À une température et un potentiel *bias* constants, le phénomène de l'apparition de BS dans cette étude s'explique par une croissance différente de la couche de passivation SiO_xF_x sur la surface du silicium en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange O_2/SF_6 .

Pour une valeur du rapport O_2/SF_6 de 0,05 (échantillon W19), la couche de passivation devient plus résistante par rapport à l'énergie du bombardement des ions et la gravure du silicium n'est donc pas homogène sur la surface du silicium. De images MEB (vue de dessus & vue de coupe), nous observons une structure des pointes isolées de taille homogène. La profondeur de cette structure est de 1500 nm et on note l'anisotropie du profil à travers le rapport d'aspect de 4,3. La périodicité moyenne de cette structure est calculée de 347,3 nm et elle est considérée comme la distance moyenne entre les pointes. Par l'image MEB en coupe, nous pouvons remarquer une formation des cavités au fond de la gravure. Nous interprétons que l'épaisseur de la couche de passivation est réduite au fond des motifs et la forme de la cavité résulte de la gravure isotrope des radicaux fluorés.

Quand le rapport O_2/SF_6 atteint à la valeur de 0,10, l'échantillon de *Black Silicon* W20 se présente une structure avec des trous de cercles, et entre eux ce sont les parois possédant une structure dense avec des pics très pointus (plus ou moins grands). La hauteur de la

structure devient un peu plus importante que celle de l'échantillon W19 et atteint la valeur de 1700 nm. Avec une quantité plus grande d'oxygène, nous pouvons supposer que la couche de passivation devient plus efficace dans la protection des flancs des motifs dès le début de l'attaque des ions. La gravure devient donc plus profonde que dans le cas du W19 et la pente des motifs devient également plus forte. En plus, nous constatons que la taille des cavités au fond des motifs devient aussi plus importante. Cela entraîne une multitude de trous des cercles dans la structure que nous pouvons observer par image MEB en vue de dessus de cet échantillon. Sur la même image, nous constatons aussi que les trous en cercles ont des tailles différentes en fonction du niveau de gris, mais nous notons que les grands cercles en noirs (les plus profonds) sont en majoritaires. La distance moyenne entre les grands cercles noirs gouverne la périodicité moyenne de la structure. En plus, sur quelques zones de la surface des parois des trous, la couche de passivation est plus fragile au bombardement ionique que sur les autres zones, donc apparaît une structure de petits pics couvrant les grands pics. Ce phénomène fait apparaître la connexion en couleur grise et blanche autour des cercles noirs dans l'image MEB en vue de dessus.

À la valeur du rapport de 0,15, la résistance de la couche de passivation devient plus importante à l'énergie des ions pour la gravure physique. Donc, le W24 présente une structure moins pointue dont la hauteur est de 1300 nm, qui est un peu plus petite par rapport à celle des deux échantillons précédents (W19 et W20). Par image MEB en vue de dessus, on observe une formation de trous circulaires en niveau de gris différent comme celle du W20 mais la taille des trous est plus petite et la surface de connexion autour des cercles devient plus importante.

Lorsque le rapport O_2/SF_6 atteint à 0,25 (échantillon W07), la couche de passivation devient trop renforcée pour l'obtention d'une structure pointue et anisotrope de BS. Elle ne cède que localement des petites zones pour la gravure physique du silicium. La structure du W07 devient donc plus dense et possède une taille plus petite, dite « penguin-like » structure, en regroupant les deux ou trois pics sur la même base. La périodicité moyenne (254,7 nm) et la hauteur (550 nm) de cette structure est la plus petite par rapport aux autres échantillons. Il aurait été intéressant de vérifier si cette tendance se poursuit lorsque le rapport de débits augmente encore. On pourrait en effet s'attendre à ce que pour des valeurs plus grandes, il ne se forme pas de *Black Silicon* du fait d'une résistance accrue de la couche de passivation.

Conclusion

Nous avons obtenu trois types de structure de *Black Silicon* quand le rapport O_2/SF_6 varie de 0,05 à 0,25 : type des pointes isolées et homogènes, type des trous circulaires avec des pics pointus et type « penguin-like » structure qui est plus dense avec des pics de petite taille. La périodicité de quatre échantillons de *Black Silicon* obtenues par analyse TF d'image MEB est de taille sub-micrométrique. Quand le rapport O_2/SF_6 varie de 0,05 à 0,15, la hauteur des trois échantillons de *Black Silicon* (W19, W20, W24) est dans le même ordre de grandeur micrométrique (1300 – 1700 nm). En plus, la formation des pics pointus est obtenue sur ces trois échantillons. Lorsque la valeur du rapport atteint 0,25, la formation des pics pointus disparaît et est remplacée par la formation d'une structure dite « penguin-like » dont la hauteur des pics est trois fois moins importante que les échantillons précédents. Le rapport d'aspect du *Black Silicon* diminue d'un facteur deux lorsque le rapport de débits O_2/SF_6 varie de 0,05 à 0,25 et le plus grand rapport d'aspect se présente dans le cas de la microstructure en forme des pointes qui correspond au rapport de débits O_2/SF_6 de 0,05.

II.2.2. Influence de la température

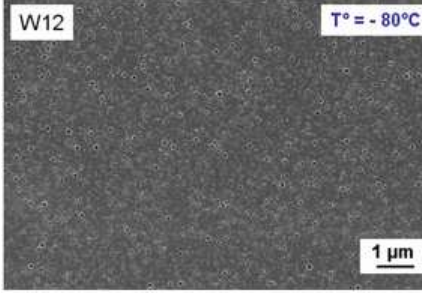
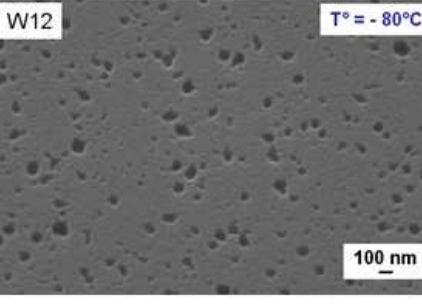
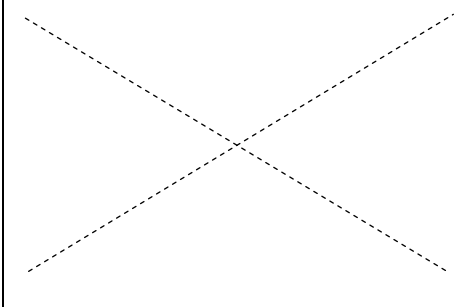
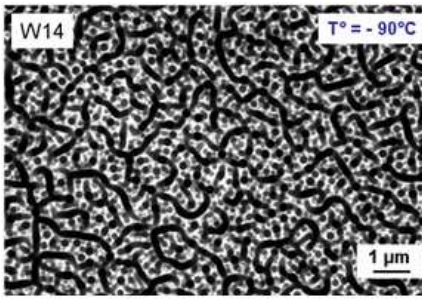
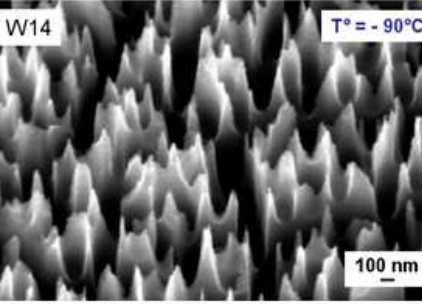
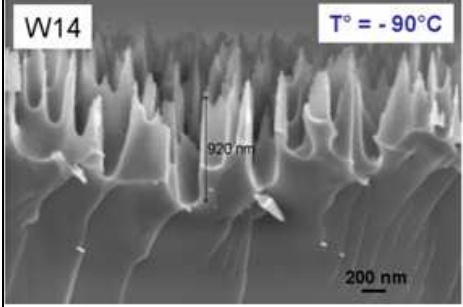
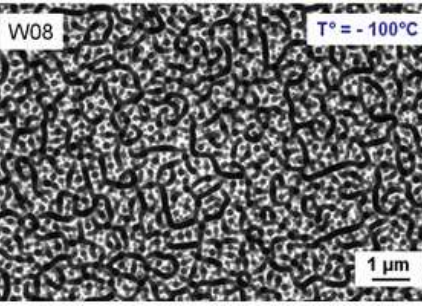
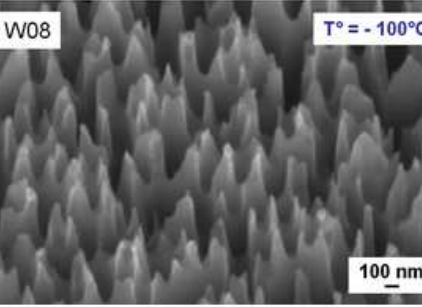
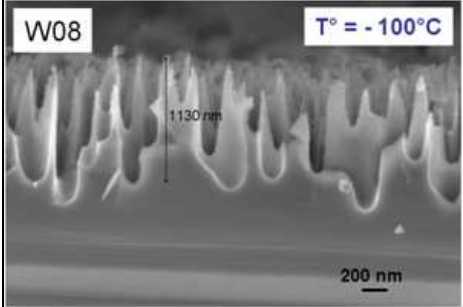
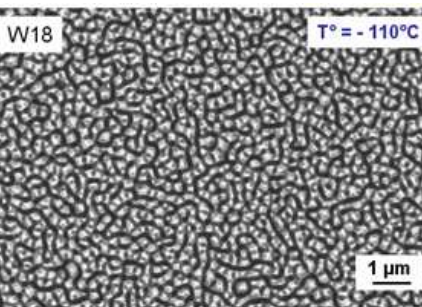
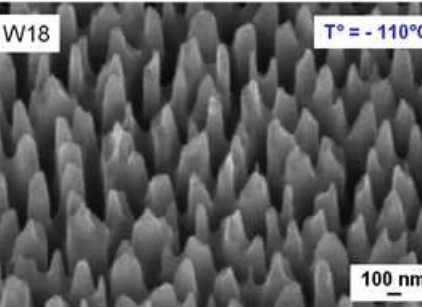
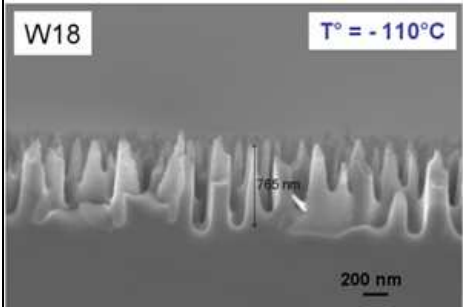
Après l'étude de l'influence de la teneur en oxygène sur la formation de *Black Silicon* (BS) ainsi que les différents types de structure obtenus, ce paragraphe va montrer l'importance de la température du wafer sur la formation de BS. Il a été démontré que la température de l'échantillon a un effet significatif dans la gravure cryogénique du silicium, par laquelle le BS se forme ou disparaît. En plus, le profil de la structure de BS peut aussi être influencé par la température [7, 8].

Dans notre étude, nous varions la température appliquée à l'échantillon de $-80^{\circ}C$ à $-130^{\circ}C$ alors que nous gardons les autres paramètres en constant comme dans l'étude précédente : puissance ICP de 1000 W, pression des gaz de 1,5 Pa, débit de SF_6 de 200 sccm, rapport du O_2/SF_6 de 0,05, potentiel bias de -10 V et temps de la gravure de 10 min. Les noms d'échantillons et leurs différentes caractéristiques sont résumés dans le *Tableau II-5*.

Nom	T° (°C)	Observation	Période (nm)	Hauteur (nm)	Rapport d'aspect
W12	-80	Absence de BS			
W14	-90	Présence de BS	764,0	920	1,2
W08	-100	Présence de BS	636,7	1130	1,8
W18	-110	Présence de BS	305,6	765	2,5
W19	-120	Présence de BS	347,3	1500	4,3
W22	-130	Surface grise - noire			

Tableau II-5. Echantillons de l'étude en fonction de la température de wafer: 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF₆, O₂/SF₆ = 0,05, -10 V, 10 min.

Tout d'abord, nous pouvons noter que dans les conditions fixées ci-dessus, le BS se forme pour la température comprise entre -90°C et -120°C. Nous n'avons pas obtenu une surface noire et homogène quand la température se situe en dehors de cette zone. Les observations en MEB de ces échantillons montrent que les échantillons de BS possèdent différents types de structure quand la température diminue de -90°C à -120°C (Tableau II-6).

Vue de dessus	Vue inclinée de 30°	Vue en coupe
 <p>W12 T° = - 80°C 1 μm</p>	 <p>W12 T° = - 80°C 100 nm</p>	
 <p>W14 T° = - 90°C 1 μm</p>	 <p>W14 T° = - 90°C 100 nm</p>	 <p>W14 T° = - 90°C 920 nm 200 nm</p>
 <p>W08 T° = - 100°C 1 μm</p>	 <p>W08 T° = - 100°C 100 nm</p>	 <p>W08 T° = - 100°C 1130 nm 200 nm</p>
 <p>W18 T° = - 110°C 1 μm</p>	 <p>W18 T° = - 110°C 100 nm</p>	 <p>W18 T° = - 110°C 765 nm 200 nm</p>

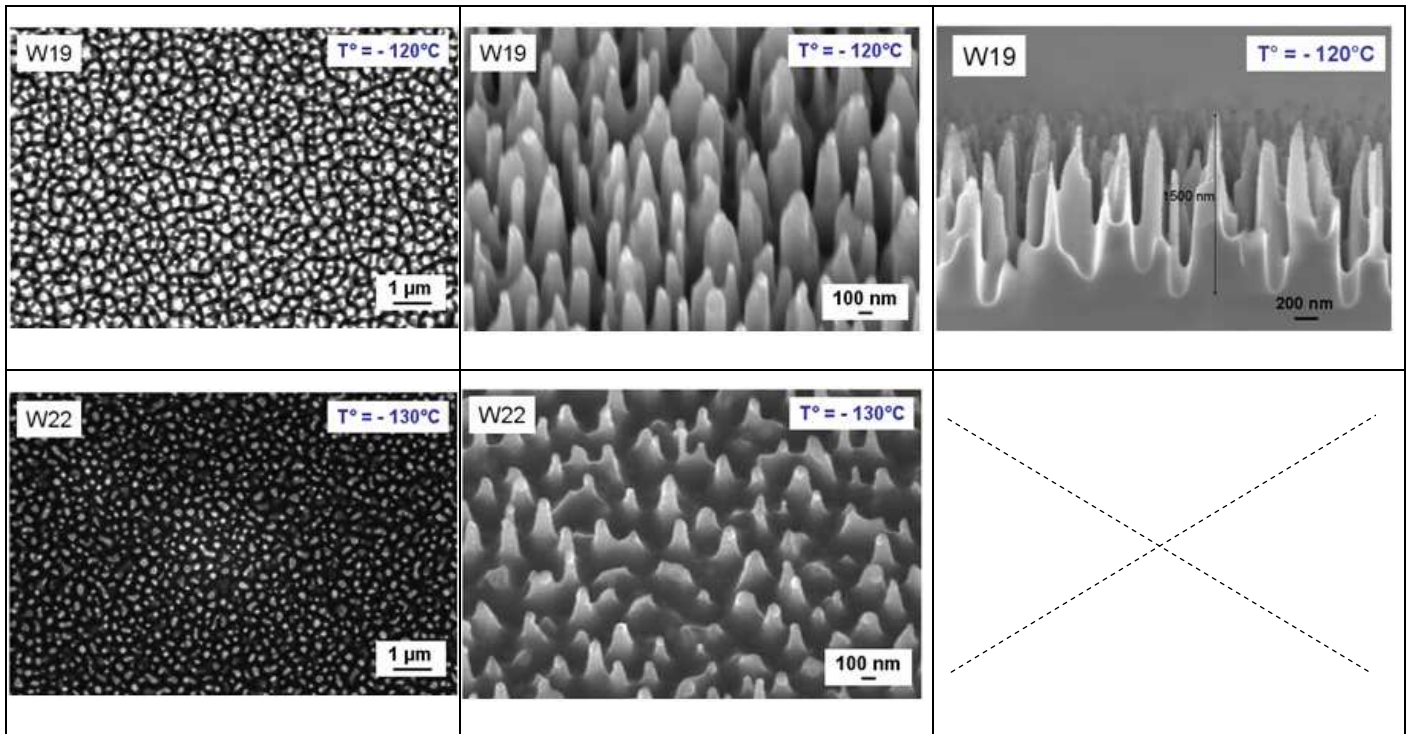


Tableau II-6. Images MEB des échantillons à différentes températures : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6 , $O_2/SF_6 = 0,05$, -10 V, 10 min.

L'échantillon W12 réalisé à la température de $-80^\circ C$ présente une surface rugueuse qui n'est pas noire après la gravure. Alors que l'échantillon W22 réalisé à la température de $-130^\circ C$ présente une surface grise foncée en structure « penguin-like ». On peut supposer qu'à ces températures, avec une teneur en oxygène choisie, la couche de passivation SiO_xF_y formée n'est pas assez résistante (W12) ou trop résistante (W22) au bombardement des ions.

L'observation par vue de dessus de deux échantillons W14 à $-90^\circ C$ et W08 à $-100^\circ C$ montre une structure de type « serpent ». C'est une structure complexe sur laquelle il existe une alternance des « rigoles » en couleur noire et des différentes zones où se forme une structure avec des trous circulaires et des pointes fines. En comparant ces deux échantillons (W14 & W08), nous remarquons que la structure du W08 est plus dense (avec une périodicité moyenne de 636,7 nm) et sa hauteur de 1130 nm est aussi plus grande que celle du W14 dont la périodicité moyenne est de 764,0 nm et sa hauteur est de 920 nm. Cela nous indique que la couche de passivation SiO_xF_y devient plus résistante quand la température est réduite de $-90^\circ C$ à $-100^\circ C$.

La structure de *Black Silicon* devient plus homogène et plus dense à partir de $-110^\circ C$ (W18). Nous notons qu'à cette température la structure de type « serpent » avec des trous

change peu à peu en forme des pointes. Mais jusqu'à la température de -120°C (W19), une structure anisotrope des pointes isolées et de taille homogène est atteinte, ce qui résulte de la résistance de la couche de passivation. Dans nos conditions, la périodicité moyenne de la structure des pointes du W18 et W19 est calculée de 305,6 nm et 347,3 nm respectivement, qui sont deux fois plus petite que celles du type « serpent » (évaluée par TF). Le rapport d'aspect de *Black Silicon* augmente quand la température diminue, en effet, nous trouvons une augmentation du rapport d'aspect d'un facteur quatre en comparant le W14 et le W19 qui correspondent aux températures de -90°C et de -120°C , respectivement.

Conclusion

Nous avons fait une étude de l'évolution de la formation de *Black Silicon* à différentes températures, qui influencent sur la fragilité de la couche de passivation à une teneur en oxygène choisie. Dans les conditions du procédé de cette étude (1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6 , $\text{O}_2/\text{SF}_6 = 0,05$, -10 V, 10 min), le *Black Silicon* est formé sur une fenêtre de températures comprises entre -90°C et -120°C . Nous pouvons distinguer deux types de structures de BS : le type « serpent » formé à des températures allant de -90°C à -100°C et le type des pointes à des températures de -110°C à -120°C . La formation des pointes disparaît dès lors que la température atteint -130°C . La structure des pointes isolées et homogène a été obtenue à la température de -120°C et son rapport d'aspect est le plus important par rapport aux autres échantillons de BS réalisés à des températures plus élevées.

II.2.3. Influence du potentiel (Bias)

Les deux parties précédentes ont montré l'importance du rapport de débits O_2/SF_6 et de la température de wafer dans la formation de *Black Silicon* (BS). Ces deux paramètres influencent fortement sur la formation des différents types de structures de BS ainsi que sur leur rapport d'aspect. Nous avons constaté que dans nos conditions d'élaboration, à la valeur du rapport de débits O_2/SF_6 de 0,05 et à la température de -120°C , le BS obtenu présente une structure des pointes homogène et dense. Dans ce paragraphe, le rôle de la tension d'auto-polarisation (ou du potentiel bias) pour la formation de BS sera étudié en la variant de 0V à -40V dans les conditions suivantes : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6 , O_2/SF_6 de 0,05, -120°C et

10 min. Le *Tableau II-7* représente les noms et les résultats de la formation de BS d'une série d'échantillons.

Nom	V_{bias} (V)	Observation	Période (nm)	Hauteur (nm)	Rapport d'aspect
W06	0	Absence de BS			
W03	- 10	Présence de BS	363,8	1950	5,4
W13	- 20	Présence de BS	382,0	1250	3,3
W11	- 30	Présence de BS	382,0	1700	4,5
W16	- 40	Présence de BS	402,1	2200	5,5

Tableau II-7. Échantillons de l'étude en fonction du potentiel bias : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF_6 , $O_2/SF_6 = 0,05$, $-120^\circ C$, 10 min.

Dans la gravure cryogénique, le potentiel bias contrôle l'énergie et la direction des ions qui arrivent à la surface du silicium. Dans le cas de la gravure sans potentiel bias dans nos conditions, le BS n'est pas apparu. Une légère gravure à la surface du silicium peut être observée par MEB (*cf. Tableau II-8*). Dès que l'on applique un potentiel bias de -10V, on observe la formation du BS présentant une surface noire avec des pointes isolées, denses ayant une taille homogène. La hauteur de cette structure est de 1950 nm, ce qui indique la nécessité du potentiel bias pour pouvoir atteindre une bonne anisotropie dans la gravure cryogénique, comme le montre l'étude de X. Mellhaoui *et al.* [4].

Quand le potentiel bias varie de -10V à -40V, nous avons obtenu des structures de BS avec des morphologies légèrement différentes. Les images MEB de ces échantillons sont rapportées dans le *Tableau II-8*.

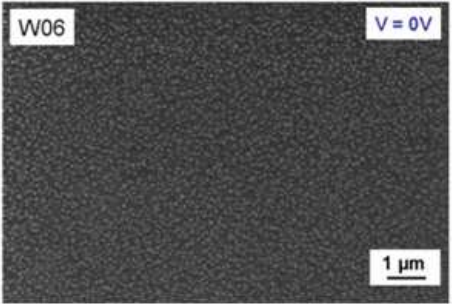
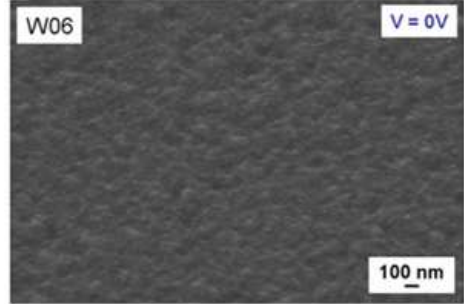
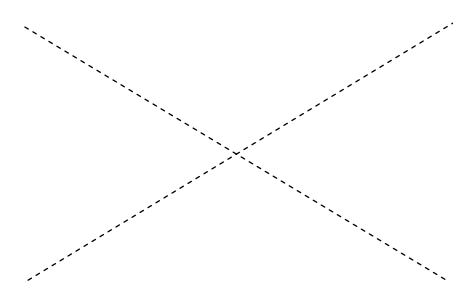
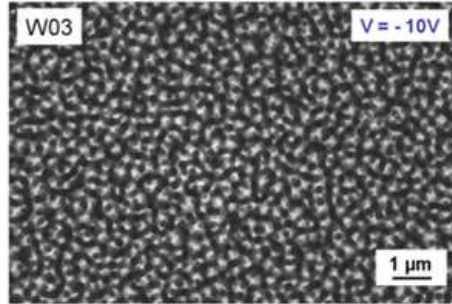
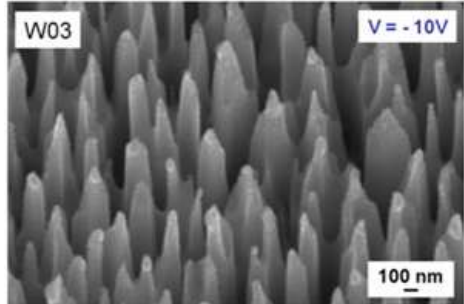
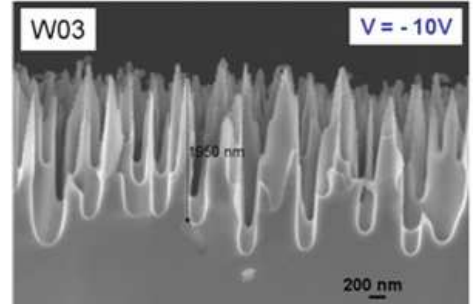
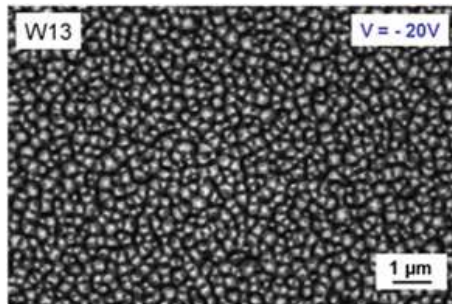
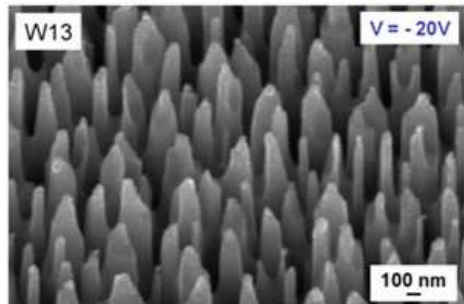
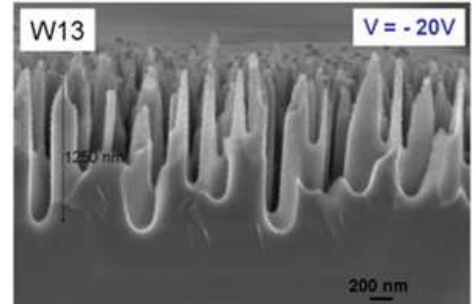
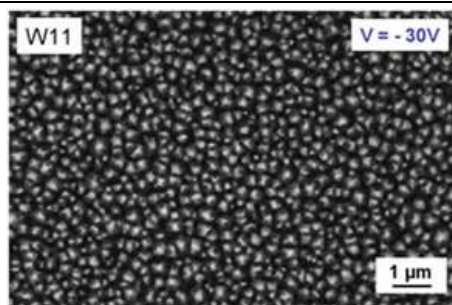
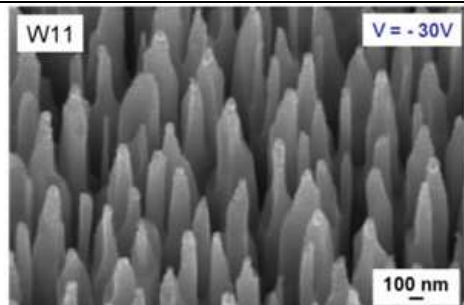
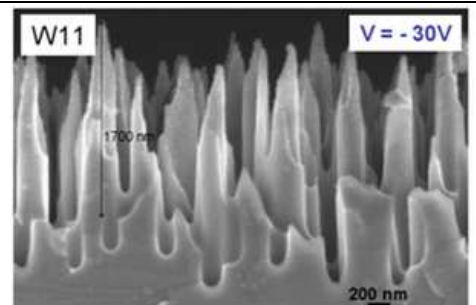
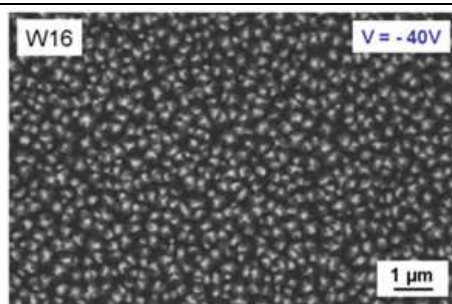
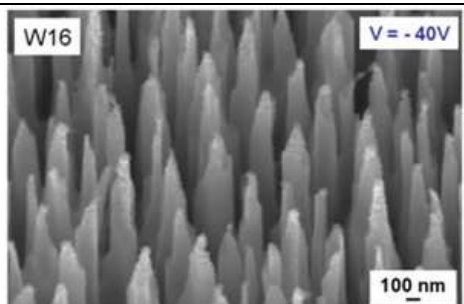
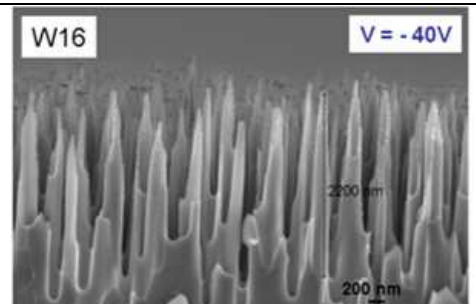
Vue de dessus	Vue inclinée de 30°	Vue en coupe
		
		
		
		
		

Tableau II-8. Images MEB des échantillons en fonction du potentiel bias : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF₆, O₂/SF₆ = 0,05, -120°C, 10 min.

En comparant les images MEB par vue de dessus et par vue inclinée de 30° des échantillons de BS quand le potentiel bias varie de -10 V à -40 V, nous remarquons que tous les quatre échantillons de BS présentent le même type de microstructures en forme des pointes isolées. La périodicité moyenne des structures de BS obtenues est dans le même ordre de grandeur et le rapport d'aspect des pointes varie légèrement entre deux valeurs du potentiel de -10 V et -40 V. Visiblement, la variation du potentiel bias dans ce cas n'a pas beaucoup d'influence sur le type et les dimensions caractéristiques des structures de BS.

Conclusion

Il est connu que l'apparition de *Black Silicon* (BS) dépend de la croissance de la couche de passivation et l'énergie du bombardement ionique. Quand le potentiel bias augmente, le dépôt de la couche de passivation doit être devenu plus important pour que le BS soit formé [9]. La teneur en oxygène dans le mélange des plasmas O₂ et SF₆ alors doit être plus importante. Or dans notre étude, avec les paramètres choisis du procédé, le BS est formé dans une gamme du potentiels variant de -10V à -40V à une valeur unique du rapport de débits O₂/SF₆ de 0,05. Cela montre que dans nos conditions, cette valeur se situe bien au-dessus de la courbe des valeurs limites du rapport O₂/SF₆ dans la gamme du potentiel bias de -10V à -40V pour la formation de BS.

II.2.4. Influence du temps de la gravure

Ce paragraphe sera focalisé sur l'influence du temps d'exposition au plasma de gravure, lors de la formation de *Black Silicon* (BS). Les paramètres fixes du procédé de la gravure cryogénique pour cette étude sont les suivants : puissance de 1000 W, pression de 1,5 Pa, débit de 200 sccm SF₆, rapport de débits O₂/SF₆ de 0,05, température de -120°C, et bias de -10V, alors que la durée de la gravure varie de 2 min à 30 min. Les noms des échantillons et leurs différentes caractéristiques après la gravure sont reportés dans le *Tableau II-9*.

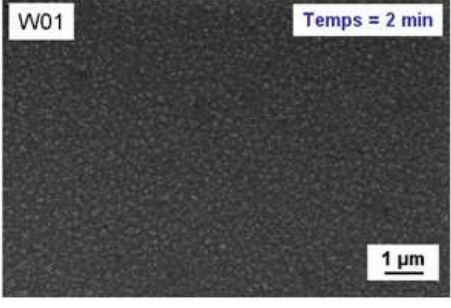
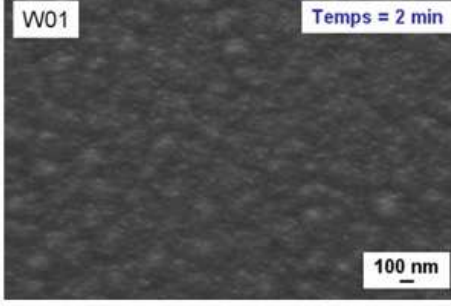
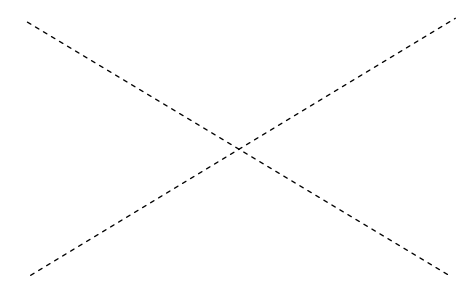
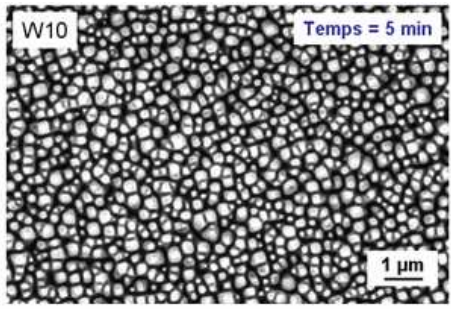
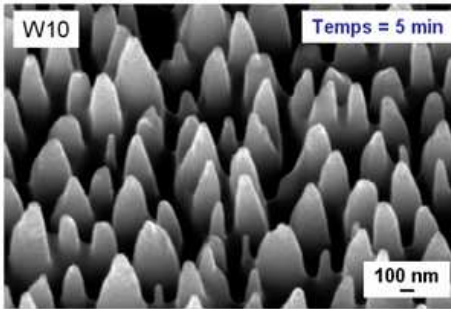
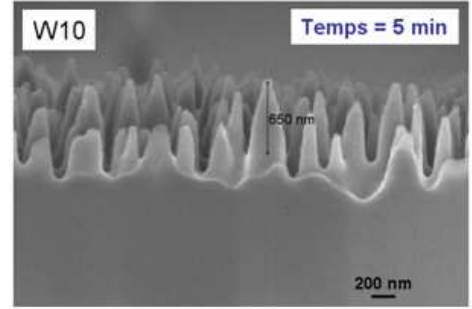
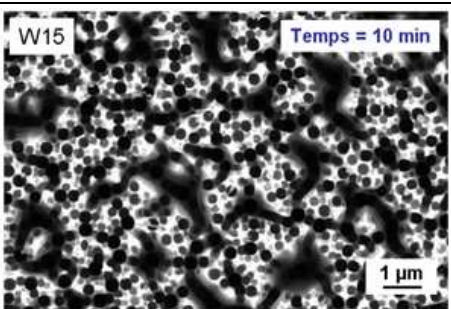
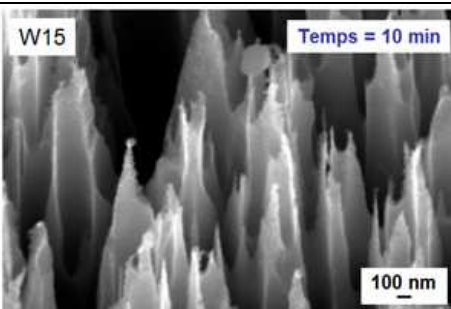
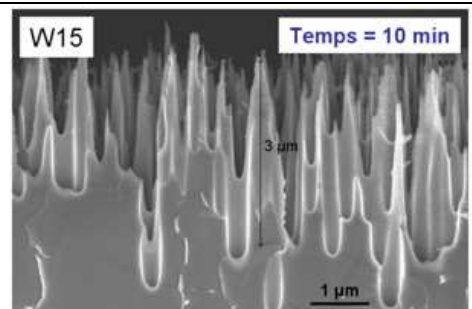
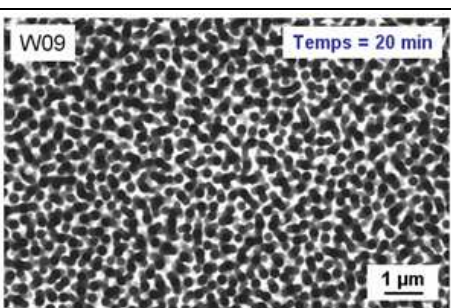
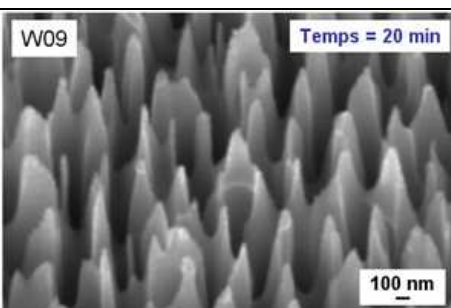
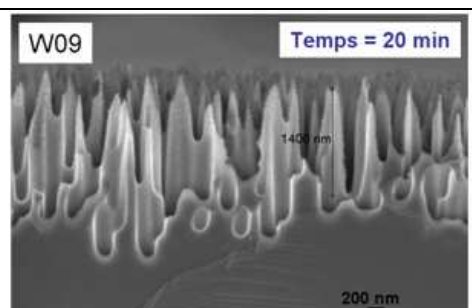
Nom	Temps (min)	Observation	Période (nm)	Hauteur (nm)	Rapport d'aspect
W01	2	Absence de BS			
W10	5	Présence de BS	363,8	650	1,8
W15	10	Présence de BS	955,0	3000	3,1
W09	20	Présence de BS	424,4	1400	3,3
W17	30	Présence de BS	424,4	1600	3,8

Tableau II-9. Échantillons de l'étude en fonction du temps de la gravure : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF₆, O₂/SF₆ = 0,05, -120°C, -10V.

Après une durée de gravure de 2 min, nous n'avons pas obtenu de BS. Les surfaces noires et homogènes sont obtenues pour les quatre échantillons (W10, W15, W09, W17) qui correspondent au temps de gravure de 5 min, 10 min, 20 min et 30 min, respectivement.

Comme nous pouvons observer sur les images MEB de ces échantillons (*cf. Tableau II-10*), trois types de structures sont fabriqués. L'échantillon de *Black Silicon* W10 qui correspond au temps de gravure de 5 min présente une surface de structure « penguin-like » de taille sub-micrométrique dont le rapport d'aspect est le plus petit avec une valeur de 1,8. Nous interprétons que le temps de la gravure n'est pas suffisant pour obtenir un grand facteur d'aspect de la structure. Après une durée de 10 min, on obtient une structure de telles pointes à haut facteur d'aspect ayant une période plus grande et une taille micrométrique (échantillon W15). L'observation d'images MEB en vue de coupe montre qu'il y a des groupes des pointes de taille sub-micrométrique qui couvrent sur des pointes de taille micrométrique. Une montée du rapport d'aspect (de l'ordre de 1,8 pour W10 à 3,1 pour W15) est remarquée en comparant ces deux échantillons. Quand le temps de gravure augmente à 20 min, on retrouve le même type de structure constituée de trous circulaires de taille sub-micrométrique autour desquels il y a des structures de pointes assez homogènes dont la hauteur est de 1400 nm pour l'échantillon W09. Le rapport d'aspect de cet échantillon est de 3,3 donc une très légère augmentation par rapport à celui de l'échantillon W15. Pour une durée de gravure de 30 min (échantillon W17), on observe le même type de structure que l'échantillon W09 précédent

mais les pics sont encore plus pointus et plus homogènes ayant la valeur du rapport d'aspect encore plus grande, de 3,8.

Vue de dessus	Vue inclinée de 30°	Vue en coupe
 <p>W01 Temps = 2 min 1 µm</p>	 <p>W01 Temps = 2 min 100 nm</p>	
 <p>W10 Temps = 5 min 1 µm</p>	 <p>W10 Temps = 5 min 100 nm</p>	 <p>W10 Temps = 5 min 650 nm 200 nm</p>
 <p>W15 Temps = 10 min 1 µm</p>	 <p>W15 Temps = 10 min 100 nm</p>	 <p>W15 Temps = 10 min 3 µm 1 µm</p>
 <p>W09 Temps = 20 min 1 µm</p>	 <p>W09 Temps = 20 min 100 nm</p>	 <p>W09 Temps = 20 min 1400 nm 200 nm</p>

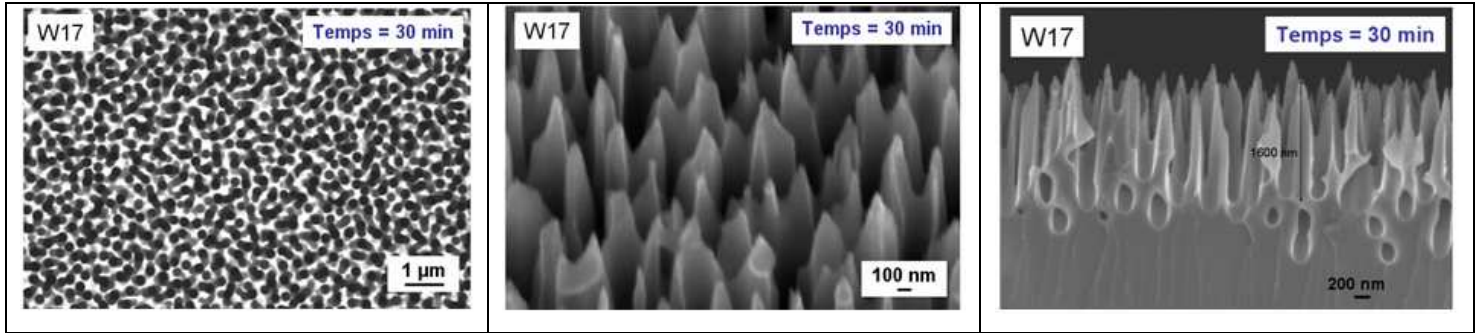


Tableau II-10. Images MEB des échantillons en fonction du temps de la gravure : 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF₆, O₂/SF₆ = 0,05, -120°C, -10V.

Conclusion

L'évolution de la structure de BS est assez complexe lorsque l'on examine l'effet de la durée de gravure. Le BS commence à se former quand le temps de gravure est supérieur à 2 min. La forme des pics en surface de BS change suivant le temps de gravure, allant progressivement d'une forme de pointes arrondie à faible rapport d'aspect à des formes de plus en plus pointues et dont le rapport d'aspect augmente, au fur et à mesure que le temps de gravure augmente. Les structures avec les tailles différentes de pics sont obtenues. Parmi lesquelles, l'échantillon W15 (durée 10 min) présente une structure de taille micrométrique et sa périodicité moyenne est la plus grande (955 nm). En vue globale, nous pouvons conclure que dans le cas où le BS est formé, le rapport d'aspect de la structure augmente avec la durée de gravure.

II.2.5. Discussions sur l'influence des paramètres de procédé

Nous avons vu dans le chapitre I que le mécanisme de formation du *Black Silicon* (BS) par le procédé DRIE cryogénique (sans masque et dans des plasmas SF₆ et O₂) était complexe et que la structure du BS obtenu dépend de plusieurs paramètres du procédé. À basse température, la couche de passivation SiO_yF_x est formée par le redépôt des produits de gravure SiF_x sur la surface du silicium refroidie, tout en réagissant avec les radicaux O^{*}. Dans le même temps, une partie de cette couche de passivation est enlevée par le bombardement des ions perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Ceci permet de réaliser une gravure locale du silicium autour des résidus de passivation SiO_yF_x, (dont la cinétique de croissance

est affectée par la gravure et dépend du procédé), d'où l'apparition des microstructures colonnaires [8, 9]. L'étude de l'influence des différents paramètres de gravure cryogénique du silicium sur la formation des microstructures colonnaires présentant des trous circulaires, a été rapportée dans [8]. Cette même référence a aussi montré les valeurs limites du rapport O_2/SF_6 à différentes températures (triangles verts et courbe verte associée à ces points sur la Figure II-3) pour la formation des microstructures colonnaires. Sur la Figure II-3, nous avons aussi ajouté les points qui représentent nos échantillons dans la fabrication de *Black Silicon*.

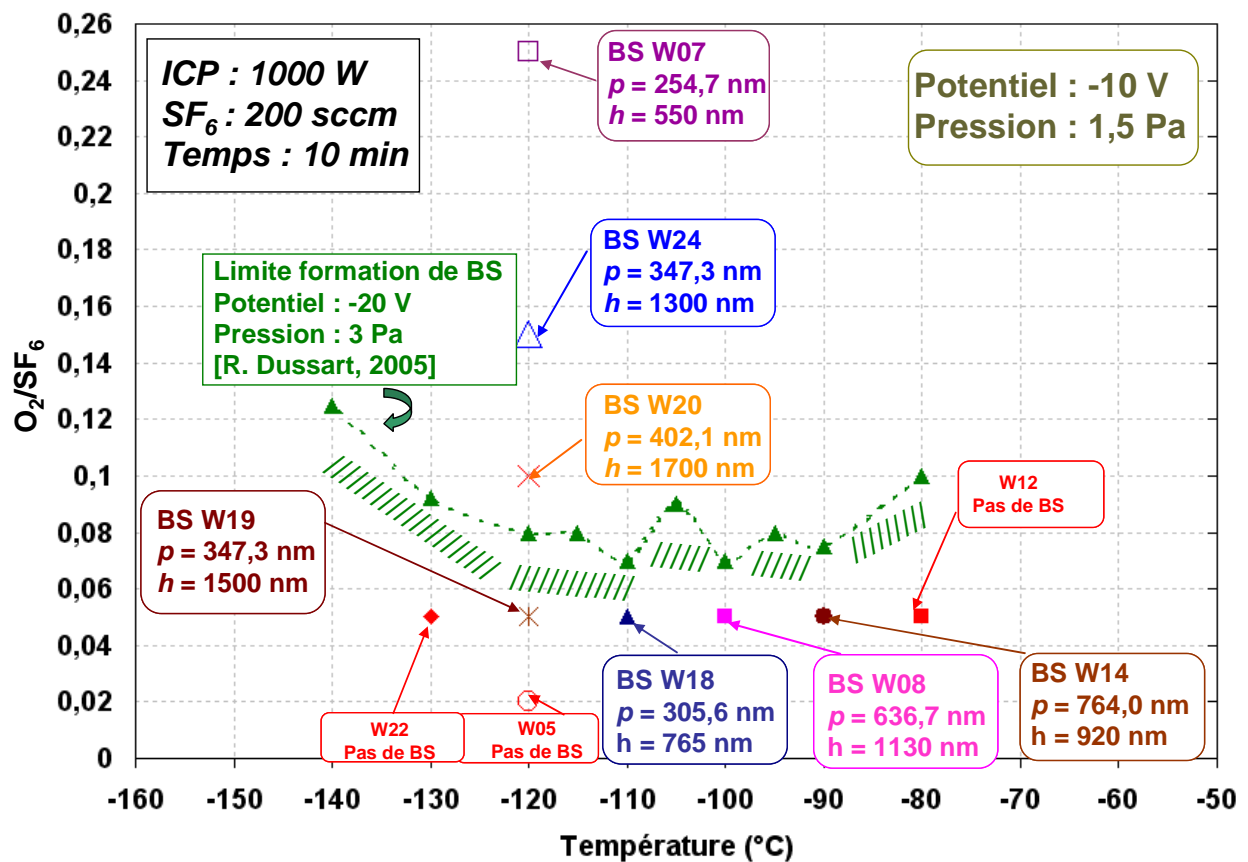


Figure II-3. Formation de *Black Silicon* en fonction du rapport de débits O_2/SF_6 et de la température avec d'autres paramètres fixes.

Nous pouvons constater que nos échantillons de *Black Silicon* ont été formés en dessous de la courbe de limite de la zone de *Black Silicon* présentée dans la référence [8]. Dans cette référence, à la température de $-120^\circ C$, une concentration d'oxygène relativement forte ($O_2/SF_6 > 0,07$, sous les conditions : 1000 W, 200 sccm SF_6 , 10 min, -20V, 3 Pa) avait entraîné une formation des microstructures colonnaires avec des trous circulaires. Or, en ce

qui nous concerne, nous avons obtenu le BS avec une structure des pointes isolées, homogènes et denses de taille micro et sub-micrométrique (BS W19) avec un rapport de flux O_2/SF_6 égal à 0,05 seulement (sous les conditions : 1000 W, 200 sccm SF_6 , 10 min, **-10V, 1,5 Pa**). En outre, des surfaces de BS se forment lorsque la température varie entre $-90^\circ C$ et $-120^\circ C$ au même rapport de débits O_2/SF_6 de 0,05. Une explication éventuelle est que le potentiel bias et la pression des gaz sont plus faibles dans le cas de nos expériences en comparaison avec celles dans l'étude de Dussart et al (2005) [8]. Comme nous le savons, le potentiel bias affecte l'énergie et la direction des ions alors que la pression affecte la densité et le temps de résidence des ions. En conséquence, ces paramètres peuvent modifier la zone limite de formation des surfaces de BS ainsi que leurs dimensions caractéristiques. Dans une étude récente menée par Sainiemi *et al.* [10], il a été démontré qu'une basse pression dans la gravure cryogénique favorise la formation des pointes plus dense et plus pointues [10].

Dans nos conditions d'élaboration, nous avons remarqué un changement au niveau du type des structures de BS suivant l'importance du rapport des débits et de la température. Par exemple, à $-120^\circ C$, la structure ayant la forme de pointes isolées se transforme en trous circulaires avec des pointes fines lorsque le rapport O_2/SF_6 varie de 0,05 à 0,1. Par contre, un rapport de 0,25 entraîne la formation de BS du type « penguin-like ». Pour un rapport O_2/SF_6 de 0,05, et quand la température varie de $-90^\circ C$ à $-120^\circ C$, les structures de BS se classent dans l'un de deux types : type « serpent » à une température supérieure à $-110^\circ C$ et type « pointes isolées » à $-120^\circ C$. La structure de l'échantillon obtenue à la température de $-110^\circ C$ peut être considérée comme un état intermédiaire entre les deux types de structure.

Concernant le rapport de débits O_2/SF_6 et le potentiel bias du wafer, Dussart *et al.* [8] ont montré que pour un potentiel bias donné, il existe une valeur limite du rapport de débits O_2/SF_6 pour que la couche de passivation soit assez épaisse afin de permettre l'apparition des microstructures colonnaires. Les valeurs limites du rapport O_2/SF_6 aux différents potentiels bias (sous les conditions : 1000 W, 200 sccm SF_6 , 10 min, **-110 °C, 3 Pa**) de cette référence sont représentées par la courbe verte de la *Figure II-4*. Nos échantillons dans cette étude sont représentés par des points supplémentaires sur la même figure. Ils ont été élaborés à la température et à la pression plus basses que celles dans la référence (1000 W, 200 sccm SF_6 , 10 min, **-120°C, 1,5 Pa**) quand le potentiel bias varie de -10 V à -40 V. Nous pouvons noter que dans nos conditions, la formation de BS a été obtenue aux différents potentiels bias (-10 V, -20 V, -30 V et -40 V) pour la même valeur du rapport O_2/SF_6 de 0,05. Cela peut être expliqué par le fait que la couche de passivation est plus résistante à $-120^\circ C$, elle peut donc

résister aux différents niveaux du bombardement ionique. En plus, nous remarquons que la structure de nos échantillons reste toujours sous la même forme des pointes isolées et de taille homogène.

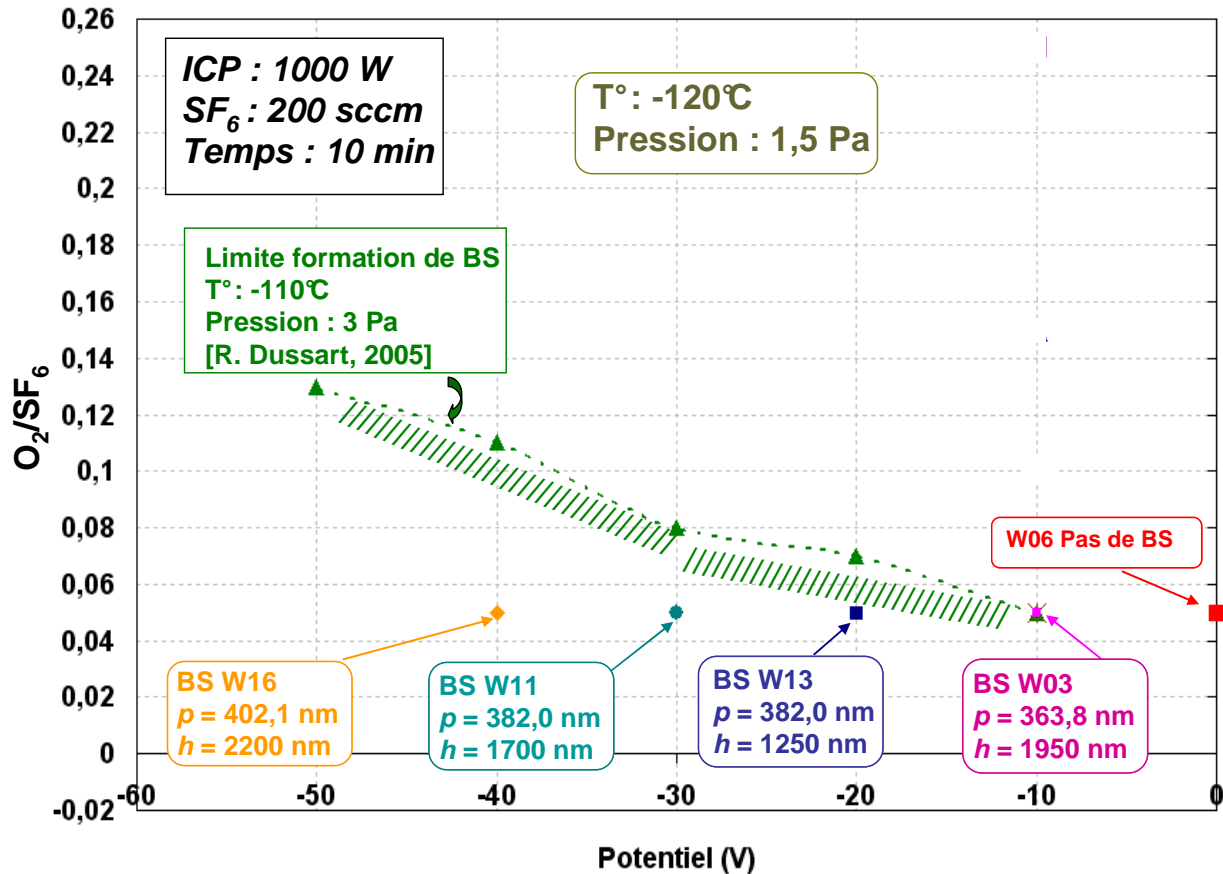


Figure II-4. Fabrication des Black Silicon en fonction du rapport des débits O_2/SF_6 et du potentiel bias à différentes conditions des autres paramètres.

Les résultats de la formation de BS en fonction du temps de la gravure et du potentiel bias (sous les conditions : 1000 W, 200 sccm SF_6 , O_2/SF_6 0,05, -120°C, 1,5 Pa) sont représentés sur la Figure II-5. Trois types de structures sont apparues au cours du temps d'exposition dans les gaz : type de structure « penguin-like » (W10), type de structure en pointes (W15) et type de structures de trous circulaires avec des pointes fines et assez homogènes (W9 et W17).

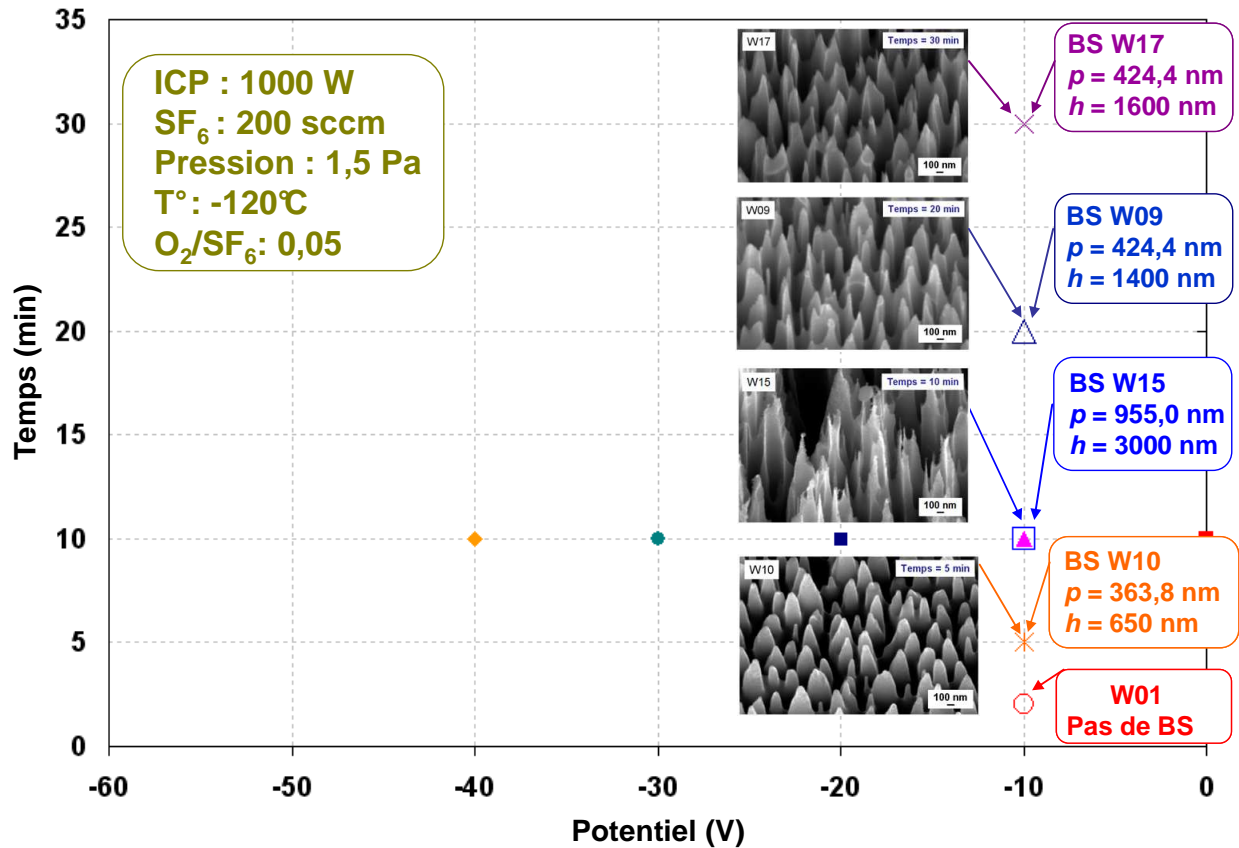


Figure II-5. Fabrication des Black Silicon en fonction du temps et du potentiel bias.

En résumé, plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées pour étudier l'influence des différents paramètres du procédé de la gravure cryogénique DRIE. Nous pouvons noter que les structures de BS ainsi que leurs dimensions caractéristiques peuvent être changées de manière différente quand un des paramètres du procédé varie : cette variation peut être soit modérée soit très significative en fonction du paramètre considéré. En effet, le rapport de débits O_2/SF_6 et la température du wafer sont les deux paramètres qui influencent le plus fortement sur la formation de BS. Les structures de BS obtenues sont de taille micro et sub-micrométrique.

Dans le cadre de cette thèse, quatre typologies de structure de *Black Silicon* (BS) ont été observés suite à la campagne de réalisation de plusieurs échantillons de BS : type de structures de pointes isolées, type de structure des trous circulaires avec des pointes fines, type de structure « serpent » et type de structure « penguin-like ». Le changement du type de structure de l'un à l'autre a pu être identifié par la variation d'un paramètre du processus de la gravure en fixant tous les autres.

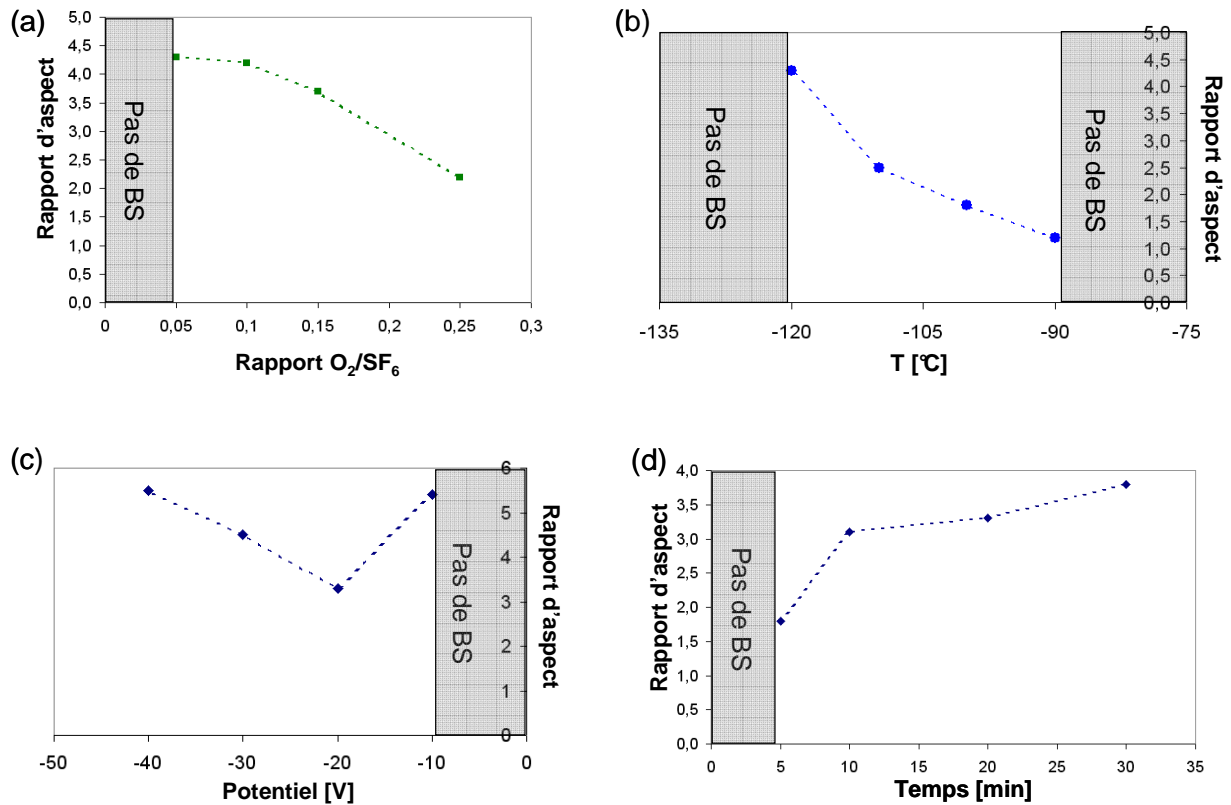


Figure II-6. Rapport d'aspect de Black Silicon vs (a) rapport de débits O_2/SF_6 , (b) température de l'échantillon, (c) potentiel bias et (d) temps de la gravure.

Les courbes du rapport d'aspect des échantillons de BS obtenus, quand un seul paramètre du processus de gravure varie et en fixant les autres, sont représentées dans la Figure II-6. Comme nous pouvons le voir, le rapport d'aspect de ces échantillons ainsi que la valeur maximale dans chaque cas d'étude sont différents. Les études de leur morphologie et de leurs dimensions caractéristiques ont été détaillées dans les paragraphes précédents. Ce que nous pouvons remarquer à partir de ces résultats est que pour chaque cas d'étude, l'échantillon ayant une structure de pics pointus et isolés correspond à un rapport d'aspect le plus élevé par rapports aux autres échantillons de la même série. Nous pouvons alors extraire les paramètres du processus de gravure pour lesquels nous pouvons obtenir une structure dense avec des pointes isolées et homogènes dont le rapport d'aspect est relativement important. Ces paramètres optimisés sont : **Puissance ICP de 1000 W, 200 sccm de débit**

SF₆, pression des gaz de 1,5 Pa, rapport de débits O₂/SF₆ de 0,05, temps de gravure de 10 min, température du wafer de -120°C et potentiel bias de -10V.

Parmi les séries d'échantillons de BS étudiées auparavant, il y a trois échantillons qui ont été fabriqués sous les mêmes conditions – paramètres optimisés : W19, W03 et W15. Sur ces 3 échantillons, les microstructures sous forme des pointes sont observées, mais nous avons tout de même remarqué une différence entre eux : par exemple, le rapport d'aspect du W03 est plus grand (5,4) que ceux du W19 (4,3) et du W15 (3,1). Nous supposons que plusieurs facteurs de la fabrication peuvent influencer sur le résultat : en fait, ils ont été fabriqués à différents moments, sur différents wafers (dont les caractéristiques des wafers peuvent être différentes), ainsi que sous des conditions de gaz qui ne sont pas strictement identiques. En outre, le processus de la fabrication de BS par DRIE cryogénique sans masque étant aléatoire, et même sur une plaquette, Sainiemi *et al.* ont affirmé que le processus n'est pas entièrement reproductible [10].

Nous savons que le *Black Silicon* présente une surface très noire et un fort pouvoir d'absorbance de la lumière. Une des applications possibles du BS est l'intégration de cette structure dans un élément photo-thermo-électrique comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I. Nous allons donc effectuer à présent des études sur les propriétés physiques des échantillons de BS que nous avons fabriqués. Ces études seront présentées dans le chapitre suivant. Quatre échantillons de BS, ayant différentes périodicité moyenne et structure, ont été choisis afin d'étudier l'influence de la morphologie/structure sur les propriétés physiques du BS :

- Structure plus dense et de taille petite : BS W07 (p = 254,7 nm)
- Structure des pointes isolées et de taille homogène : BS W11 (p = 382,0 nm)
- Structure avec des trous circulaires et des pointes fines : BS W20 (p = 402,1 nm)
- Structure des pointes de période plus grande : BS W15 (p = 955,0 nm).

II.3. Étude par analyse d'images MEB d'échantillons de *Black Silicon* (BS)

II.3.1. De l'utilité d'effectuer une analyse quantitative des images MEB du *Black Silicon* (BS)

Les images acquises au moyen du microscope électronique à balayage (MEB) sur les échantillons texturés de *Black Silicon* contiennent de nombreuses informations sur leur morphologie qu'il est intéressant de caractériser et d'analyser. Cela devrait permettre de quantifier et si possible de comprendre, les différences entre ces échantillons qui ont subi différentes conditions de gravure. L'objectif est d'ébaucher une étude qui vise à comprendre les mécanismes de formation du *Black Silicon*, ce qui constitue un des objectifs ultimes du programme de recherche menée par notre équipe sur le thème du *Black Silicon*.

En effet, la rugosité et l'analyse morphologique de surfaces texturées ont été étudiées dans la littérature sur la base d'images MEB acquises sous différents angles d'incidence du faisceau [11], les images étant produites dans ce cas par les électrons secondaires diffusés sur la surface étudiée. Dans ce type d'analyse MEB, il est supposé en première approche que les images traduisent, par l'intermédiaire d'une transformation fonctionnelle, les propriétés géométriques de la surface sous forme de valeurs de luminosité associées à une série de points de l'espace. Grâce à un logiciel dédié au traitement d'images associé au microscope électronique, il est possible d'identifier et d'analyser efficacement les variantes de textures de la surface, tout en exploitant la technique de segmentation des images [12]. Nous savons que l'analyse quantitative, comme par exemple la mesure topographique d'un objet, nécessite une extraction des limites définissant les sous-objets. L'objectif de la segmentation d'une image MEB est de grouper les pixels, dont les niveaux de gris sont similaires, en sous-ensembles qui correspondent à des objets significatifs. Cette méthode est alors souvent utilisée pour améliorer le traitement et la visualisation des données obtenues par microscopie électronique.

Des méthodes d'analyses plus sophistiquées ont également été rapportées. Par exemple, l'application de la segmentation en conjonction avec une analyse des vecteurs

propres a été rapportée par A.S. Frangakis et al. 2002 [13] pour des données de microscopie électronique dans le but d'accomplir des reconstructions tomographique en 2D et 3D. L'analyse d'un certain nombre de points des images binaires obtenues par la méthode histogramme de rotation a été étudiée par N. K. Myshkin et al, 1992 [11]. Cela permet de déterminer les directions spécifiques des motifs. En outre, la hauteur des structures a été estimée à partir d'une image MEB en vue de coupe. L'analyse de la périodicité moyenne d'une structure pseudo-périodique du silicium nanostructuré, fabriqué par le laser femtoseconde, a été étudiée en utilisant la Transformée de Fourier (TF) de l'image, dans le cadre d'une étude récente réalisée par le groupe d'Eric Mazur [14]. En revanche, l'analyse fractale représente une autre méthode qui peut-être appliquée pour l'exploitation des images MEB ayant différents niveaux de gris. Elle nous permet d'obtenir une information quantitative sur la topographie de la surface texturée à partir d'une image MEB, ce qui résulte des dimensions fractales caractéristiques de la surface telles que la dimension de masse [15] ou de rugosité [16]. La variation des dimensions fractales de différentes images sont notamment en corrélation soit avec le processus ou la technique d'élaboration des échantillons étudiés, soit avec leurs propriétés optiques ou la rugosité de différentes structures.

De façon générale, les images MEB d'une structure texturée se caractérisent par un ensemble d'objets, dont les principales caractéristiques sont :

- (i) leur forme,
- (ii) leur taille,
- (iii) leur intensité lumineuse (niveau de gris),
- (iv) leur distribution sur la surface.

Toutefois, en reprenant ces caractéristiques, les images MEB de nos échantillons de BS, prises sous incidence normale ou oblique, possèdent quelques spécificités :

- (i) la forme des objets est la même : cercles et parfois des lignes curvilignes,
- (ii) la taille des objets est relativement constante,
- (iii) plusieurs niveaux de gris sont perçus, suggérant la présence de plusieurs paliers,
- (iv) la distribution sur la surface est homogène, suggérant une certaine pseudo-périodicité.

Afin de réaliser cette étude, nous avons sélectionné 5 échantillons de BS dont les images MEB sont suffisamment représentatives de la diversité des cas que nous avons rencontrés. Ces 5 images MEB qui feront l'objet d'analyses dans ce qui suit, sont regroupées dans la *Figure II-7*. Le *Tableau II-11* rappelle les conditions d'élaboration de ces 5 échantillons.

A la première vue de ces images, nous sommes tentés de suggérer que le processus de formation du BS implique la formation d'un ensemble de trous de forme proche du cylindre. En fonction des échantillons et des conditions de gravure correspondantes, la densité de cylindres peut s'accroître, donnant lieu à une transition entre une configuration (type I) pour laquelle les cylindres sont isolés les uns des autres, à une configuration de (type II) pour laquelle nous avons un mélange de cylindres isolés et de cylindres qui ont subi une « coalescence » pour donner lieu à des chemins curvilignes et dont l'épaisseur correspond au diamètre du cylindre. On peut également spéculer sur le fait que la poursuite de ce phénomène de coalescence peut donner lieu à une surface totalement non texturée - ou de texturation nettement plus modérée (de type III), auquel cas on se retrouverait dans le cas d'une gravure homogène de la surface du silicium, sans formation de BS.

Nous avons mis en œuvre, principalement 3 techniques d'analyse d'image :

1 – une analyse par transformée de Fourier (TF) sensée nous renseigner sur la périodicité,

2 – une analyse par une technique empruntée à la granulométrie destinée à nous renseigner sur la distribution de la taille des objets.

3 – une analyse mettant en œuvre un filtrage par intervalles de niveaux de gris, suivie d'un comptage du nombre d'objets circulaires et une quantification de leur distribution en taille.

Les résultats de ces analyses, mises en œuvre sur les 5 échantillons sélectionnés de la *Figure II-7*, sont présentés dans les paragraphes suivants. A noter toutefois que la première méthode a été mise en œuvre sur un plus grand nombre d'échantillons, dans le but de mettre en évidence des corrélations sur une plus large panoplie de conditions d'élaboration.

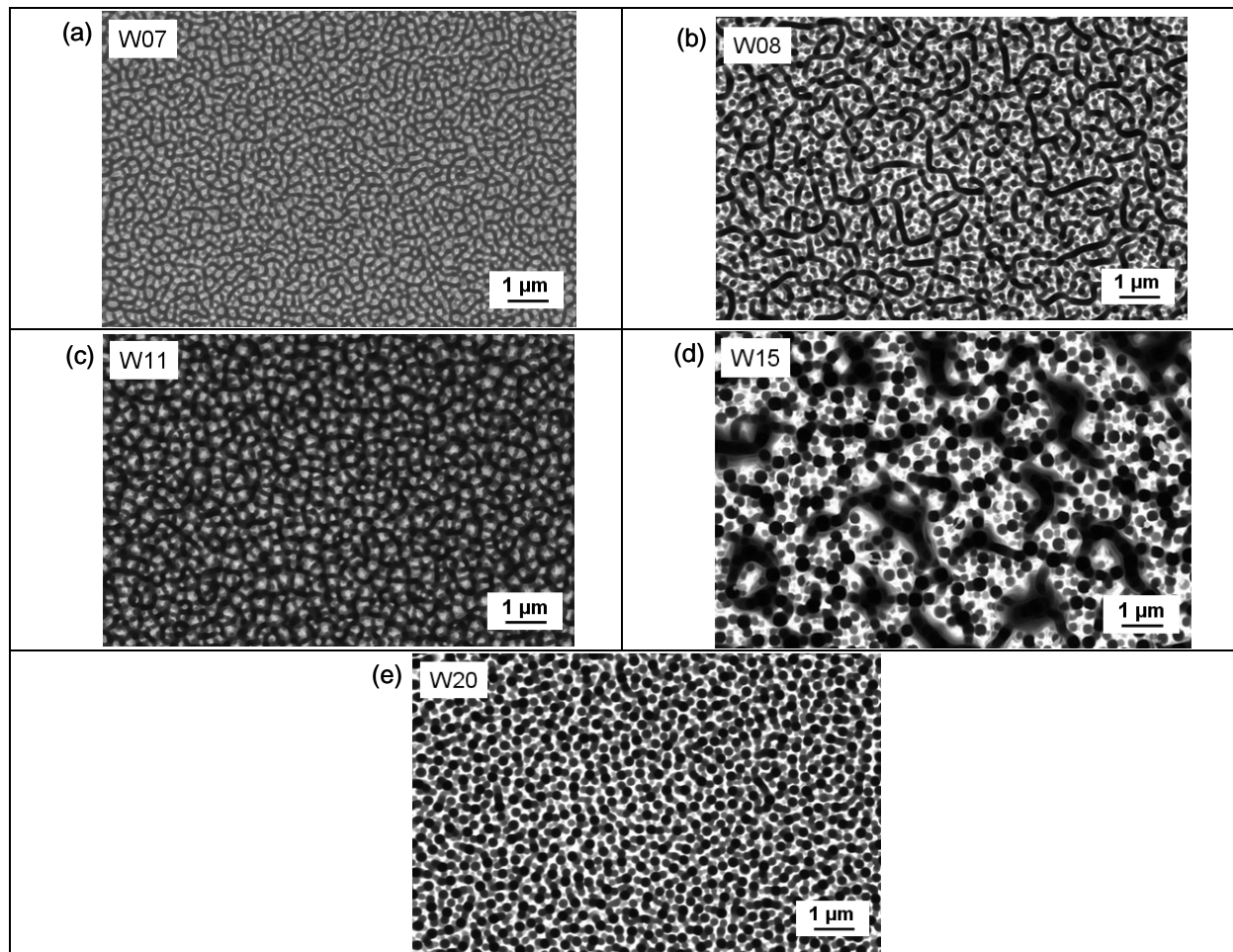


Figure II-7. Images MEB des 5 principaux échantillons faisant l'objet d'analyses d'images et sélectionnés pour leur représentativité de la variété des échantillons qui ont été élaborés. (a) échantillon W07, (b) échantillon W08, (c) échantillon W11, (d) échantillon W15, (e) échantillon W20.

Nom	O ₂ /SF ₆	T° (°C)	V _{bias} (V)	Temps (min)
W07	0,25	-120	-10	10
W08	0,05	-100	-10	10
W11	0,05	-120	-30	10
W15	0,05	-120	-10	10
W20	0,10	-120	-10	10

Tableau II-11. Conditions d'élaboration des 5 échantillons dont les images MEB sont présentées sur la Figure II-7: 1000 W, 1,5 Pa, 200 sccm SF₆.

II.3.2. Analyse par transformée de Fourier

II.3.2.1. Principe de l'analyse d'image par transformée de Fourier

La Transformée de Fourier (TF) permet d'étudier la périodicité d'une image en noir et blanc, qui est représentée par une matrice rectangulaire dont les éléments correspondent à l'intensité lumineuse des pixels. A noter que nous travaillons plus fréquemment avec des images carrées et nous avons utilisé les logiciels Matlab et ImageJ pour étudier la périodicité de l'image MEB par TF.

Pour une image carrée constituée de $N \times N$ pixels ($N \times N$ échantillons), la transformée de Fourier discrète $X(k_1, k_2)$ de chaque pixel $x(n_1, n_2)$ est donnée par :

$$(Eq. II-1) \quad X(k_1, k_2) = \sum_{n_1=0}^{N-1} \sum_{n_2=0}^{N-1} x(n_1, n_2) \cdot e^{-jk_1 n_1} \cdot e^{-jk_2 n_2}$$

Comme nous le voyons $x(n_1, n_2)$ est une fonction périodique bidimensionnelle et échantillonnée dans le domaine spatial. Sa transformée de Fourier est également une série bidimensionnelle d'harmoniques définies par k_1 et k_2 qui sont des multiples de $2\pi/N$. C'est une fonction discrète comportant aussi $N \times N$ échantillons avec un pas d'échantillonnage constant dans le domaine fréquentiel, au sens de la fréquence spatiale. A noter également qu'un pixel n'est pas repéré ici par ses coordonnées spatiales exprimées en unités de longueur, mais par un couple de valeurs (n_1, n_2) permettant sa localisation sur l'image.

La transformée de Fourier est une fonction complexe dont chaque composant est représenté par un module et une phase. Le module de la transformée de Fourier $X(k_1, k_2)$ donne la répartition énergétique en fonction de la fréquence. Cette dernière peut être représentée en coordonnées polaires dans le plan des fréquences spatiales avec une pulsation ω et une direction θ et donc, $(k_1, k_2) \rightarrow (\omega, \theta)$.

Pour la transformée de Fourier discrète d'une image réelle, nous savons que les composantes aux fréquences ayant une coordonnée nulle ou correspondant à $N/2$ ont des symétries, qui sont représentées dans la *Figure II-8*. En plus, les composantes aux fréquences dont une coordonnée est égale à $N/2$ en principe sont nulles si les conditions d'échantillonnage sont respectées.

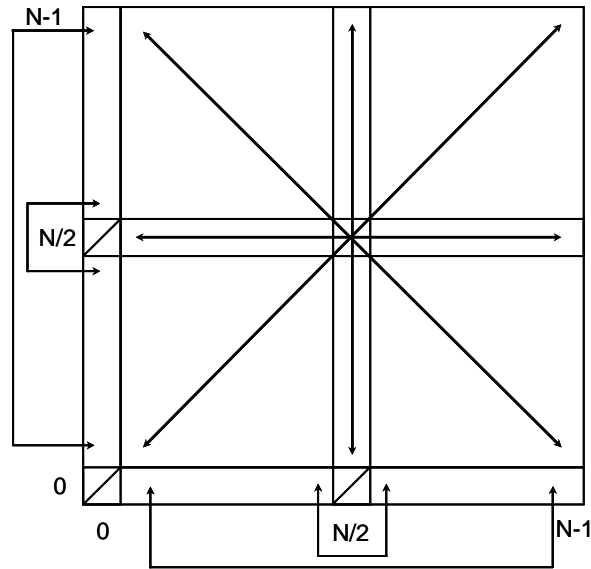


Figure II-8. Symétries de la transformée de Fourier d'une image réelle.

Il y a par conséquent deux types de représentation visuelle des résultats de la TF discrète des signaux bidimensionnels, illustrés dans la Figure II-9.

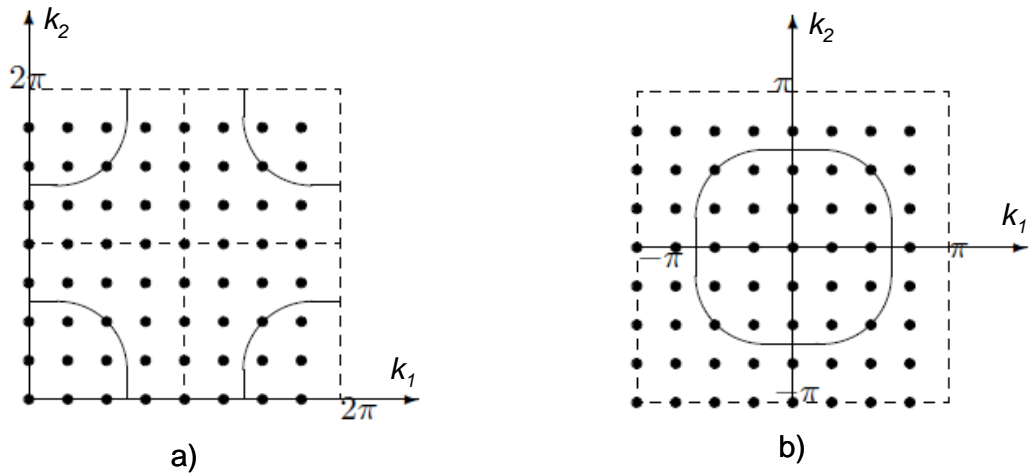


Figure II-9. Deux types de représentation des résultats de la TF discrète des signaux bidimensionnels (a) pour les fréquences de 0 à 2π et (b) pour les fréquences de $-\pi$ à π [17].

Les fréquences sont en général comptées de 0 à 2π dans le calcul (Figure II-9 a). Pour ce cas, la fréquence (0,0) se trouve en bas et à gauche et les composantes de fréquences sont

réparties sur les quatre coins du domaine fréquentiel. Le deuxième type de représentation est le plus préféré, avec la fréquence (0,0) située au centre de l'image TF et la gamme de fréquences va de $-\pi$ à π (Figure II-9 b). Ainsi toutes les composantes de fréquences se trouveront groupées au centre de l'image, comme le montre Figure II-10 qui illustre l'image MEB de *Black Silicon* (gauche) et sa transformée de Fourier (droite). Comme les distances entre les niveaux de gris similaires sont différentes partout sur l'image MEB, nous obtenons ainsi différents modules de fréquence correspondant à la période moyenne des motifs reproduits sur le BS. Elles constituent des cercles concentriques au centre de l'image TF. Cette circularité qu'on observe dans ce cas signifie également une isotropie de la distribution de granularité, autrement dit, il n'y a pas de direction préférentielle.

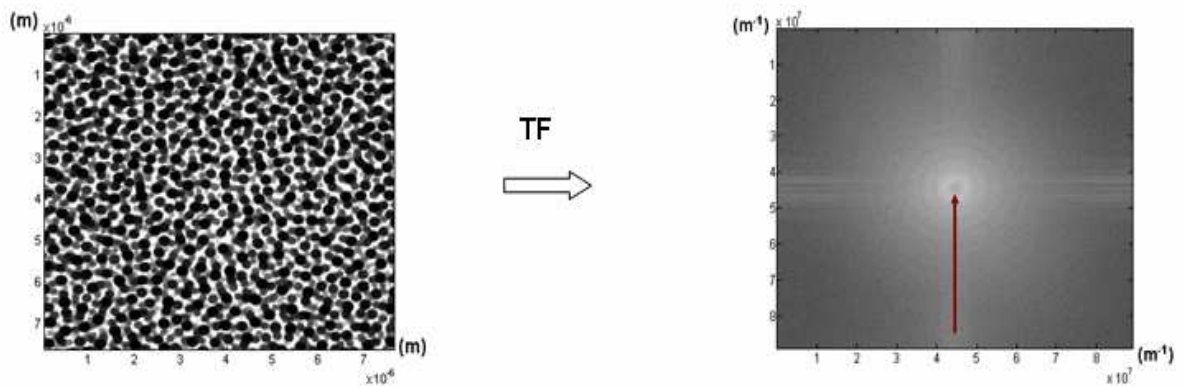


Figure II-10. Image MEB de *Black Silicon* (gauche) et TF de cette image (droite).

En tenant compte du fait que la TF de l'image est symétrique par rapport au centre, nous pouvons calculer la valeur moyenne de l'intensité en intégrant tous les points sur 360° à une distance (r) du centre:

$$(Eq. II-2) \quad I_{moyenne} = \frac{\int_0^{2\pi} f(r, \theta) d\theta}{2\pi r}$$

Le rayon (r) associé au maximum de la valeur moyenne de l'intensité du premier cercle correspond à la périodicité moyenne de l'image étudiée.

Le rapport d'aspect de chaque échantillon est calculé ici comme le rapport entre la hauteur et la périodicité moyenne, où la valeur de la hauteur est mesurée directement à partir de l'image MEB en coupe.

II.3.2.2. Application aux échantillons de *Black Silicon*

Les différentes caractéristiques comprenant la périodicité moyenne, la hauteur et le rapport d'aspect de 5 échantillons de *Black Si* présentées sur la *Figure II-7* sont résumées dans le *Tableau II-12*.

Nom	Période moyenne (nm)	Hauteur (nm)	Rapport d'aspect
W07	254,7	550	2,2
W08	636,7	1130	1,8
W11	382,0	1700	4,5
W15	955,0	3000	3,1
W20	402,1	1700	4,2

Tableau II-12. Dimensions caractéristiques des 5 échantillons de Black Silicon : W07, W08, W11, W15 et W20.

Ces données sont représentées également sous forme graphique dans la *Figure II-11* ci-dessous, à partir de laquelle nous pouvons formuler quelques remarques sur les différences des dimensions caractéristiques de ces cinq échantillons.

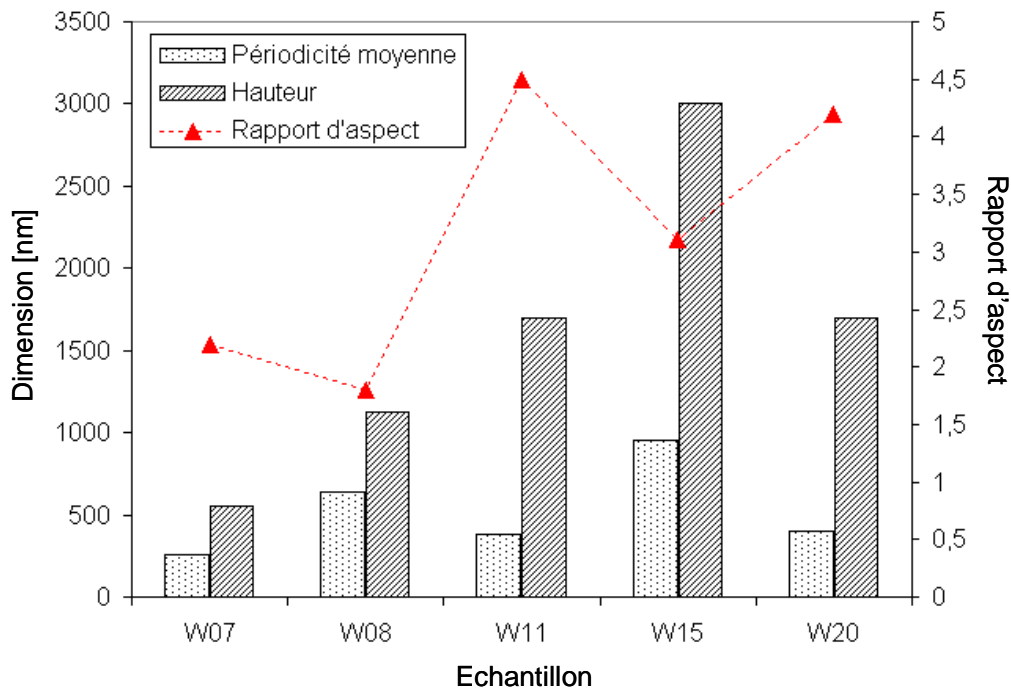


Figure II-11. Caractéristiques des échantillons de Black Silicon W07, W08, W11, W15 et W20.

II.3.3. Analyse par granulométrie

L'analyse présentée dans ce paragraphe a été effectuée avec le précieux concours de Hugues Talbot, Professeur en informatique à ESIEE Paris et chercheur au sein de l'équipe « traitement d'images » du Laboratoire d'Informatique Gaspard Monge (LIGM), ainsi que celui de Mademoiselle Sandrine Lefranc, stagiaire, qui a codé une partie des algorithmes mis en œuvre.

Les paragraphes II.3.3.1 et II.3.3.2 sont directement adaptés du livre *Introduction à la Morphologie Mathématique, Théorie et applications* des Professeurs H. Talbot et L. Najman [18].

II.3.3.1. Introduction à l'analyse d'image par filtrage morphologique

En morphologie mathématique, on étudie souvent les images binaires et à niveaux de gris à l'aide d'un ensemble que l'on connaît *a priori*, et que l'on adapte à nos besoins. Cet ensemble est appelé un élément structurant. Les éléments structurants fonctionnels les plus

utilisés sont les éléments plans. Dans le cas des images de BS, il apparaît que les éléments structurants les plus adaptés sont les cercles (appelés aussi disques euclidiens) ou encore, dans certains cas, les lignes (droites ou incurvées). Notons que la mise en œuvre de lignes incurvées est plus difficile à mettre en œuvre dans des algorithmes de traitement d'image.

Les éléments structurants permettent de faire des opérations morphologiques, comme par exemple la dilatation et l'érosion. La dilatation correspond au lieu géométrique comprenant les motifs de l'image plus l'élément structurant lorsque celui-ci, après un « balayage » de l'image, a connu une *intersection* avec les motifs. Il s'agit donc d'un grossissement des motifs. À l'opposé, l'érosion correspond au lieu géométrique des parties des motifs *incluant* l'élément structurant lorsque celui « balaye » l'image. Les motifs s'en trouvent alors réduits

Le *filtrage morphologique* résulte de la composition d'opérations morphologiques effectuées au moyen d'éléments structurants, comme la dilatation et l'érosion. Ils permettent par exemple de définir les opérations d'*ouvertures* et de *fermetures*. L'ouverture par élément structurant *détruit* les parties étroites des objets, alors que la fermeture *bouche* les trous étroits. À noter que la différenciation entre objets et trous, s'opère par le biais du contraste des images : brillant pour l'objet et sombre pour le trou. Le terme étroit est vu au sens de l'élément structurant.

Alors que l'ouverture et la fermeture par un élément structurant peut déformer localement l'objet, une ouverture/fermeture *par aire* élimine ce défaut. De façon informelle, une *ouverture par aire* élimine les « pâtés », où un pâté est une composante connexe de petite taille (la taille correspond au nombre de pixels de la composante connexe). Une ouverture par aire soustrait les composantes connexes dont l'aire est inférieure à un seuil donné λ . Quant à la *fermeture par aire*, elle comble les trous de manière similaire. Un exemple de fermeture par aire est illustré par la *Figure II-12* ci-dessous.

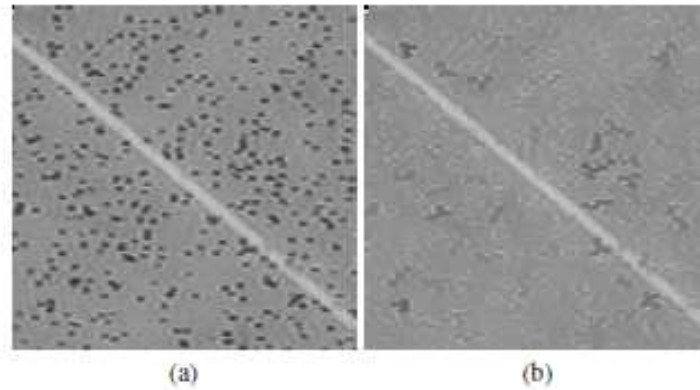


Figure II-12. Fermeture surfacique de taille 20 (pixels carrés). Les minima de petite taille (zones sombres de la figure (a)) ont été comblés de façon adaptative pour donner lieu à la figure (b). Les pics de l'image (zones brillantes) n'ont pas été affectés (y compris la fibre - dont la largeur est plus grande) [18].

II.3.3.2. Principe de la granulométrie en traitement d'image

La morphologie mathématique propose différentes manières de déterminer les tailles des objets présents dans une image. L'une des méthodes employées est la *granulométrie*, qui est dérivée directement de la notion de filtre morphologique. L'idée de base de la granulométrie est inspirée de la méthode de tamisage de granulés. En faisant passer de la semoule au travers d'un tamis, on récolte dans le tamis les plus grandes particules, celles qui ne peuvent pas passer à travers le filtre du tamis, au travers duquel seules les particules plus petites passent. En utilisant successivement une famille de tamis de différentes tailles, on peut ainsi trier le contenu de la semoule par gammes de tailles. De façon similaire, on peut utiliser en morphologie une famille de tamis compatibles pour obtenir des résultats de tamisage prévisibles. Pour cela, on doit utiliser une famille granulométrique d'ouvertures/fermetures de taille croissante.

La courbe granulométrique d'une image est une représentation de la distribution des tailles dans une image. Les courbes granulométriques par ouvertures vont nous permettre d'apprécier les dimensions des pics présents dans une micro-structuration, alors que les courbes granulométriques par fermeture vont nous permettre d'apprécier les dimensions des vallées. On peut réaliser sur le même graphe une courbe unique de granulométrie à la fois par ouverture et par fermeture. Afin d'obtenir une telle courbe de façon continue, on adopte la convention selon laquelle la taille du paramètre des fermetures prend les valeurs négatives de

l'axe des abscisses, alors que les ouvertures sont représentées sur le côté positif du même axe. Pour la fermeture, on garde le même sens de soustraction que pour l'ouverture (c'est-à-dire que plus la fermeture est grande, plus le résultat est négatif). Un exemple d'une telle courbe granulométrique est donnée en *Figure II-13*. Sur cet exemple, on illustre le fait que la courbe granulométrique enregistre le volume d'image qui disparaît au-delà d'une certaine taille d'ouverture/fermeture.

La courbe granulométrique permet ainsi de synthétiser la distribution des tailles des objets présents dans une image, sans passer par une étape de segmentation. Par conséquent, la notion d'objet n'est pas bien définie dans ce contexte. A noter qu'on peut également réaliser des granulométries en n'utilisant que la notion d'érosion et/ou de dilatation. Il y a alors un lien fort avec la notion de squelette de l'image, qui sort du cadre de cette étude.

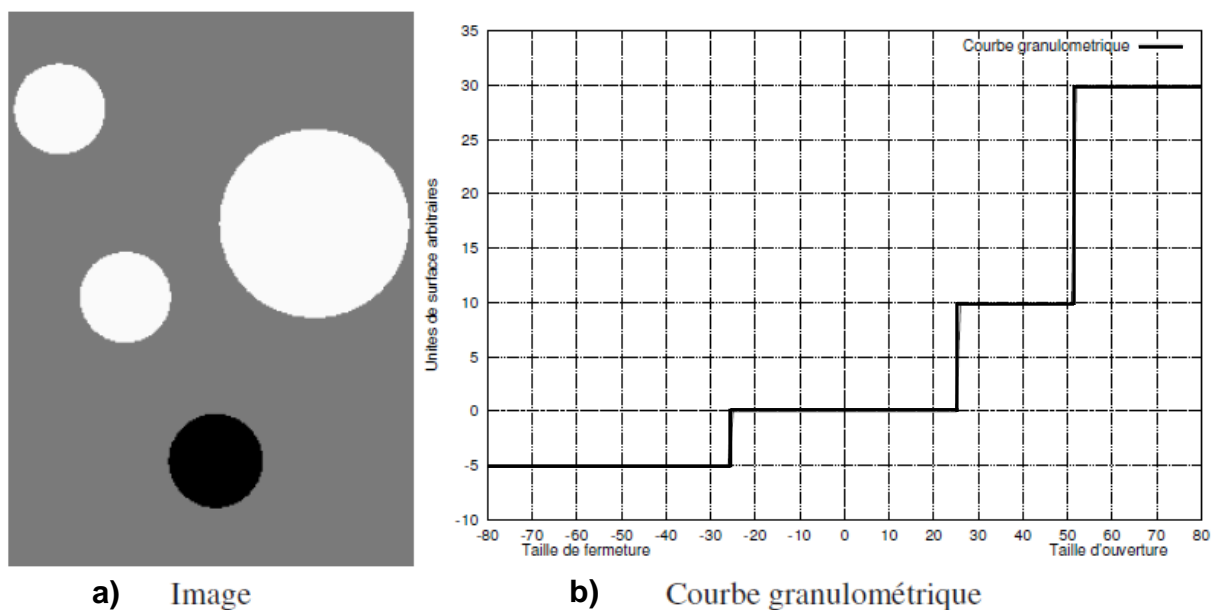


Figure II-13. Une courbe granulométrique sur une image artificielle réalisée par ouverture et fermeture, et obtenue en utilisant comme éléments structurants une famille de disques euclidiens (cercles), indexés par leurs rayons. Les ouvertures croissantes sont vers les abscisses positives, et les fermetures croissantes dans le sens des abscisses négatives. En partant du côté négatif de l'axe des abscisses, on voit une première transition à -25, correspondant à une fermeture (celle du seul cercle noir, considéré comme un trou), ensuite à +25, on a deux ouvertures (celles des 2 objets blancs les plus petits) puis enfin à 53, s'ajoute l'ouverture du plus grand objet. A noter que les transitions observées à -25, +25 et +53,

peuvent être représentées sous forme de pics, après la dérivation de la fonction représentée en figure (a). Une telle représentation est en effet beaucoup plus commode lorsque le nombre d'objets et de trous est grand. Ce type de représentation est plus proche d'un histogramme.

II.3.3.3. Traitement du *Black Silicon* par granulométrie

Les résultats du traitement par granulométrie effectués sur les échantillons W07, W08, W11, W15 et W20 sont présentés dans le *Tableau II-13*. Bien que l'élément structurant le mieux adapté à nos échantillons de BS soit le cercle, nous avons également considéré des éléments structurants de type linéaires (segments de droite) pour étudier les formes qui semblent issues de la coalescence d'une succession de gravures circulaires. Toutes ces courbes combinent les effets d'ouverture et de fermeture, représentées respectivement sur les parties positives et négatives de l'axe des abscisses, qui est gradué en nombre de pixels (la résolution des images MEB est de 1024 x 768). La représentation est donnée en mode dérivée (cf. légende de la *Figure II-13*), qui se traduit par l'apparition de pics lors de chaque transition, ce qui est quelque peu similaire à un histogramme semi-quantitatif car non calibré. L'interprétation des résultats pourra ainsi être effectuée au moyen de cette perception simplifiée sous l'angle de l'histogramme.

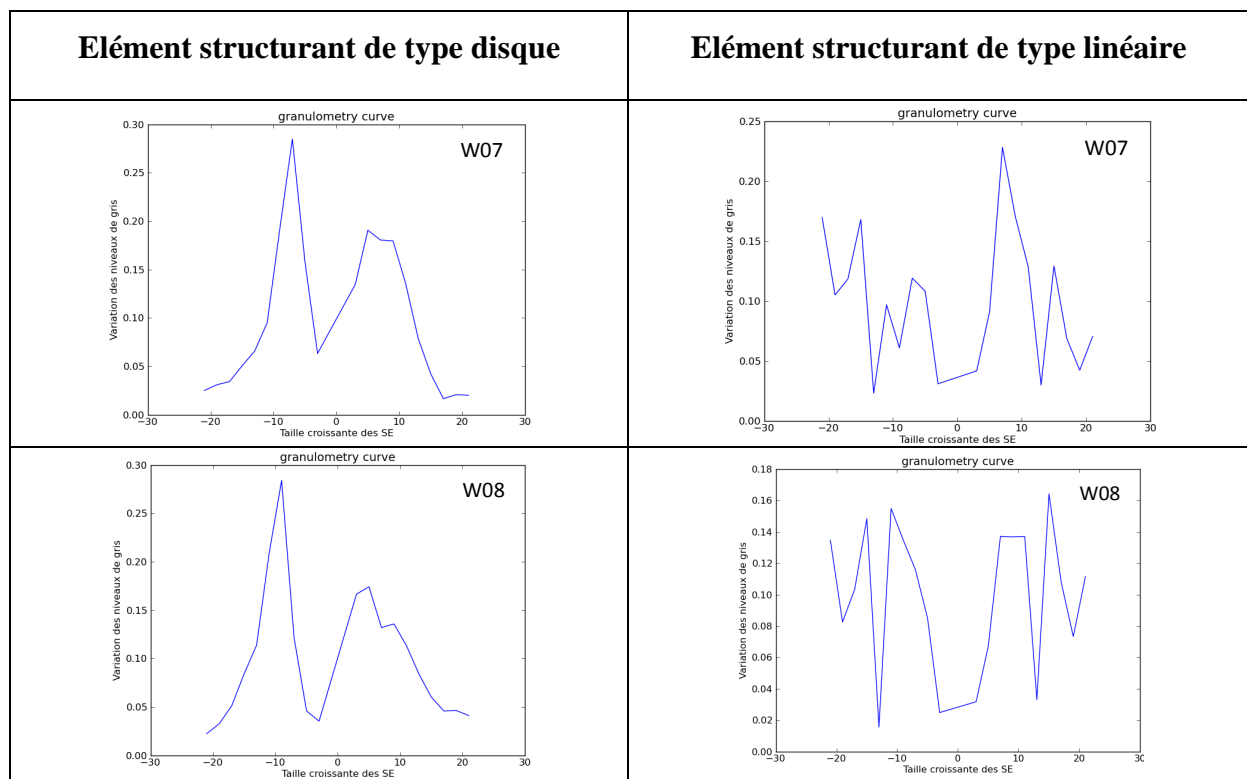
Pour ce qui est des courbes obtenues à partir d'éléments structurants de type disque, les échantillons ont tous en commun le fait que la distribution des cercles noirs (trous) est de taille uniforme (pic sur une valeur négative de l'abscisse, donc en fermeture, qui se situe typiquement entre -8 et -15 pixels carrés, avec 87 pixels correspondant chacun à 1 μm). Le pic le plus marqué est observé sur l'échantillon W20 où les cercles noirs sont les plus nets et les plus nombreux. En jouant sur le niveau de gris correspondant à « l'altitude 0 », une distribution des trous en fonction de la profondeur peut être obtenue.

Cette excellente uniformité de la taille des trous profonds n'est pas retrouvée sur les valeurs positives (correspondant à des ouvertures, donc à des séparations entre trous voisins). La distribution de la taille des ouvertures est en effet plus étalée, et ceci, de façon systématique sur tous les échantillons. Ceci est en cohérence avec notre hypothèse selon laquelle le processus de formation du BS résulte de la formation d'une multitude de trous (par opposition à des îlots).

Pour ce qui est des courbes obtenues à partir d'éléments structurants de type segments, elles traduisent (de façon semi-quantitative) le fait, que pour certains échantillons, nous avons

la formation d'un continuum curviligne de trous. Cela apparait de façon marquée sur les échantillons W8 et W15. Ils forment un sorte de réseau de ruisseaux (sombres) autour de monts (brillants). Dans ce cas aussi, le côté négatif de l'axe des abscisses donne une indication de la distribution des tailles des lignes sombres, donc de la largeur/longueur des vallées, tandis que les pics sur la partie positive donnent une indication sur les crêtes.

La similitude des courbes obtenues par éléments structurants de type disque et linéaire pour l'échantillon W20 provient du fait que dans le cas de cet échantillon, nous n'avons pas encore de recouvrement significatif entre les trous (au maximum réunion de 2 trous voisins). Mis à part cet échantillon W20, il semble y avoir un début de pic plus intense pour des abscisses négatives plus grandes en valeur absolue, illustrant le phénomène de continuum, ou de ruisseaux, évoqué plus haut. Pour s'en convaincre, il faudrait explorer cette gamme de valeurs négatives. Toutefois, il serait plus pertinent de mettre en œuvre des éléments structurant curvilignes, pour prendre en compte le fait que les ruisseaux sont sinueux. Ceci fait partie des perspectives à ce travail préliminaire.



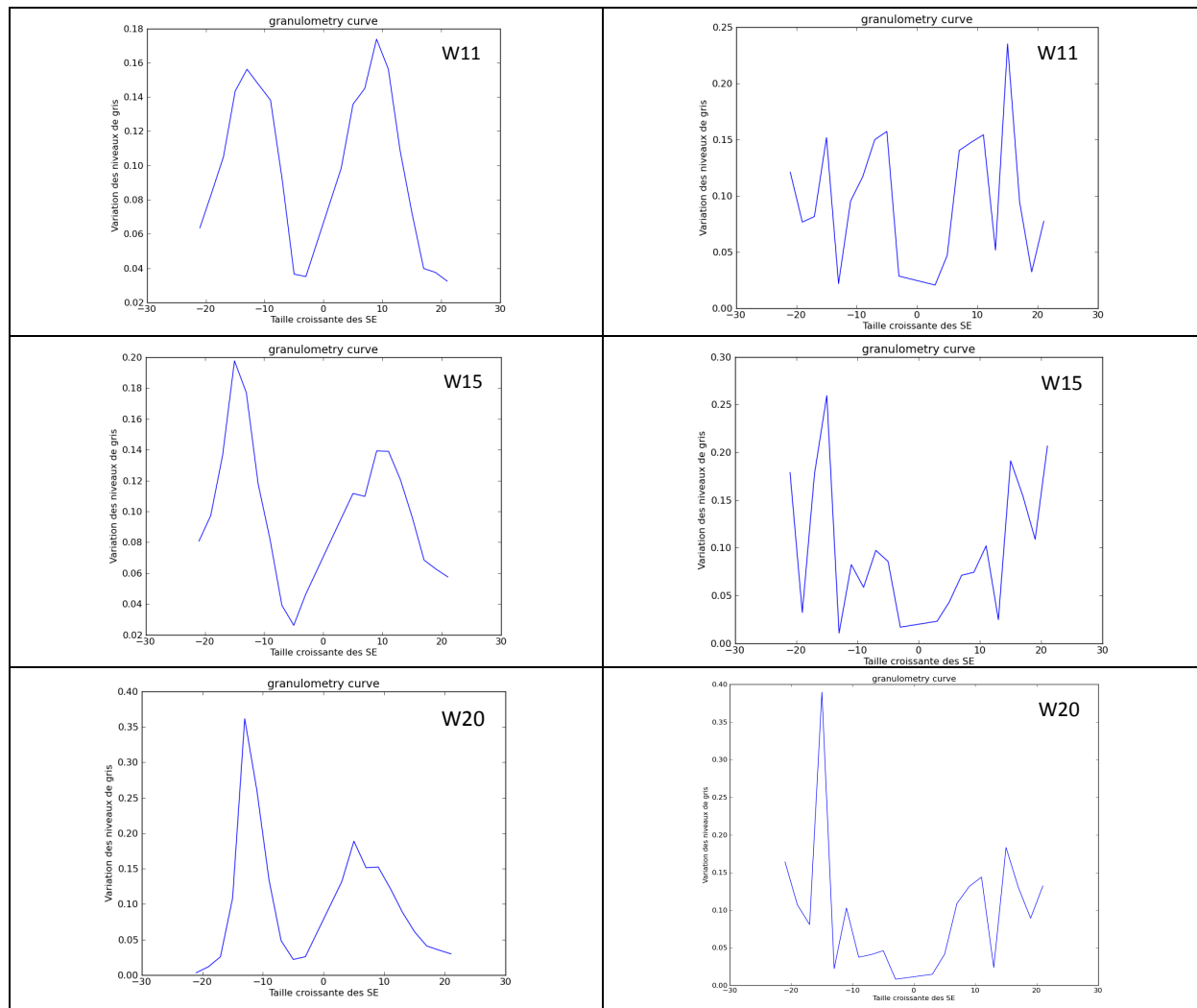


Tableau II-13. Résultats du traitement par granulométrie effectués sur les échantillons W07, W08, W11, W15 et W20.

Le Tableau II-14 résume la taille des motifs noirs calculée par granulométrie des échantillons de BS.

Échantillons	BS W07	BS W08	BS W11	BS W15	BS W20
Tailles des motifs noirs	83 nm	115 nm	153 nm	179 nm	160 nm

Tableau II-14. Tailles des motifs noirs des échantillons de BS, calculées par granulométrie.

II.3.4. Analyse par filtrage de niveaux de gris et comptage du nombre d'objets circulaires.

La prise en compte des niveaux de gris présents sur les images permet d'apprécier l'effet de profondeur de gravure (des trous cylindriques, dont nous nous proposons d'évaluer les distributions par paliers successifs de profondeur (niveaux de gris). Cet effet est très marqué sur l'échantillon W20, pour lequel l'analyse pourra être effectuée de façon relativement simple.

Les histogrammes des niveaux de gris des 5 échantillons de *Black Silicon* ont été obtenus à l'aide du logiciel *ImageJ*. La couleur noire est 0 et la couleur blanche est 255. Le résultat du filtrage par niveaux de gris varie beaucoup en fonction des échantillons. Après ce filtrage, nous avons effectué le comptage des structures (trous circulaires ou motifs longs) et mesuré la valeur moyenne du diamètre (d_1) des trous ou de la largeur (d_2) des motifs (voir la *Figure II-14* et le *Tableau II-15*).

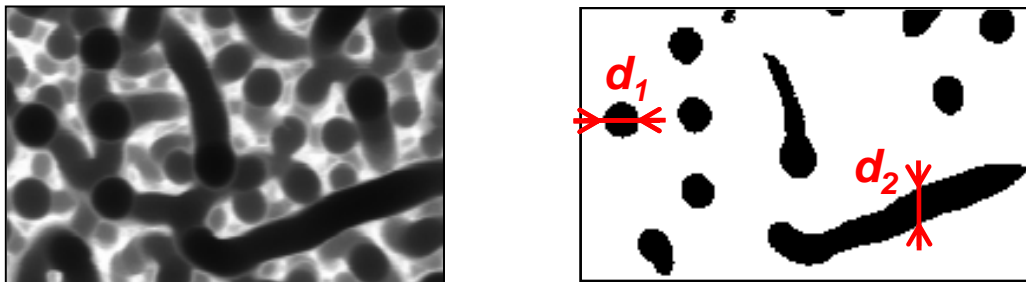
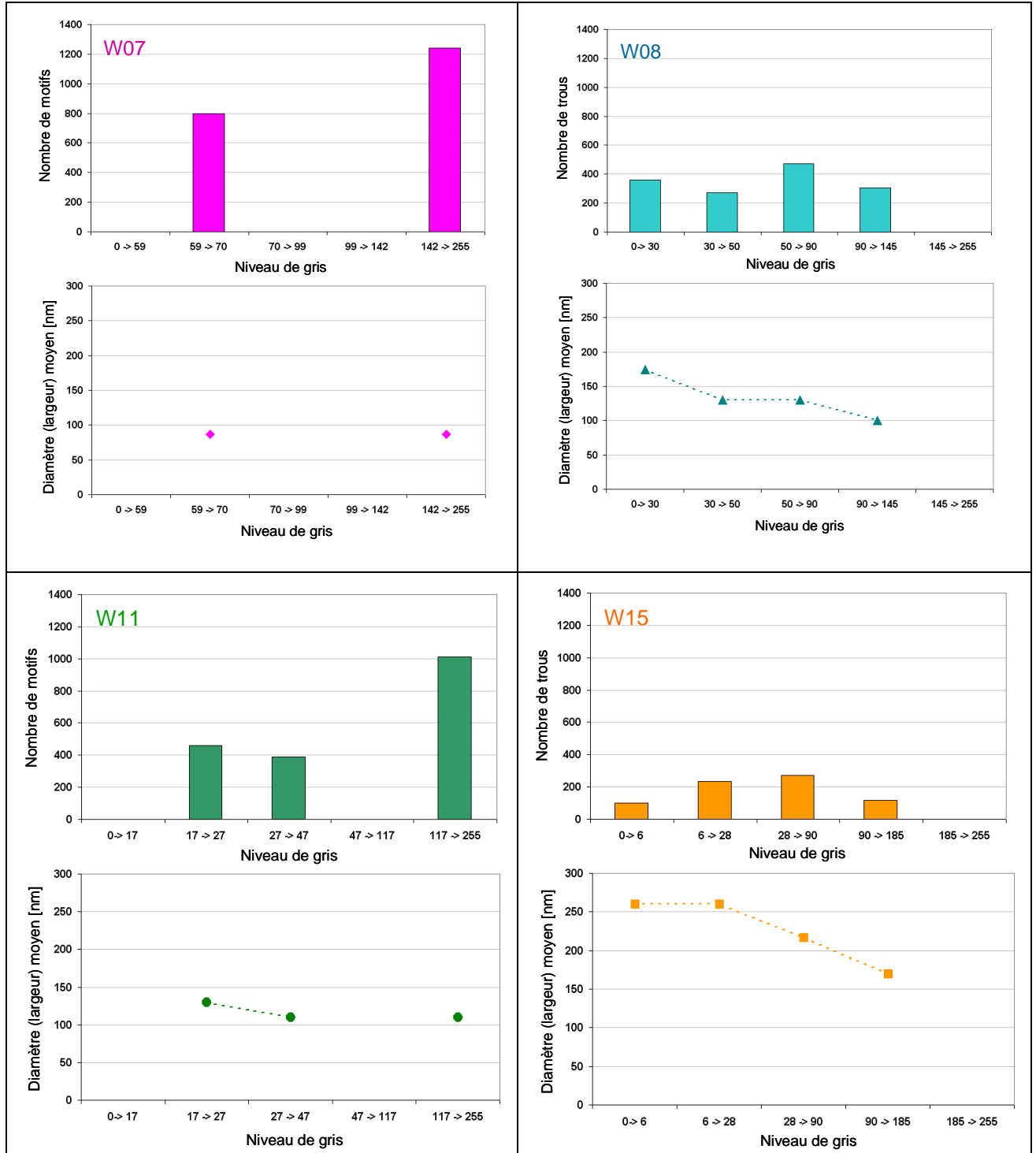


Figure II-14. Exemple de diamètre (d_1) et de largeur (d_2) des motifs d'une image (droite) après le filtrage de niveaux de gris d'une image de BS (gauche).



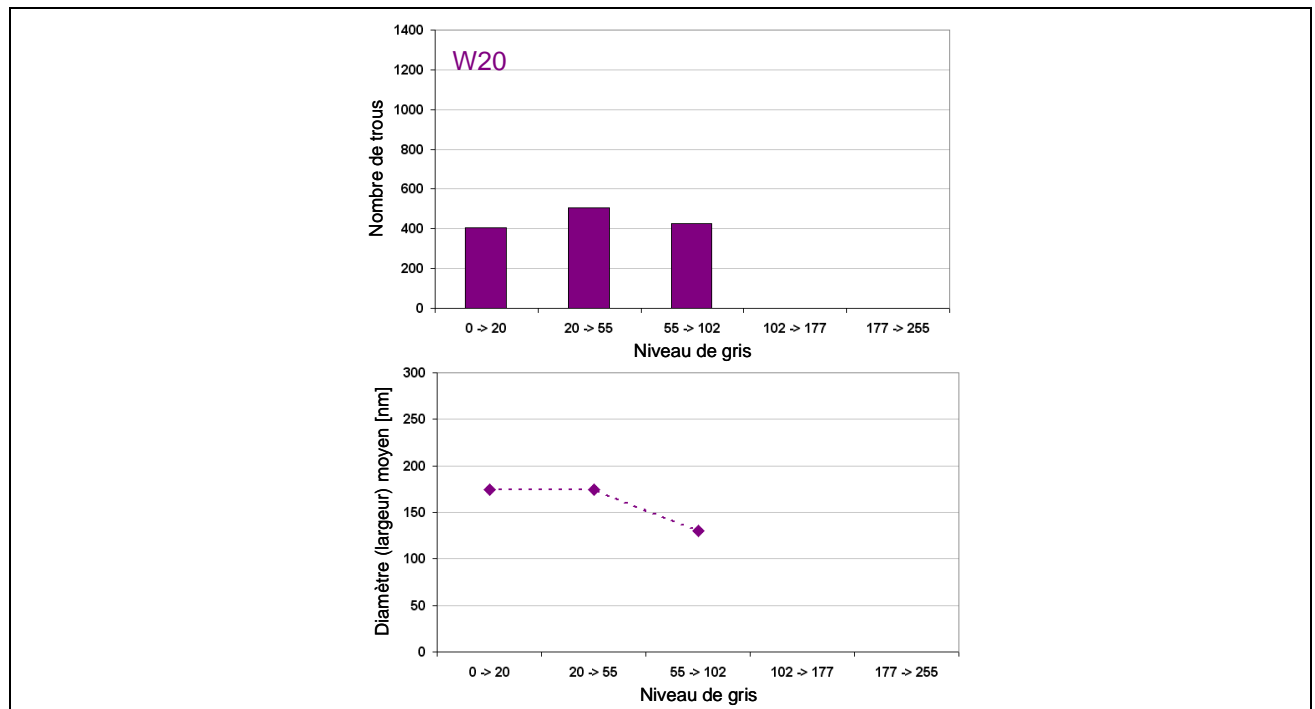


Tableau II-15. Histogrammes du nombre des trous et de leur diamètre (largeur) moyen en fonction des niveaux de gris des échantillons W07, W08, W11, W15 et W20.

Nous pouvons remarquer les corrélations entre la périodicité moyenne des échantillons (cf. Tableau II-12), le nombre et le diamètre (largeur) moyen des trous (motifs). Logiquement, toutes les images étant de dimensions identiques, quand la périodicité moyenne augmente, le nombre de trous diminue et leur diamètre augmente. Par exemple, l'échantillon W20 dont la périodicité moyenne est de 402,1 nm présente un nombre de trous d'environ de 450 pour les niveaux de gris pour lesquels les trous sont les plus nombreux et le diamètre de trous de 170 nm approximativement. Tandis que pour l'échantillon W15 dont la périodicité moyenne est de 955,0 nm, le nombre de trous et leur diamètre est d'environ de 200 et de 230 nm respectivement.

En comparant les tailles des motifs noirs obtenues par deux autres méthodes d'analyse : la granulométrie et le filtrage de cinq échantillons de *Black Silicon*, nous obtenons les données du Tableau II-16 où on remarque que les deux méthodes donnent des résultats du même ordre de grandeur.

Échantillons	BS W07	BS W08	BS W11	BS W15	BS W20
Tailles des motifs noirs, calculées par filtrage	87 nm	130 nm à 174 nm	130 nm	217 nm à 260 nm	174 nm
Tailles des motifs noirs, calculées par granulométrie	83 nm	115 nm	153 nm	179 nm	160 nm

Tableau II-16. Taille des motifs noirs des échantillons W07, W08, W11, W15 et W20, calculées par filtrage et par granulométrie.

Nous avons calculé, pour chaque échantillon, la périodicité moyenne des images des trous (ou motifs) obtenus après seuillage pour différents niveaux de gris par Transformée de Fourier. Et puis nous avons calculé la valeur moyenne de ces résultats. Nous avons trouvé que cette valeur est du même ordre de grandeur que la périodicité moyenne de l'image initiale de BS. Les résultats sont présentés dans le *Tableau II-17*.

Nom	Niveaux de gris	Nombre de trous (motifs)	Diamètre (d_1) ou largeur (d_2) moyen (nm)	Périodicité moyenne (nm)	Remarques
W07					p = 254,7 nm
	0 – 59	0			Pas de motifs
	59 – 70	800	87	308,3	Motifs noirs
	70 – 99			205,5	Connexions entre motifs
	99 – 142			278,5	Connexions entre motifs
	142 – 223	1240	87	227,2	Motifs blancs
				Moyenne = 254,9 nm	
W08					p = 636,7 nm

	0 – 30	360	174	719,4	Trous noirs foncés
	30 – 50	270	130	479,6	Trous noirs
	50 – 90	474	130	431,6	Trous noirs gris
	90 – 145	304	100	359,7	Trous gris
	145 – 254			615,5	Connexions
				Moyenne = 521,2 nm	
W11					p = 382,0 nm
	0 – 17	0			
	17 – 27	460	130	411,1	Trous noirs
	27 – 47	390	110	287,8	Trous noirs-gris
	47 – 117			411,1	Connexions
	117 – 249	1011	110	431,7	Des pics isolés
				Moyenne = 385,4 nm	
W15					p = 955,0 nm
	0 – 6	101	260	1726,6	Trous noirs foncés
	6 – 28	232	260	1233,3	Trous noirs
	28 – 90	272	217	616,6	Trous noirs
	90 – 185	116	170	1726,6	Trous gris
	185 – 254			1079,1	Connexions
				Moyenne = 1276,4 nm	
W20					p = 402,1 nm
	0 – 20	407	174	454,3	Trous noirs foncés

	20 – 55	504	174	375,3	Trous noirs
	55 – 102	428	130	411,1	Trous gris
	102 – 177			375,3	Connexions
	177 – 254			375,3	Connexions
				Moyenne = 398,3 nm	

Tableau II-17. Caractéristiques des images aux différents niveaux de gris et périodicité moyenne des échantillons W07, W08, W11, W15 et W20.

Ainsi, nous pouvons observer qu'il y a une très petite différence (de 0,1 à 1 %) entre les valeurs moyennes de périodicité calculées par ces deux méthodes d'analyse utilisées et ceci dans le cas des échantillons W07, W11 et W20. Tandis qu'une différence de 18 à 29 % est notée dans le cas du W08 et W15. Il semble que l'analyse de la périodicité moyenne des images MEB par Transformée de Fourier est plus convenable pour une structure dont les motifs (trous ou pointes) sont isolés les uns des autres (voir. *Figure II-7*).

II.3.5. Discussion et esquisse d'un modèle du mécanisme de formation du *Black Silicon*

Au vu des analyses décrites dans les 4 paragraphes précédents, il semblerait que notre intuition de départ, exposée au paragraphe II.3.1 soit viable. Nous y avons émis l'hypothèse que le processus de formation du BS se traduisait par une succession de trous quasi-cylindriques, de diamètres relativement homogènes, mais dont la distribution est plus ou moins dense, faisant évoluer les surfaces entre 3 typologies (type I, type II et type III), seule les 2 premières étant du BS, la troisième étant du silicium gravé de façon homogène.

Afin de modéliser ce processus, nous pouvons proposer la succession de mécanismes suivants :

- La formation de BS commencerait par une première phase dans laquelle des trous cylindriques seraient gravés sur la surface sur des sites déterminés de façon aléatoire, selon un

modèle quelque peu similaire à une pluie de gouttelettes incidentes sur une surface meuble, du sable par exemple (on est alors dans une configuration de type I).

- Une « pluie plus intense » se traduirait par seconde phase, caractérisée par une densification des sites de formation des trous cylindriques. Dès lors que cette densité implique un recouvrement entre cylindres voisins, on peut imaginer qu'il y aura une interaction entre ces deux cylindres. Cette interaction peut prendre plusieurs formes :

(i) les cylindres se contentent d'avoir un certain recouvrement,

(ii) les cylindres « fusionnent » ou font l'objet d'une forme de « coalescence »

(iii) un effet « d'avalanche » peut naître d'une première fusion entre deux cylindres, qui va appeler un renouvellement de ce processus, ce qui peut se traduire in fine par l'apparition de chemins curvilignes qui résultent d'une chaîne de cylindres qui ont fusionné.

Si l'on veut modéliser ce processus, en vue de la reconstruction d'une surface typique de *Black Silicon* (BS), nous devons mettre en œuvre une fonction de distribution des sites de formation des trous cylindriques. Une telle fonction doit prendre en compte les phénomènes d'interactions entre sites voisins. Ainsi, bien qu'elle nécessite d'avoir au début, un caractère aléatoire sur une surface initialement vierge, elle doit également posséder une fonction de probabilité qui évolue tout au long du processus, de sorte à favoriser la formation de nouveaux trous cylindriques à proximité des trous déjà existants. D'un point de vue de la physique statistique, ceci devrait pouvoir être justifié sur des considérations énergétiques, qui gouvernent les fonctions de distribution. Une surface texturée évolue tout au long du processus de gravure et par conséquent, elle doit être représentée par un potentiel de surface qui évolue en conséquence.

II.4. Conclusion du chapitre II

La fabrication de *Black Silicon* (BS) sans masque par le processus DRIE cryogénique a contribué à l'obtention de structures de BS ayant des formes et des dimensions variées. La variation de l'un des paramètres du procédé de la gravure influence différemment les structures de BS. Nous avons observé ce changement sur quatre typologies différentes suite à leur réalisation. On obtient les types suivants : structures de pointes isolées, structure des trous

circulaires avec des pointes fines, structure « serpent » et structure « penguin-like ». Leurs dimensions caractéristiques varient également de l'échelle sub-micrométrique à l'échelle micrométrique pour les échantillons fabriqués. En plus, nous avons remarqué que la variation du rapport de débits O_2/SF_6 et de la température du wafer sont deux paramètres d'une forte influence sur la formation de BS.

Nous avons sélectionné cinq échantillons de BS dont les images MEB représentent la diversité des cas observés. En utilisant trois techniques d'analyse d'image (transformée de Fourier, granulométrie et filtrage de niveaux de gris), nous avons effectué une analyse quantitative des images MEB du BS. Lors des résultats acquis, nous avons pu interpréter le mécanisme du processus de formation du BS par procédé DRIE cryogénique. Dans un premier temps, il consiste à une formation aléatoire des trous cylindriques sur la surface du silicium. Ensuite le mécanisme continue par l'interaction entre les cylindres voisins. Cette interaction est influencée par la densité des trous cylindriques et implique différentes formes de BS au cours de la fabrication.

II.5. Bibliographie du chapitre II

- [1] S. Tachi, K. Tsujimoto, and S. Okudaira, “Low temperature reactive ion etching and microwave plasma etching of silicon”, *Appl. Phys. Lett.* **52** (8), pp. 616-618, 1988.
- [2] Johann W. Bartha et al. “Low temperature etching of Si in high density plasma using SF₆/O₂”, *Microelec. Eng.* **27** (1-4), pp. 453-456, 1995.
- [3] R.Dussart et al. “Passivation mechanisms in cryogenic SF₆/O₂ etching process”, *J. Micromech. Microeng.* **14** (2), pp.190–196, 2004.
- [4] X. Mellhaoui et al. “SiO_xF_y passivation layer in silicon cryoetching”, *J. Appl. Phys.* **98** (10), pp. 1-10, 2005.
- [5] H Jansen et al. “The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control”, *J. Micromech. Microeng.* **5** (2), pp.115-120, 1995.
- [6] H. Jansen et al. “The black silicon method. VIII. A study of the performance of etching silicon using SF₆/O₂-based chemistry with cryogenical wafer cooling and a high density ICP source” *Microelec. J.* **32** (9), pp. 769-777, 2001.
- [7] M. de Boer et al. “Guidelines for Etching Silicon MEMS Structures Using Fluorine High-Density Plasmas at Cryogenic Temperatures” *J. Microelectromech. Sys.* **11** (4), pp. 385-401, 2002.
- [8] R. Dussart et al. “Silicon columnar microstructures induced by SF₆/O₂ plasma” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, pp. 3395-3402, 2005.
- [9] Xavier Mellhaoui, « Mécanisme physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium », Thèse doctorat de l’Université d’Orléans, 2006.
- [10] L. Sainiemi et al. “Non-Reflecting Silicon and Polymer Surfaces by Plasma Etching and Replication”, *Adv. Mater.* **23** (1), pp.122–126, 2011.
- [11] N. K. Myshkin, A. Ya. Grigoriev and O. V. Kholodilov, “Quantitative analysis of surface topography using scanning electron microscopy”, *Wear*, **153**, pp. 119-133, 1992.
- [12] R. Yang and N.R. Buelfled, “Binary segmentation of aggregate in SEM image analysis of concrete”, *Cement and Concrete Research* **31**, pp.437-441, 2001.

- [13] A.S. Frangakis and R. Hegerl, “Segmentation of two- and three-dimensional data from electron microscopy using eigenvector analysis”, *J. Structural Biology* **138**, pp. 105-113, 2002.
- [14] E.D. Diebold et al. “Femtosecond Laser-Nanostructured Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering”, *Langmuir* **25**, pp. 1790-1794, 2009.
- [15] E. Barrera et al. “Correlation of optical properties with the fractal microstructure of black molybdenum coatings”, *Appl. Surf. Sci.* **256**, pp. 1756-1763, 2010.
- [16] D. Risovic et al. “Inferring fractal dimension of rough/porous surfaces - A comparison of SEM image analysis and electrochemical impedance spectroscopy methods”, *Appl. Surf. Sci.* **255**, pp. 3063-3070, 2008.
- [17] J. Le Roux, Notes de cours « Traitement Numérique des Signaux Bidimensionnels », 2005. <http://users.polytech.unice.fr/~leroux/crim2.pdf>
- [18] H. Talbot et L. Najaman, « Introduction à la Morphologie Mathématique, Théorie et applications », 2010.

Chapitre III. Propriétés physiques de *Black Silicon*

Le chapitre II a montré la formation d'une grande variété de morphologies de *Black Silicon* (BS) ; ces différences ont été obtenues par la variation de l'un des paramètres du procédé de gravure cryogénique, principalement les paramètres température et rapport de débits O₂/SF₆. Les caractéristiques morphologiques ont été analysées grâce à des images MEB et nous avons trouvé que le *Black Silicon* se présente sous différents types de structures, ayant différentes formes.

La texturation de la surface du silicium permet d'obtenir une réflexion multiple de la lumière dans la structure et par conséquent, de réduire la réflexion de la lumière à la surface, comme évoqué dans le premier chapitre. Afin de bien comprendre la corrélation entre la texturation et la réflectance, nous avons réalisé des mesures de la réflectance de ces échantillons de *Black Silicon* à l'aide de différentes méthodes, afin d'obtenir une large couverture spectrale allant du visible jusqu'au térahertz. Les mesures de transmission de la lumière infrarouge sur les échantillons de BS ont également été effectuées pour avoir une estimation de son pouvoir d'absorption. En outre, la structure cristalline et la composition chimique du BS ont été analysées en utilisant différentes méthodes : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et l'analyse dispersive en énergie (EDX - *Energy Dispersive X-ray spectrometry* – en anglais).

III.1. Mesures de la réflectance et de la transmittance de *Black Silicon* (BS) par spectroscopie Visible - Infrarouge

Les mesures de réflectance et de transmittance sont des caractérisations expérimentales les plus communément explorées dans le cadre de cette thèse pour déterminer les propriétés optiques des surfaces texturées de *Black Silicon* (BS). Connaissant les variétés morphologiques des échantillons de BS obtenues par gravure DRIE cryogénique, on s'est donc doté de différents moyens pour effectuer les mesures de réflectance sur une large gamme

de longueur d'onde du visible jusqu'au terahertz, ainsi que des mesures de la transmission dans l'infrarouge. A notre connaissance, la caractérisation spectrale de réflectance de BS sur une telle large gamme n'a pas encore été rapportée dans la littérature.

III.1.1. Principe

En vue de la mesure de la réflectance sur une large gamme de longueurs d'onde, différents équipements sont utilisés pour réaliser les montages expérimentaux, comme présenté dans la section suivante. Dans un premier temps, nous faisons rappel à des notions de base concernant la réflectance, la transmittance et l'absorbance d'une surface.

On définit la réflectance (R) comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement réfléchi (I_R) par une surface et celle du rayonnement incident (I_0) sur cette même surface à une longueur d'onde donnée. A noter que pour une surface rugueuse, telle que représentée sur la *Figure III-1*, la réflexion totale d'un rayon incident sur cette surface comprend à la fois, le rayon réfléchi de façon spéculaire mais aussi la somme des rayons diffusés.

$$(Eq. III-1) \quad R = \frac{I_R}{I_0}$$

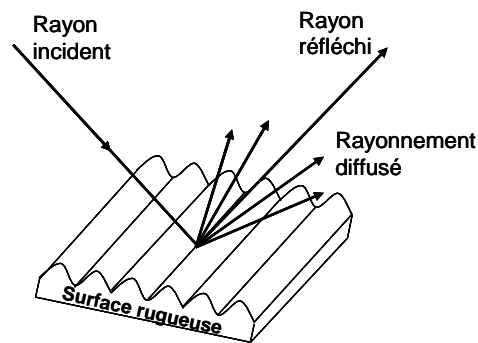


Figure III-1. Réflexion totale de la lumière pour une surface rugueuse.

Ainsi, afin de caractériser nos échantillons de *Black Silicon*, nous utilisons une sphère d'intégration afin de récupérer la réflexion totale de la surface pour la mesure de la réflexion à partir de telles surfaces rugueuses, comme expliqué dans les paragraphes suivants.

La transmittance (T) d'un matériau est défini comme le rapport entre le flux transmis (I_t) et le flux incident (I_0) :

$$(Eq. III-2) \quad T = \frac{I_t}{I_0}$$

L'absorbance (A) d'un matériau est la fraction de rayonnement absorbée par le rayonnement qui vient frapper la surface du matériau. Si nous appelons α la perte de la lumière dans le chemin optique à travers le matériau, on aura la relation :

$$(Eq. III-3) \quad R + T + A + \alpha = 1$$

Après avoir effectué ces brefs rappels, nous allons à présent présenter dans le paragraphe suivant, les dispositifs expérimentaux utilisés pour effectuer les mesures de la réflectance et de la transmittance couvrant la gamme spectrale depuis le visible jusqu'à l'infrarouge lointain.

III.1.2. Dispositifs expérimentaux

Dans ce paragraphe, nous présentons une description des manipulations expérimentales déployées pour la caractérisation du *Black Silicon* (BS) :

Caractérisation du *Black Silicon* dans le visible et le proche infrarouge (400 nm – 2500 nm)

Dans un premier temps, les mesures de réflectance des échantillons de *Black Silicon* ont été réalisées au moyen d'un spectromètre Maya 2000 Pro (Ocean Optics) dans le visible et le proche infrarouge, sur la gamme de longueurs d'onde entre 400 nm et 950 nm. La source blanche utilisée est une lampe halogène HL 2000 ayant une puissance de 20 W. La lumière est transmise à l'aide d'une fibre optique et arrive sous incidence quasi-normale (l'angle d'incidence est de 8°) sur la surface de l'échantillon. La sphère d'intégration est conçue avec un spot circulaire de diamètre 1 cm pour la lumière incidente sur l'échantillon étudié. L'acquisition des spectres est assurée par le logiciel SpectraSuite.

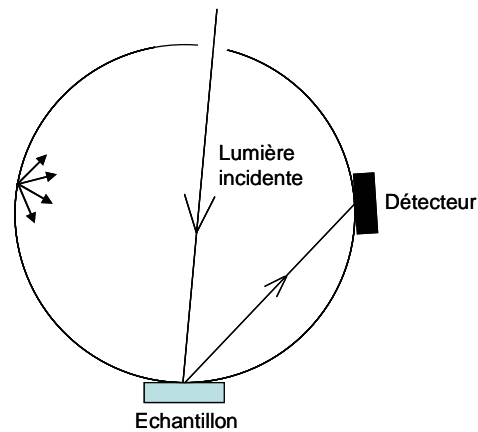


Figure III-2. Schéma de la mesure de la réflexion avec une sphère intégrante.

La réflectance dans le visible et le très proche infrarouge (400 nm – 950 nm) de tous nos échantillons de BS fabriqués par procédé DRIE cryogénique est mesurée avec cet équipement.

Ensuite, nous allons choisir quatre échantillons de BS représentant les différentes structures que nous avons réalisées (BS W07, W11, W15, W20) pour effectuer d'autres mesures de réflectance et de transmittance.

Les spectres de réflectance des échantillons de BS dans la gamme de longueur d'onde de 250 nm à 2500 nm ont été obtenus sous incidence $3^{\circ}20''$ au moyen du spectromètre Cary 5000, également doté d'une sphère intégrante.

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (infrarouge lointain 2,5 μm – 1000 μm)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR – *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy* en anglais) est une technique généralement utilisée pour détecter des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et également utilisée pour effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau analysé. Le principe de cette technique est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les groupes chimiques du matériau. Une longueur d'onde correspondant à une énergie voisine de celle qui est requise, provoque la vibration de la molécule et sera absorbée par l'échantillon. Nous pourrions ainsi enregistrer une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. La gamme spectrale infrarouge correspondant aux énergies de vibrations des molécules varie de 2,5 μm à

25 μm . Basé sur ce principe, nous allons effectuer les caractérisations du *Black Silicon* dans la gamme spectrale de l'infrarouge.

Les mesures de réflectance des échantillons de *Black Silicon* dans l'infrarouge dans la gamme spectrale comprise entre 2,5 μm et 16 μm ont été effectuées avec un spectrophotomètre à transformée de Fourier Vertex 70 équipé d'une sphère intégrante. L'angle d'incidence est dans ce cas de 8° .

Dans une autre manipulation, les spectres de réflectance des *Black Silicon* dans la gamme spectrale THz, correspondant à une gamme de longueur d'onde de 14 μm à 1000 μm , ont été mesurés par le spectromètre FT-IR (Vertex 80v) de Bruker Optics. La source lumineuse est générée par le rayonnement d'un corps noir dont la polarisation est contrôlée par un polariseur THz.

D'autre part, les mesures de transmission des échantillons de *Black Silicon* dans l'infrarouge dont le domaine spectral est de 1,28 μm à 25 μm sont effectuées par un spectromètre FT-IR Paragon 1000 de Perkin Elmer. Le spectromètre est équipé d'une source de rayonnement basée sur le principe du rayonnement du corps noir.

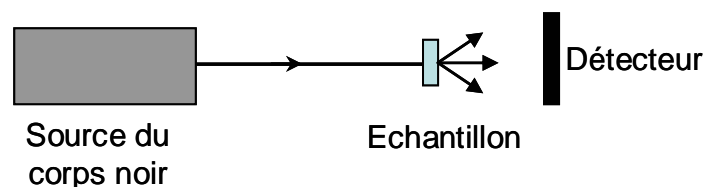


Figure III-3. Schéma de la mesure de la transmission dans l'infrarouge.

III.1.3. Résultats et discussions

III.1.3.1. Réflectance des échantillons de BS dans le visible et le proche infrarouge

Nous avons commencé notre travail de caractérisation des propriétés physiques pour tous nos échantillons de *Black Silicon* par les mesures de leur réflectance dans le visible et le proche infrarouge (gamme de longueur d'onde de 400 nm à 950 nm). Dans la *Figure III-4* sont présentés les spectres de réflectance des échantillons de *Black Silicon* en variant (a) le rapport de débits O_2/SF_6 , (b) la température lors de la gravure, (c) le potentiel bias et (d) le

temps de la gravure par procédé DRIE cryogénique. L'observation préliminaire des différents résultats en (a), (b), (c) et (d)) révèle que les échantillons de *Black Silicon* formés par différents procédés technologiques présentent différentes réflectances, dans une plage [1%, 3,8%] sur toute la gamme spectrale (400 – 950 nm). Ceci est probablement lié à la différente morphologie des échantillons de *Black Silicon* décrits dans le chapitre II de ce manuscrit. Le *Tableau III-1* résume leurs dimensions caractéristiques (période, hauteur, rapport d'aspect) ainsi que leur réflectance à la longueur d'onde de 630 nm (correspondant au minimum de la réflectance). Nous constatons aussi que nos meilleurs échantillons de *Black Silicon* se comportent comme des surfaces anti-reflets avec une valeur moyenne de réflectance d'environ 1% dans le visible. A notre connaissance, cette valeur de réflectance est conforme aux meilleurs résultats déjà rapportés sur une surface noire de silicium gravée par plasma [1, 2, 3, 4].

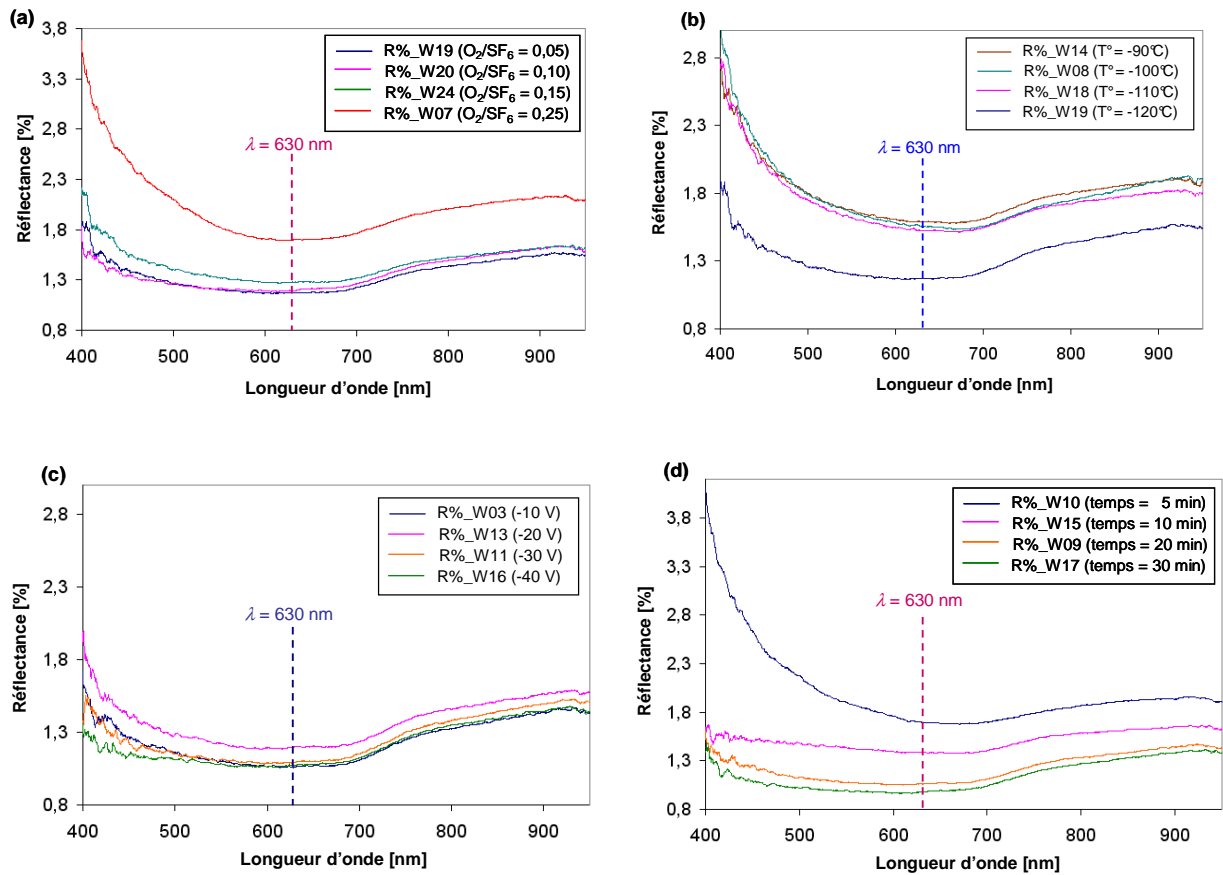


Figure III-4: Réflectance de Black Silicon mesurée avec une sphère intégrante vs (a) rapport de débits O_2/SF_6 , (b) température de l'échantillon, (c) potentiel bias et (d) temps de la gravure, respectivement.

Nom	O_2/SF_6	Période (nm)	Hauteur (nm)	Rapport d'aspect	Réflectance (%) à 630 nm
W19	0,05	347,3	1500	4,3	1,17
W20	0,10	402,1	1700	4,2	1,19
W24	0,15	347,3	1300	3,7	1,28
W07	0,25	254,7	550	2,2	1,69

	T° (C)				
W14	-90	764,0	920	1,2	1,60
W08	-100	636,7	1130	1,8	1,56
W18	-110	305,6	765	2,5	1,53
W19	-120	347,3	1500	4,3	1,17
	V_{bias} (V)				
W03	-10	363,8	1950	5,4	1,06
W13	-20	382,0	1250	3,3	1,20
W11	-30	382,0	1700	4,5	1,09
W16	-40	402,1	2200	5,5	1,07
	Temps (min)				
W10	5	363,8	650	1,8	1,70
W15	10	955,0	3000	3,1	1,39
W09	20	424,4	1400	3,3	1,06
W17	30	424,4	1600	3,8	0,98

Tableau III-1. Dimensions caractéristiques des différents échantillons de Black Silicon étudiés et leur réflectance à 630 nm, avec rappel des conditions de gravure correspondantes.

En vue d'établir un lien entre réflectance et morphologie, nous avons représenté dans la *Figure III-5* les réflectances à la longueur d'onde de 630 nm de l'ensemble de nos échantillons de *Black Silicon* en fonction de leur rapport d'aspect. Cette représentation semble indiquer qu'il y a effectivement une corrélation entre ces deux propriétés du matériau. Nous constatons en effet une relation relativement linéaire, avec une diminution de la réflectance

lors de l'augmentation du rapport d'aspect du *Black Silicon*. Cette relation expérimentale est cohérente avec les résultats de la modélisation électromagnétique, qui seront présentés dans le chapitre IV, section IV.2.1. Nous remarquons également trois groupes d'échantillons ayant un rapport d'aspect quasi identique (cf. *Tableau III-2*) mais avec des réflectances différentes. Ces trois groupes sont : (W13, W09), (W10, W08) et (W24, W17). Nous constatons que la réflectance des échantillons dans chaque groupe est inversement proportionnelle à la hauteur de la structure. Plus la hauteur est grande, plus la réflectance dans le visible est petite, ce qui est conforme aux résultats de la simulation dans la section IV.2.3 de ce manuscrit. Nous notons ici que pour estimer l'incertitude du rapport d'aspect (h/p) des BS, nous avons effectué le calcul des erreurs de h et de p pour chaque échantillon de BS tandis que l'erreur estimée de 2% pour la réflectance R a été calculée à partir des valeurs mesurées pour le BS.

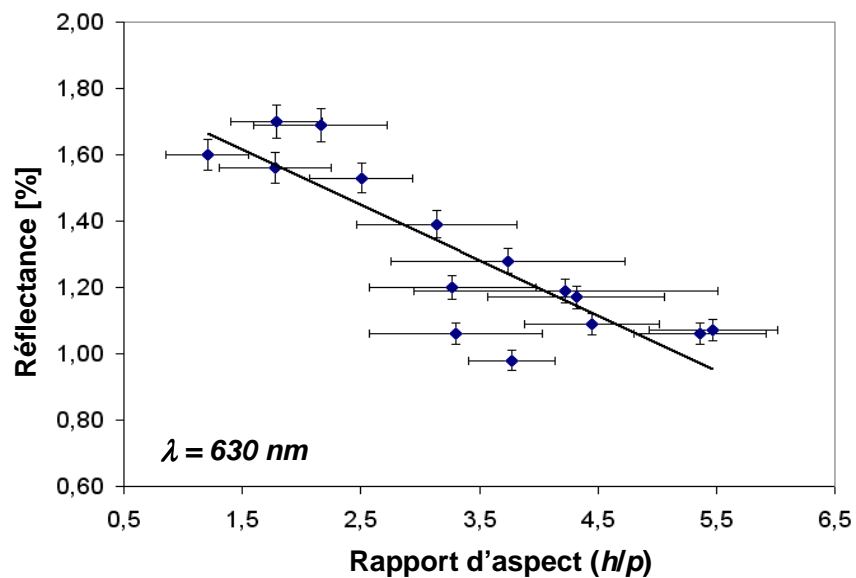


Figure III-5. Réflectance à 630 nm des échantillons de Black Silicon en fonction de leur rapport d'aspect.

Nom	Période (nm)	Hauteur (nm)	Rapport d'aspect	Réflectance (%) à 630 nm
W13	382,0	1250	3,3	1,20
W09	424,4	1400	3,3	1,06
W10	363,8	650	1,8	1,70
W08	636,7	1130	1,8	1,56
W24	347,3	1300	3,7	1,28
W17	424,4	1600	3,8	0,98

Tableau III-2. Comparaison de dimensions caractéristiques et de réflectance à 630 nm de trois groups des échantillons de Black Silicon ayant le même (ou presque la même) rapport d'aspect mais des périodicités différentes.

L'exploitation des résultats de la réflectance dans le visible et le proche infrarouge permet d'évaluer la corrélation entre les propriétés morphologiques et optiques de nos échantillons de *Black Silicon*. Pour ce faire, nous avons choisi quatre échantillons de *Black Silicon* de structure et de périodicité moyenne très différentes (cf. Tableau III-3) afin d'étudier d'autres propriétés physiques du *Black Silicon* comme décrit dans les paragraphes suivants. L'étude portait sur les échantillons BS W07, W11, W15 et W20. Les spectres de réflectance dans le visible et proche infrarouge de ces quatre échantillons ainsi que celui du silicium plat (utilisé comme référence) sont présentés dans la *Figure III-6*.

Nom	Structure	Période (nm)	Hauteur (nm)	Rapport d'aspect	Réflectance (%) à 630 nm
W07	« Penguin-like » structure très dense et de taille petite	254,7	550	2,2	1,69
W11	Des pointes isolées et de taille homogène	382,0	1700	4,5	1,09
W15	Des pointes non isolées de période plus grande	955,0	3000	3,1	1,39
W20	Des trous circulaires quasi-isolés et des pointes fines	402,1	1700	4,2	1,19

Tableau III-3. Dimensions caractéristiques et réflectance à 630 nm de BS W07, W11, W15, W20.

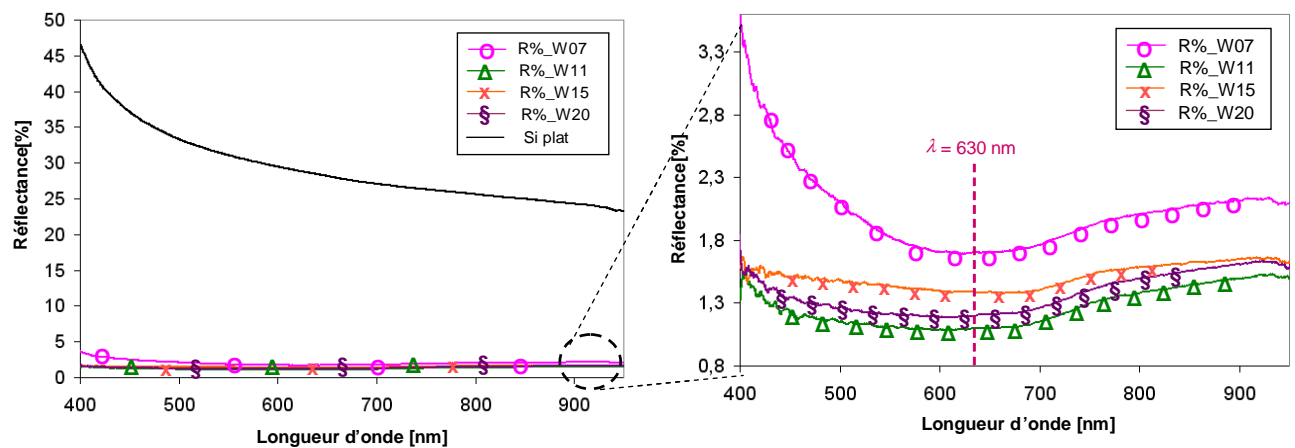


Figure III-6. Réflectance de Si plat comparée à celles d'échantillons de Black Silicon W07, W11, W15, W20, mesurées avec une sphère intégrante ($\lambda = 400 - 950 \text{ nm}$).

Tout d'abord, nous voyons clairement une forte réduction de réflectance des échantillons de *Black Silicon* dans le visible et proche infrarouge (400 nm – 950 nm) par rapport au silicium plat. Ce dernier présente une réflectance de 28,72% à la longueur d'onde de 630 nm. Parmi les échantillons de BS, le W07 ayant le plus petit rapport d'aspect (2,2) présente la plus grande réflectance (1,69%) alors que le BS W11 ayant le plus grand rapport d'aspect (4,5) présente la plus faible réflectance (1,09%) à cette même longueur d'onde. Les deux autres échantillons BS W15 et BS W20 dont le rapport d'aspect est de 3,1 et de 4,2, ont des réflectances de 1,39% et 1,19% respectivement. En comparant les dimensions caractéristiques de ces quatre échantillons, nous remarquons que le rapport d'aspect des motifs joue le rôle le plus important sur la réflectance de *Black Silicon* dans la gamme spectrale du visible et du proche infrarouge.

III.1.3.2. Réflectance de *Black Silicon* dans la gamme de longueur d'onde de 250 nm – 16 μm

Les spectres de réflectance de quatre échantillons de *Black Silicon* (BS) (W07, W11, W15 et W20) dans le visible et infrarouge (250 nm – 16 μm) sont présentés sur la *Figure III-7*.

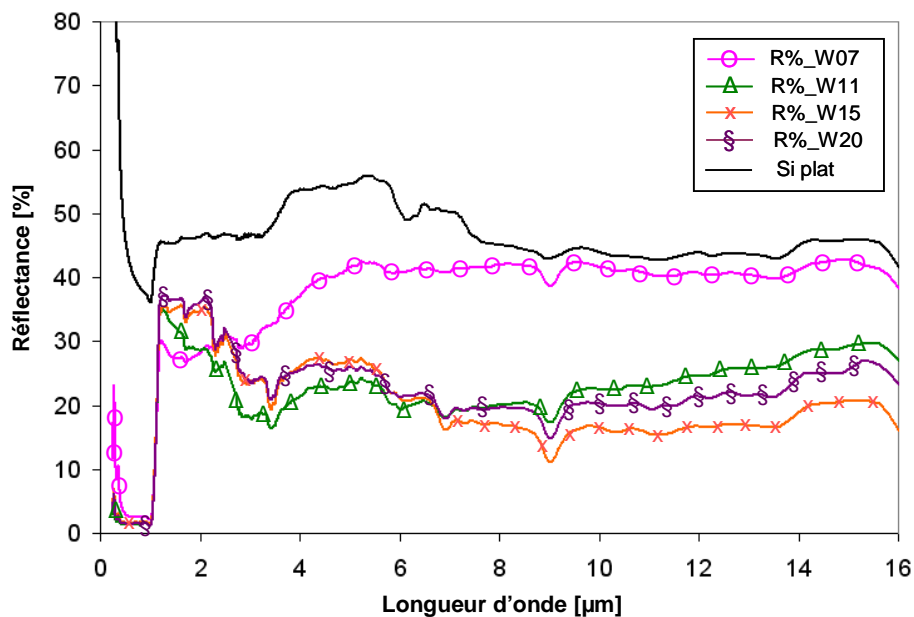


Figure III-7. Réflectance de Si plat versus *Black Silicon* W07, W11, W15, W20 dans le visible et l'infrarouge ($\lambda = 250 \text{ nm} - 16 \mu\text{m}$), mesurée avec une sphère d'intégration.

Tout au long de cette large gamme spectrale, nous constatons un saut de la réflectance des échantillons de *Black Silicon* et du silicium plat à partir de 1100 nm, ce qui correspond à la largeur de bande interdite du silicium (1,12 eV). La réflectance des quatre échantillons de *Black Silicon* augmente de 1 – 2 % à 30 – 35 %. Cette dernière valeur se rapproche de la réflectance expérimentale mesurée pour une plaquette de silicium plat utilisée comme référence car l'on trouve que la réflectance de notre référence varie entre 37 % et 44 % à 1100 nm (cf. Figure III-7). Dans l'infrarouge moyen (1,4 μm – 3 μm), nous observons une réduction d'environ 10 % sur la réflectance des échantillons de *Black Silicon* par rapport au silicium plat. La tendance de réflexion du *Black Silicon* sur cette même gamme spectrale a aussi été reportée dans les travaux de Fischier [3] et de Younkin [5]. Cependant, l'observation des spectres de réflectance aux longueurs d'onde de l'infrarouge lointain (3 μm – 16 μm) révèle des différences évidentes entre différents BS. Par exemple, à la longueur d'onde de 10 μm , les échantillons de BS (W07, W11, W15 et W20) présentent une réflectance de 41,65%, 22,46%, 16,49% et 20,24%, respectivement, tandis que celle du silicium plat est de 43,97 %. Nous trouvons donc une réduction d'environ 25% sur la réflectance des trois BS (W11, W15 et W20) par rapport à celle du silicium plat dans l'infrarouge lointain. Les valeurs de réflectance de ces trois échantillons de *Black Silicon* sont aux alentours de 20% dans cette plage spectrale qui est du même ordre de grandeur des réflectances des microstructures de silicium réalisées par laser femtoseconde combiné avec le SF₆, récemment publié par Yuan Li et al. [6]. L'échantillon de BS W15 ayant la hauteur et la périodicité la plus grande par rapport aux autres échantillons (3 μm et 955 nm respectivement), présente une plus petite réflexion, tandis que le BS W07 présente une valeur de réflectance du même ordre de grandeur que le silicium plat. Nous estimons que la hauteur et la périodicité du BS W07 est de 550 nm et de 254,7 nm respectivement, et donc plus petite que $\lambda/10$ des longueurs d'onde incidente. Dans ce cas là, on dit que la lumière ne « voit » pas la rugosité des structures sub-microniques de l'échantillon. Les échantillons de BS W11 et W20 ayant la hauteur de 1,7 μm et la périodicité d'environ 400 nm présentent donc une réflectance intermédiaire entre les deux cas précédents. Nous supposons ici que la taille micrométrique (hauteur et/ou périodicité) est prise en compte pour la réflectance de *Black Silicon* dans l'infrarouge lointain.

Pour vérifier les résultats expérimentaux, nous avons fait des simulations sur la réflexion des structures dans la gamme infrarouge. Les motifs sont modélisés par des cônes dont les dimensions caractéristiques (hauteur, périodicité) respectent exactement les mêmes

que celles résumées dans le *Tableau III-3* pour les quatre échantillons de *Black Silicon* étudiés (W07, W11, W15 et W20). Ici nous avons simulé des cônes par le logiciel HFSS dont la relation entre le diamètre (d) et la périodicité (p) des cônes simulés est optimale ($d/p = 1,3$) (voir la section IV.2.2) pour réduire efficacement la réflexion du silicium plat. La structure est irradiée par une onde plane monochromatique dans la direction normale. On s'intéresse en premier lieu à l'étude de la tendance du rapport de réflexion entre le *Black Silicon* et le silicium plat. Les résultats expérimentaux et de simulation sont présentés dans les *Figure III-8* et *Figure III-9* et nous retrouvons la même tendance de réflexion pour les différents échantillons de *Black Silicon*. Le rapport de réflectance entre le BS W07 (dimensions caractéristiques de taille sub-micrométrique) et le silicium plat s'approche la valeur de l'unité aux longueurs d'onde de 10 μm à 16 μm . Tandis que le BS W15, dont la taille de structure est micrométrique, présente un rapport de réflectance plus petit, de 0,3 – 0,5 approximativement. Ces résultats sont également en accord avec les résultats de simulations de la réflexion des cônes dans l'infrarouge (structure sans surface plane, rapport d'aspect fixé et périodicité variable) que nous avons présenté dans le chapitre II de ce manuscrit.

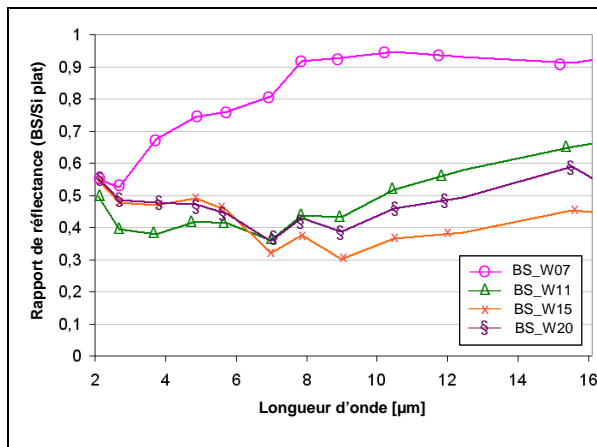


Figure III-8. Résultats de mesures avec une sphère intégrant : Rapports de réflectance entre Black Silicon W07, W11, W15 et W20 et Si plat dans l'IR ($\lambda = 2 - 16 \mu\text{m}$).

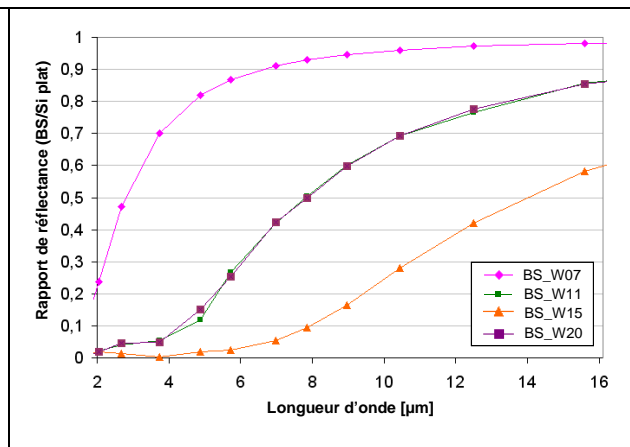


Figure III-9. Résultats de simulation par HFSS : Rapports de réflectance entre Black Silicon W07, W11, W15 et W20 et Si plat dans l'IR ($\lambda = 2 - 16 \mu\text{m}$).

Néanmoins, nous constatons une différence entre les résultats expérimentaux et ceux des simulations, qui comparent le silicium plat aux échantillons de *Black Silicon*. Cela peut

être du à l'hypothèse d'une épaisseur infinie pour le substrat qu'on a considéré dans les simulations HFSS et du fait qu'il y ait en réalité une couche d'air en arrière de la surface des échantillons pendant la mesure. Nous allons donc faire des simulations pour calculer la réflectance d'une structure modélisée par des multicouches air-silicium-air, le silicium étant plat et d'une épaisseur physique (d) de 525 μm , correspondant à l'épaisseur du substrat de silicium. La théorie de cette méthode est basée sur l'étude d'Orfanidis [7, 8], Considérons un champ électrique E_1 incident sur l'interface 1 sous l'angle d'incidence θ_1 comme représenté sur la *Figure III-10*.

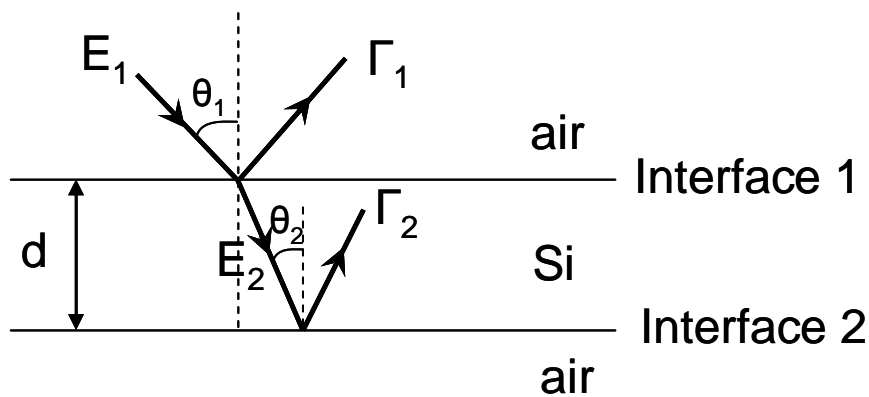


Figure III-10. Multicouches air-silicium-air illuminées par une onde plane incidente.

Le coefficient de réflexion totale (Γ_1 et Γ_2) pour chaque interface est calculé comme suit :

$$(Eq. III-4) \quad \Gamma_2 = r_{Si-air}$$

r_{Si-air} est le coefficient de réflexion suivant l'équation de Fresnel de la deuxième interface Si-air.

$$(Eq. III-5) \quad \Gamma_1 = \frac{r_{air-Si} + \Gamma_2 e^{-2j\delta_{Si}}}{1 + r_{air-Si} \Gamma_2 e^{-2j\delta_{Si}}}$$

Où δ_{Si} est le déphasage de la lumière dans le silicium et il est donné par l'équation suivante

$$(Eq. III-6) \quad \delta_{Si} = \frac{2\Pi}{\lambda} d \cdot n_{Si}$$

n_{Si} est l'indice de réfraction complexe du silicium.

Nous nous sommes basés sur les équations de la réflexion totale ci-dessus pour simuler la réflexion de deux structures (air-silicium-air et air-silicium infini) dans la gamme de longueur d'onde de $2\ \mu\text{m}$ à $16\ \mu\text{m}$ sous incidence normale. La *Figure III-11* montre bien une différence entre les résultats de simulation du au fait que les modèles analytiques déployés sont différents. En outre, nous apercevons cette fois, une bonne cohérence entre les résultats expérimentaux et ceux de simulation correspondant au cas du silicium dans l'air.

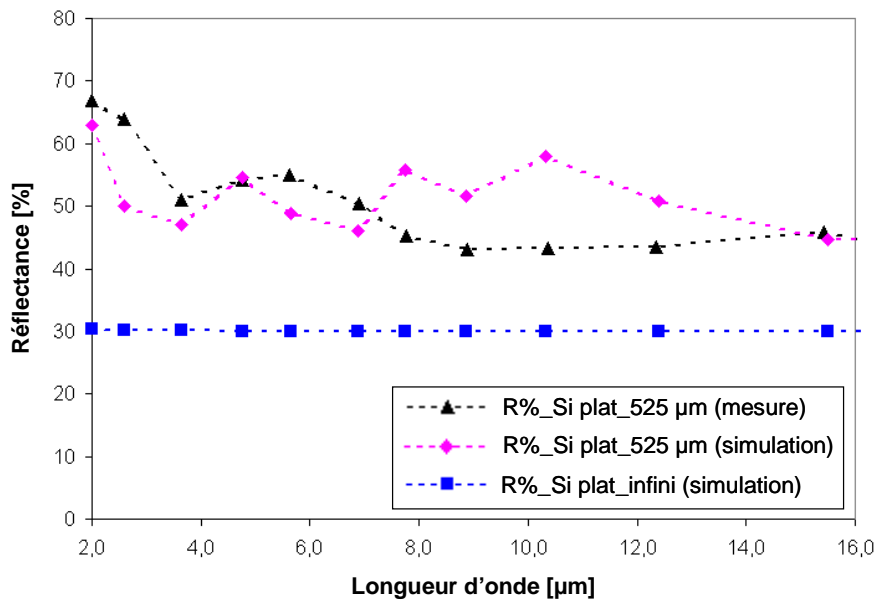


Figure III-11. Comparaison de la réflectance du silicium plat dans l'infrarouge entre la mesure et la simulation d'une structure de multicouches.

III-1-3-3. Transmittance des échantillons de *Black Silicon* dans l'infrarouge

($1,28\ \mu\text{m}$ – $25\ \mu\text{m}$).

Dans cette partie, nous présentons les mesures de transmission effectuées dans l'infrarouge sur nos échantillons de *Black Silicon*. La nécessité de la mesure dans l'infrarouge vient du fait que le *Black Silicon* ne réfléchit pas la lumière, mais cela ne signifie pas qu'il absorbe toute la lumière incidente, d'où l'intérêt de mesurer la quantité de lumière transmise. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons non métallisés de taille $1\text{cm} \times 1\text{cm}$, sur la gamme de longueur d'onde de $1,28\ \mu\text{m}$ à $25\ \mu\text{m}$.

Les échantillons de *Black Silicon* ont été fabriqués sur des plaquettes de silicium monocristallines (100), dopées *p* et d'une épaisseur de $525\ \mu\text{m}$ avec une facette polie et une

autre dépolie. La rugosité de la face non-polie du silicium a été étudiée par le système de profilomètre optique WYKO NT1100 ainsi que par la microscopie à force atomique (AFM) VEECO Multimode. Les images obtenues à travers ces deux méthodes sont montrées dans la *Figure III-12*.

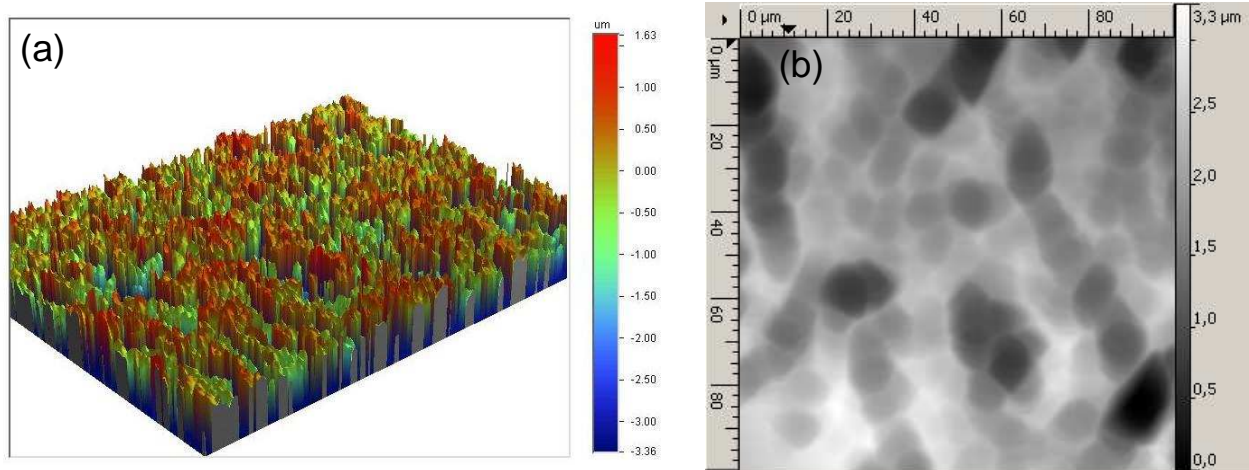


Figure III-12. Images représentant la rugosité du silicium face non-poli par (a) profilomètre optique et (b) microscopie à force atomique.

La moyenne quadratique de la rugosité RMS (the root-mean-squared roughness) de cette surface est donnée par la relation suivante :

$$(Eq. III-7) \quad RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}$$

où Z_i est la hauteur d'un point sur la surface et \bar{Z} est la hauteur moyenne du relief.

La rugosité RMS mesurée par le profilomètre optique et par la microscopie à force atomique est de 512 nm et de 555 nm respectivement. Nous trouvons que les deux valeurs sont à peu près du même ordre de grandeur. La rugosité horizontale mesurée par AFM est d'environ de 10 μm .

Théoriquement, l'on considère un milieu diélectrique d'indice de réfraction n_2 (Si) entouré d'air d'indice de réfraction n_1 avec une onde électromagnétique plane incidente normalement sur la surface à étudier. Pour le cas du silicium plat, qui représente ici notre référence (*cf. Figure III-13 a*), nous pouvons identifier deux types de transmission : (1) la

lumière transmise directement à travers les deux interfaces (rayon 1 – *Figure III-13*) et (2) la lumière transmise dans l'air après avoir effectué une réflexion d'aller-retour (rayon 2) ou même après des réflexions multiples (n fois) dans le silicium. Les coefficients de transmission du rayon 1 (T_0) et du rayon 2 (T_1) peuvent être calculés de façon suivante :

$$(Eq. III-8) \quad T_0 = t \times t'$$

$$(Eq. III-9) \quad T_1 = t \times (r \times r')^n \times t' = T_0 \times (r \times r')^n$$

Dans le plus simple des cas où l'angle d'incidence et celui de réflexion sont nuls et la surface en arrière du silicium est plate ($r = r'$), les coefficients de Fresnel s'écrivent :

$$(Eq. III-10) \quad t = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad t' = \frac{2n_2}{n_2 + n_1} \quad r' = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}$$

Partant de ces équations, nous pouvons en déduire la valeur de T_0 et de T_1 pour le cas de l'air ($n_1 = 1$) et du silicium ($n_2 = 3,421$) avec un trajet d'aller-retour dans le silicium ($n = 1$) et pour une longueur d'onde de $10 \mu\text{m}$. Nous trouvons que $T_1 = 0,3T_0$.

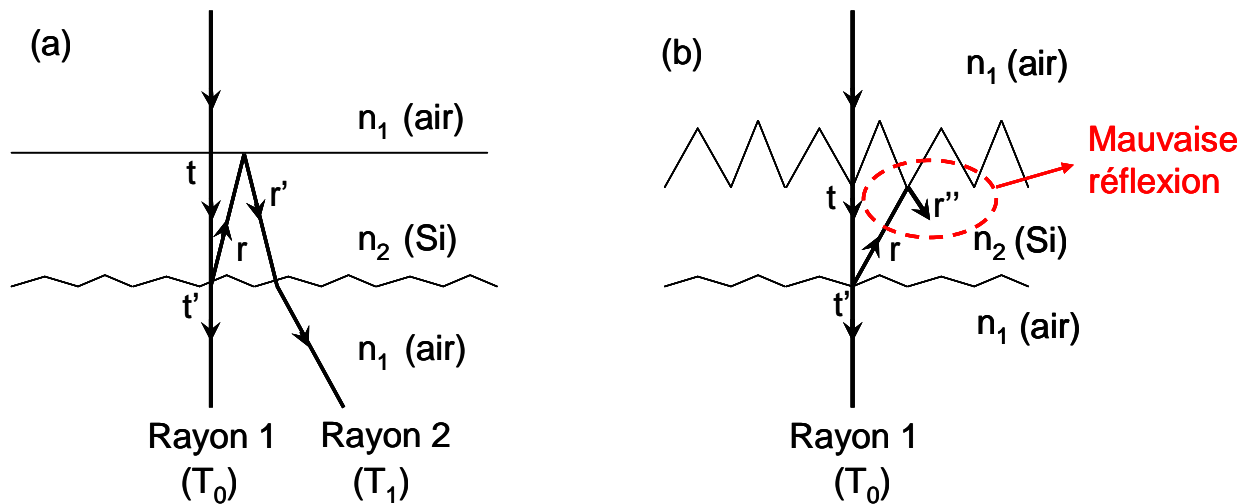


Figure III-13. Transmission entre deux milieux différents (a) référence de Si plat facette polie-rugueuse et (b) échantillon de Black Silicon.

Dans le cas d'un échantillon de type *Black Silicon* (*Figure III-13 b*), il se peut que les rayons réfléchis soient piégés dans la structure du BS, ce qui implique une réflexion réduite,

et par suite la transmission du 2^{ème} type (T_1) est fortement réduite par rapport au cas précédent, sachant qu'ici la probabilité de la transmission par 1^{er} type (T_0) est très faible.

En fait, la rugosité étant de taille sub-micrométrique entraîne le phénomène de diffusion de la lumière incidente, qui se traduit par une diminution de la transmittance dans l'infrarouge [9]. Afin de comparer avec les données de la littérature où le silicium de référence est poli sur les deux faces, nous avons réalisé les mesures de transmission dans l'infrarouge à température ambiante pour deux plaquettes : (1) notre référence de silicium plat (une face polie – l'autre face rugueuse) et (2) une plaquette de silicium monocristallin (100), dopé n ; d'épaisseur de 400 μm avec deux faces polies. Leur spectre de transmittance est tracé dans la *Figure III-14*.

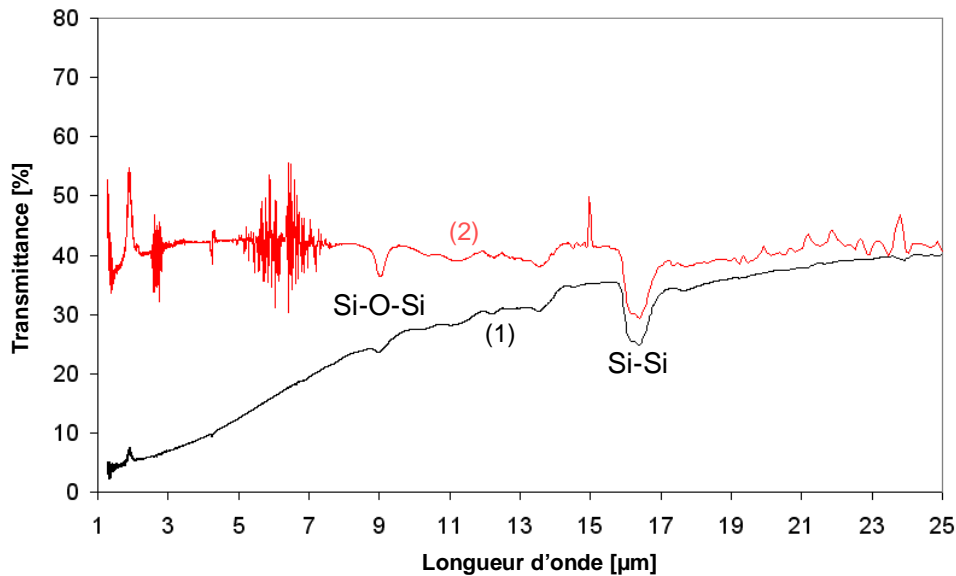


Figure III-14. Transmittance mesurée de deux plaquettes de silicium (1) avec une face polie et (2) avec deux faces polies dans l'IR ($\lambda = 1,28 - 25 \mu\text{m}$).

La courbe de transmittance de la plaquette de silicium à double face polie dans l'infrarouge moyen et lointain est quasi plate et sa valeur de transmittance varie autour de 40%. Un spectre quasi-identique a aussi été obtenu par Yuan Li et al, 2011 [10] (*cf.* Annexe A-1). Il est à noter que l'absorption observée à $\sim 9 \mu\text{m}$ est due à la vibration d'élongation des liaisons Si-O-Si. Tandis que l'autre pic d'absorption observé à $\sim 16,2 \mu\text{m}$ relativement plus profond est dû à la vibration d'élongation des liaisons Si-Si du silicium massif [11, 12]. Par contre, pour le silicium à une face polie (notre référence), nous observons une diminution

assez importante de transmittance, inférieure à 10%, dans la gamme de longueur d'onde de 1,28 μm à 3 μm . Nous supposons que dans cette gamme de longueur d'onde, la lumière a été soumise à des pertes (réflexion diffusée) importantes à cause de la rugosité sub-micrométrique de la face arrière. Ensuite, la transmittance augmente de manière significative entre 3 μm et 8 μm suivie d'une légère augmentation entre 8 μm et 16 μm . Enfin, la valeur de transmittance du silicium à une seule face polie s'approche de celui à deux faces polies lors que la longueur d'onde atteint 16 μm . En fait, aux grandes longueurs d'onde, la lumière incidente n'est pas sensible à cette rugosité et donc, la lumière subit de moins en moins de pertes. Cependant, la transmittance de la plaquette de silicium à double face polie, reste légèrement plus grande que celle de la plaquette de silicium à une face polie tout au long du spectre de 16 à 25 μm , car cette dernière plaquette est plus épaisse que l'autre (cf. Annexe A-2).

Les spectres de transmittance de quatre échantillons de *Black Silicon* et de notre référence (Si plat à une face polie) sont représentés dans la *Figure III-15*.

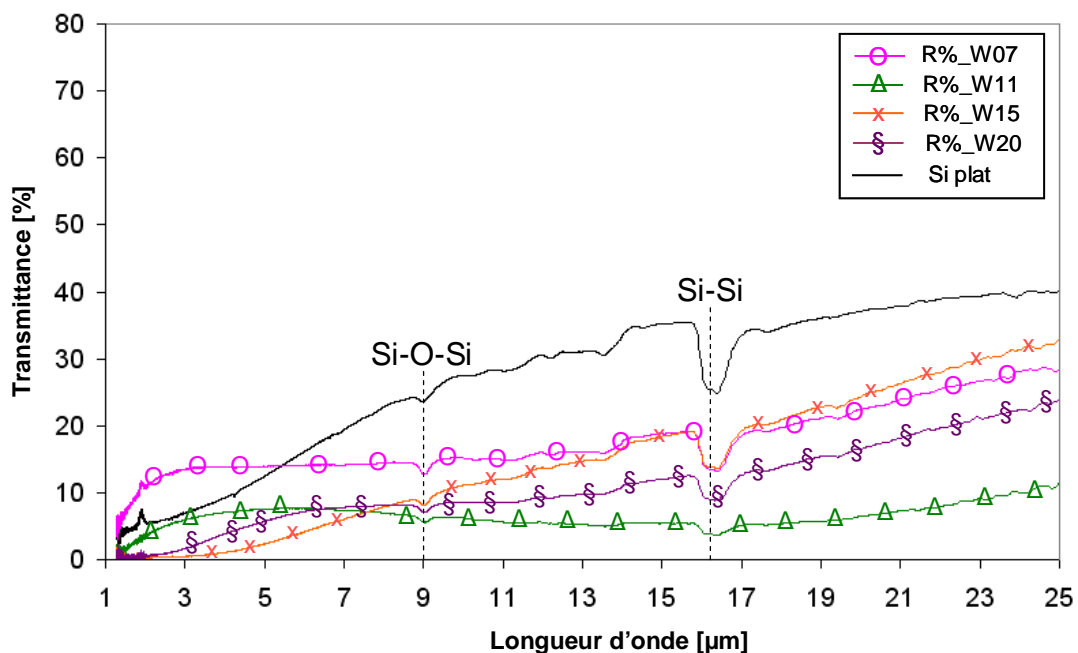


Figure III-15. Transmittance du Si plat référence vs Black Silicon W07, W11, W15, W20 dans l'IR ($\lambda = 1,28 - 25 \mu\text{m}$).

Les spectres de transmission dans l'infrarouge des échantillons de *Black Silicon* montrent une réduction d'environ 15%, 20% et 25% ($\lambda = 15 \mu\text{m}$) pour W07 & W15, W20 et W11 respectivement de la transmittance par rapport au silicium plat. Nous supposons que cela résulte de la structure micrométrique de l'échantillon (forme, hauteur et périodicité), qui parvient à piéger la lumière par des réflexions multiples dans la structure. Nous remarquons que le BS W11 ayant des pointes isolées et un rapport d'aspect important (4,5), se montre plus efficace pour le piégeage de la lumière. Cet échantillon présente un spectre de transmittance assez plat dont la valeur est inférieure à 10% sur toute la gamme spectrale.

En plus, la présence de pic d'absorption dû à la vibration d'élongation des liaisons Si-O-Si à $\sim 9 \mu\text{m}$ est tout à fait conforme au fait que les surfaces des échantillons de *Black Silicon* aient été exposées à l'air.

III.1.3.4. Réflectance de *Black Silicon* dans la gamme terahertz (0,3 – 21 THz) équivalent à une gamme de longueur d'onde de $14 \mu\text{m} - 1000 \mu\text{m}$

Nous avons réalisé des mesures de réflexion sur des échantillons de *Black Silicon* (BS) dans le terahertz, qui, d'après notre connaissance, n'a pas encore été rapporté, avec la gamme de fréquence allant de 0,3 THz jusqu'à 21 THz, (équivalent de $14 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$ en longueur d'onde, ou encore de 10 cm^{-1} à 700 cm^{-1} en nombre d'onde). La *Figure III-16* montre le schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure de la réflexion dans THz.

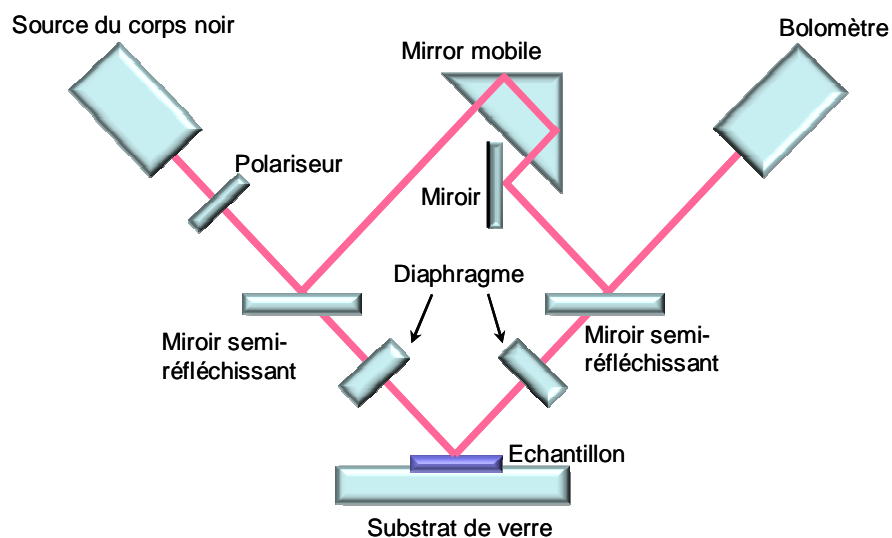


Figure III-16. Schéma du montage expérimental pour la mesure de la réflexion dans THz.

Les mesures de réflectance des *Black Silicon* dans le THz ont été effectuées par un spectromètre FT-IR (Vertex 80v) de Bruker Optics. La source lumineuse est basée sur le rayonnement d'un corps noir dont la polarisation est contrôlée par un polariseur THz. Un diaphragme est utilisé pour régler la taille du spot lumineux émergeant du corps noir de façon à correspondre aux dimensions de l'échantillon (1 cm x 1 cm), qui à tour de rôle, est déposé sur un substrat de verre dont la réflexion dans cette gamme de fréquence est très petite, voire négligeable. La lumière réfléchie par l'échantillon est recueillie sur un bolomètre refroidi par de l'hélium liquide. Le polariseur et l'angle d'incidence de la lumière incidente sont tous les deux contrôlés mécaniquement par un moteur intégré. Les mesures de la réflexion dans le THz ont été effectuées dans le laboratoire d'optique à Nanyang Technological University à Singapour. Ces mesures ont été effectuées en variant la polarisation en mode de TE et TM ainsi qu'avec différents angles d'incidence, de 15°, 30° et 45°.

Les échantillons à mesurer comprennent les quatre échantillons de BS (W07, W11, W15 et W20), ainsi que notre référence de silicium plat de 525 μm d'épaisseur et un échantillon constitué d'une couche de 200 nm d'aluminium déposée sur un substrat de silicium de 100 μm d'épaisseur. Tous les six échantillons ont une surface identique (1 cm x 1 cm). La *Figure III-17* représente les spectres de réflexion des échantillons (a) dans la gamme de fréquence de 0,3 à 21 THz et (b) le zoom de ces spectres dans la gamme de fréquence de 2 à 3 THz. Ces spectres ont été enregistrés lorsque la lumière incidente est polarisée en mode TE avec un angle d'incidence de 15°.

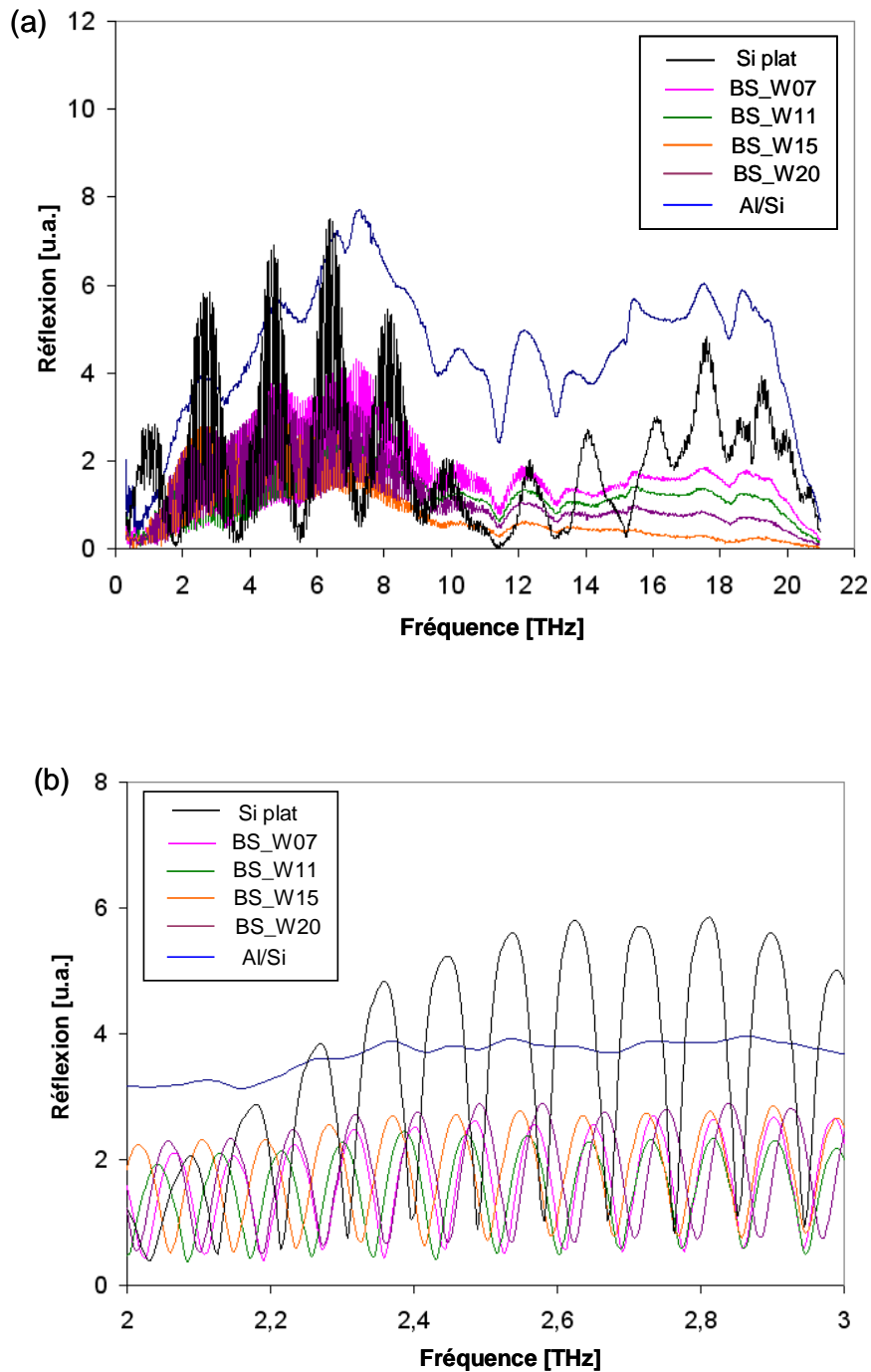


Figure III-17. Spectres de réflexion dans la gamme THz du silicium plat, des échantillons de Black Silicon, et de Si recouvert d'une couche d'aluminium, lorsque la lumière incidente est polarisée en mode TE, sous un angle d'incidence de 15° .

Dans la gamme de fréquence terahertz (0,3 – 21 THz), la longueur d'onde de la lumière incidente est assez grande (14 – 1000 μm). Nous observons des pics de résonance sur les spectres de réflexion des échantillons de *Black Silicon* et du silicium plat, tandis que pour

le cas du substrat revêtu d'une couche d'aluminium, ces pics sont absents (voir *Figure III-17 b*). En effet, les deux surfaces réfléchissantes et parallèles de l'échantillon du silicium constituent deux miroirs, ce qui contribue à l'effet Fabry-Pérot tel que montré par le schéma de la *Figure III-18*. Les deux miroirs sont séparés d'une distance d et le milieu entre elles possède un indice de réfraction de $n_2(\text{Si})$. L'ensemble est entouré d'air d'indice de réfraction (n_1) égale à l'unité.

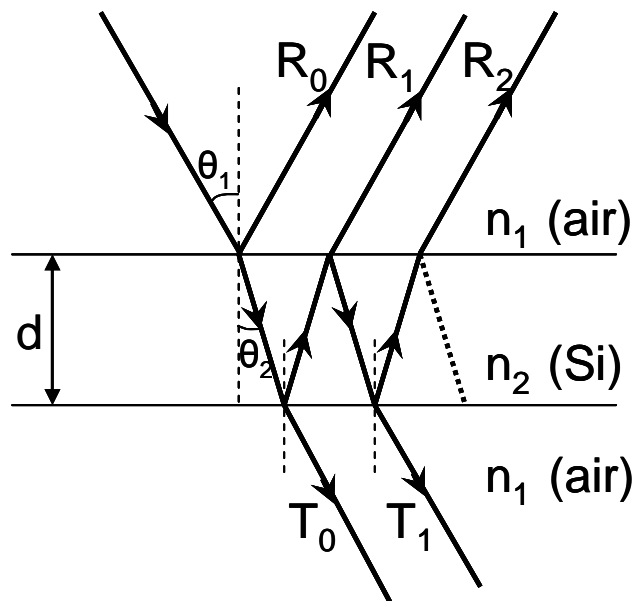


Figure III-18. Schéma de principe d'un interféromètre Fabry-Pérot.

Lorsqu'une onde électromagnétique tombe sur une cavité Fabry-Pérot, elle subit des réflexions multiples entre les deux surfaces réfléchissantes. Les ondes vont ensuite interférer de manière constructive ou destructive, selon leur déphasage, ce qui conduit à l'apparition des pics de résonances sur les réponses spectrales. C'est la raison pour laquelle nous observons des pics de résonance dans le cas des échantillons de *Black Silicon* et du silicium plat. Le calcul de la distance entre deux pics résonants consécutifs nous donne une indication sur le FSR (Free Spectral Range en anglais). Il peut être obtenu grâce à la relation suivante :

$$(Eq. III-11) \quad FSR = \frac{c}{2 \times (d / \cos(\theta_2)) \times n_2}$$

où c est la célérité de la lumière ($c = 3 \times 10^8$ m/s).

Dans le cas où l'épaisseur de la plaquette de silicium (d) est de $525 \mu\text{m}$ et l'indice de réfraction (n_2) est de 3,42 (pour $\lambda = 20 \mu\text{m}$) avec l'angle d'incidence (θ_1) de 15° (d'où l'on déduit l'angle de réfraction dans le silicium (θ_2) = $4,34^\circ$ par la loi de Snell-Descartes ($n_1 \times \sin \theta_1 = n_2 \times \sin \theta_2$)) ; le FSR est d'environ 0,0833 THz.

La distance moyenne des pics de résonance sur le spectre de réflexion dans THz de chaque échantillon de *Black Silicon* et du silicium plat (cf. *Figure III-17 b*) est résumée dans le *Tableau III-4*.

Echantillon	Si plat (calcul)	Si plat (mesure)	BS-W07	BS-W11	BS-W15	BS-W20
FSR (THz)	0,0833	0,0870	0,0823	0,0846	0,0872	0,0855

Tableau III-4. Distance moyenne des pics de résonance (FSR) des échantillons de Black Silicon et du silicium plat.

Nous trouvons que les valeurs moyennes du FSR mesuré pour les échantillons de *Black Silicon* et du silicium plat sont semblables et elles sont également en accord avec la valeur calculée théoriquement pour le silicium plat. En effet, la surface structurée des échantillons de BS entraîne le piégeage de la lumière, et donc un déplacement des pics de résonance ainsi qu'une intensité de réflexion plus faible par rapport au silicium plat. Le spectre de réflexion de ce dernier est accompagné des grands pics de résonance ayant une intensité relativement importante (cf. *Figure III-19*) dont le FSR moyen est de l'ordre de 1,83 THz ce qui correspond à un gap d'air d'une épaisseur d'environ $79 \mu\text{m}$. Nous attribuons l'apparition des grands pics de résonance dans le cas du silicium plat à un phénomène de résonance induit par une couche d'air parasite introduite entre les deux surfaces rugueuses de silicium et le substrat de verre.

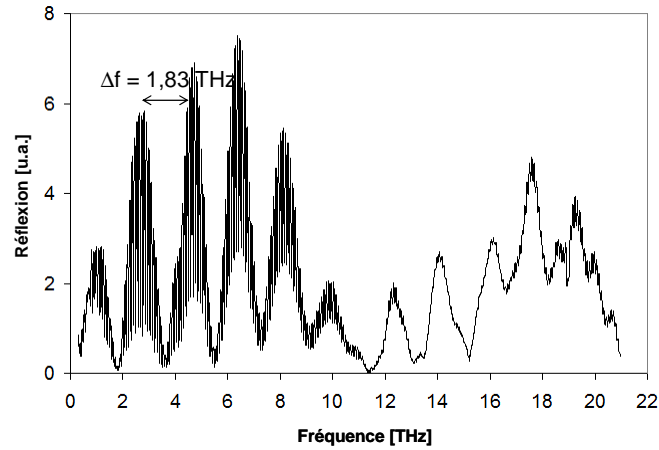


Figure III-19. Spectres de réflexion dans THz du silicium plat.

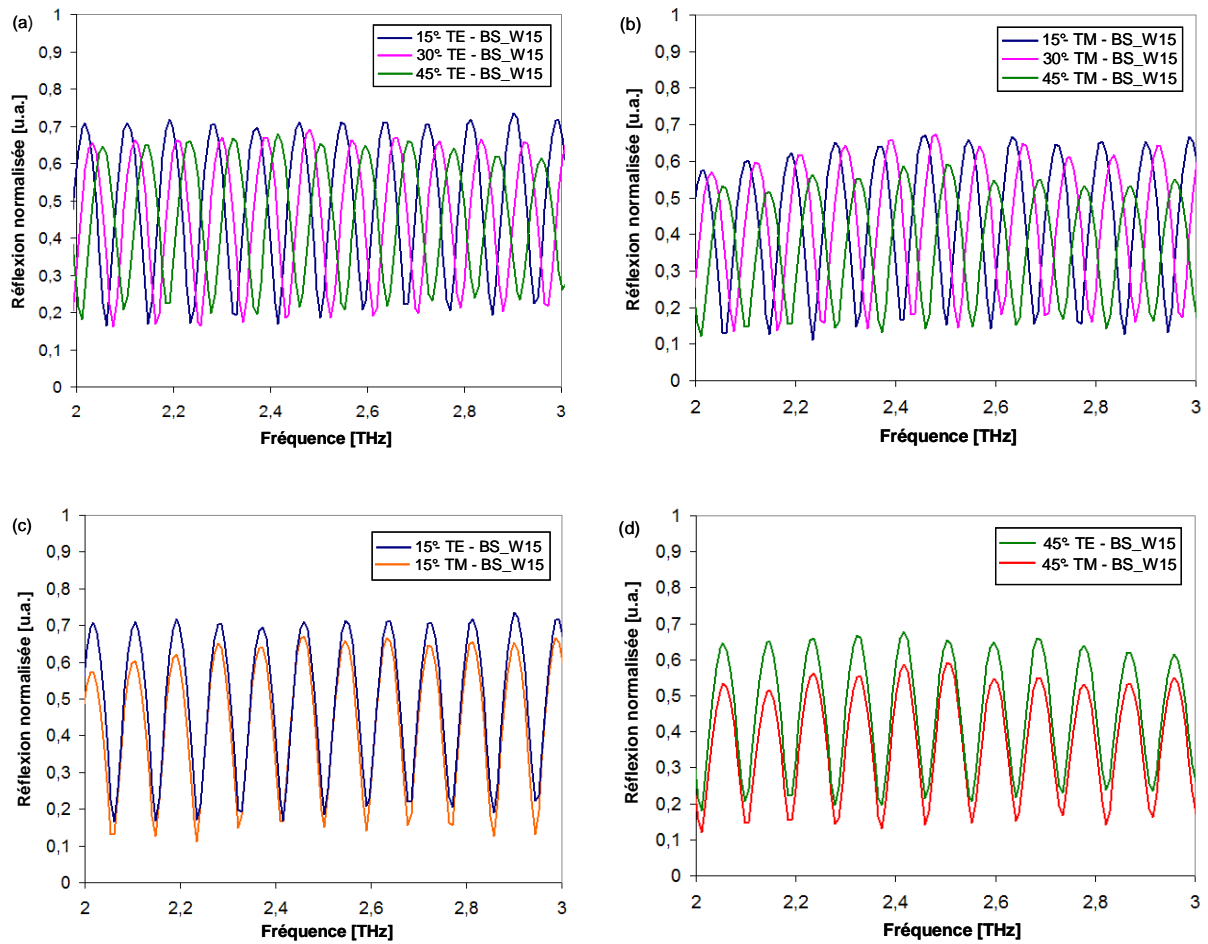


Figure III-20. Spectres de réflexion dans la gamme terahertz du Black Silicon W15 pour différentes polarisations (a) TE et (b) TM et à différents angles d'incidence : 15°, 30° et 45° ; (c) et (d) dans le but de comparer la position des pics de résonance sous la polarisation TE et TM.

Les spectres de réflexion du BS W15 mesurés à différentes polarisations (a) TE et (b) TM sous différents angles d'incidence dans la gamme de fréquence de 2 à 3 THz sont représentés dans la *Figure III-20*, avec une comparaison entre les positions des pics de résonance sous la polarisation de TE et de TM et pour des angles d'incidence de (c) 15° et (d) 45°. Nous pouvons observer que, pour chaque cas de polarisation, il y a un léger décalage vers la droite entre les positions des pics de résonance et ceci quand l'angle d'incidence augmente de 15° à 45°. Ceci résulte de l'augmentation du chemin optique de la lumière incidente dans le silicium. Alors qu'avec le changement de la polarisation, les positions des pics de résonance sont maintenues fixes pour un angle d'incidence fixe (*Figure III-20 (c), (d)*). Toutefois, la valeur moyenne de FSR calculé pour chaque spectre reste du même ordre de grandeur avec celle du silicium plat (0,08 THz). La même tendance a été démontrée pour d'autres échantillons de BS. Cela nous indique que la polarisation et l'angle d'incidence ont un effet minoritaire sur la réflexion des échantillons de BS dans la gamme de fréquence en terahertz.

III.2. Caractérisation structurale de *Black Silicon* par DRX et EDX

Dans cette partie, nous étudions la cristallinité et la composition chimique du *Black Silicon* (BS) en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et la dispersion d'énergie par rayons X (EDX), respectivement.

III.2.1. Principe

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Cette méthode nous permet de déterminer la structure et la phase des matériaux étudiés ainsi que la forme et la taille de leurs grains. Sur la *Figure III-21*, nous voyons les plans réticulaires d'indices (hkl) avec la distance d_{hkl} du matériau cristallin à étudier. Sous l'irradiation d'un faisceau monochromatique de rayons X avec un angle d'incidence (θ) sur la surface du matériau, ces plans vont agir comme des surfaces

réfléchissantes. Une interférence constructive (pic de diffraction) sera obtenue si la différence de chemin optique des rayons réfléchis par les différents plans réticulaires est un multiple entier de la longueur d'onde (λ) des rayons X. Cette condition est liée à $d_{(hkl)}$ et θ selon la loi de Bragg.

$$(Eq. III-12) \quad n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin(\theta)$$

où n : ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde des rayons X

$d_{(hkl)}$: distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié

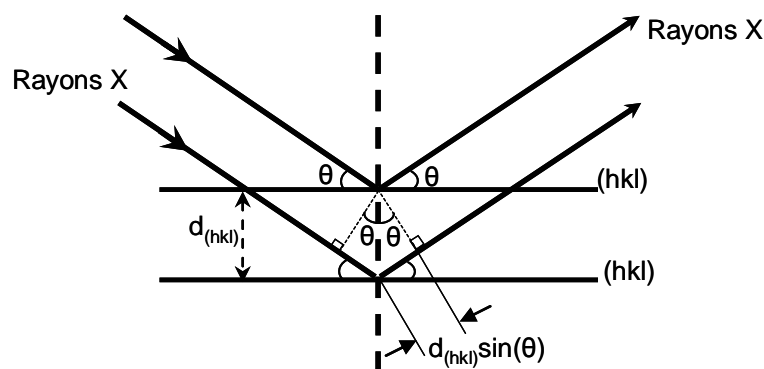


Figure III-21. Schéma du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires.

Quant à la dispersion d'énergie par rayons X, c'est une méthode pour analyser les compositions chimiques d'un échantillon. Son principe repose sur le fait que chaque élément possède une structure atomique unique, ce qui permet une émission caractéristique sous l'effet d'une excitation par des rayons X, et donc, nous observerons un ensemble unique des pics caractéristiques de l'élément à travers son spectre de rayons X.

III.2.2. Dispositifs expérimentaux

Pour étudier la diffraction des rayons X, il existe plusieurs types de montages avec différentes configurations géométriques. Nos mesures sont basées sur la méthode de Bragg-

Bretano, la plus communément utilisée. Le dispositif expérimental est représenté dans la *Figure III-22*. Il est constitué de :

- Un tube à rayons X monochromatique, un porte-échantillon et un détecteur de rayons X.
- Un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur.

Les rayons X incidents avec un angle θ sur la surface de l'échantillon étudié seront diffractés. Le détecteur de photons X va mesurer l'intensité du rayonnement X formant un angle de 2θ avec le faisceau incident. Nous obtenons donc des diffractogrammes représentant l'intensité des photons diffractés en fonction de 2θ .

La longueur d'onde des rayons X émis par une anticathode, dépend de la nature de cette dernière. Le cuivre et le cobalt sont deux types de matériaux souvent utilisés. Pour le cuivre, on utilise la raie $K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ et pour le cobalt, la raie $K_{\alpha} = 1,7909 \text{ \AA}$.

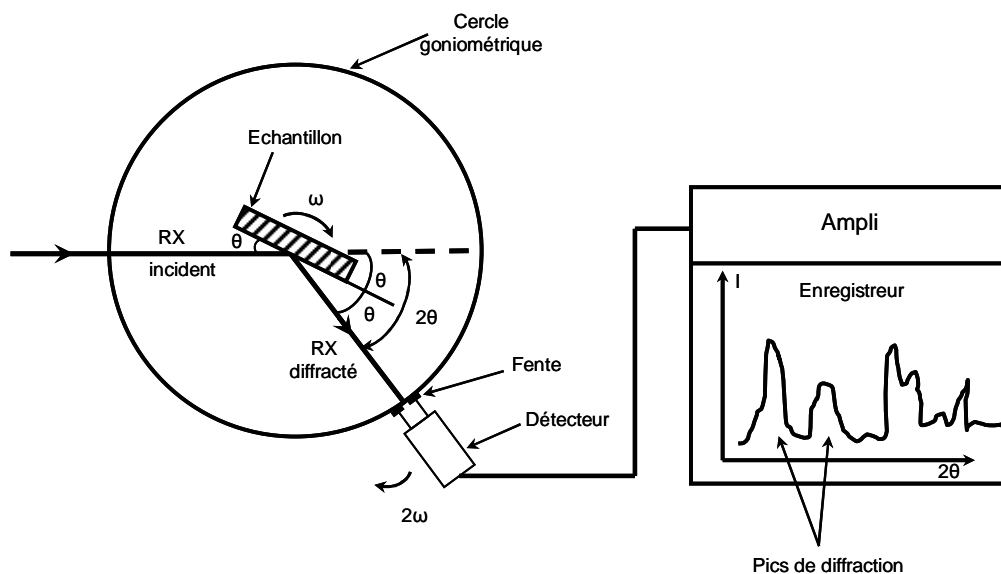


Figure III-22. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

La structure cristalline des échantillons de *Black Silicon* et du silicium plat a été étudiée par la diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre de type D8 Advance. Les rayons X sont générés par une anticathode en cuivre, ce qui nous permet de travailler avec la raie $K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$.

La composition chimique des échantillons de *Black Silicon* a été analysée par EDX à l'aide d'un microscope électronique à haute à balayage FEG–SEM (NEON 40 ZEISS).

III.2.3. Résultats et discussions

Les diffractogrammes X obtenus pour quatre échantillons de *Black Silicon* (W07, W11, W15, et W20) ainsi que le silicium plat monocristallin sont représentés dans la *Figure III-23*. Nous trouvons que ces spectres sont quasi-identiques, cela signifie la structure cristalline du substrat massif des échantillons de Black Si reste inchangée après la fabrication par DRIE cryogénique par plasma SF₆ et O₂. Sur ces diffractogrammes, seul le pic (004) est présent indiquant que notre substrat Si monocristallin est orienté [001]. Les 2 pics vers les faibles valeurs de 2θ sont les raies dues aux irradiations K β et K γ de l'anticathode.

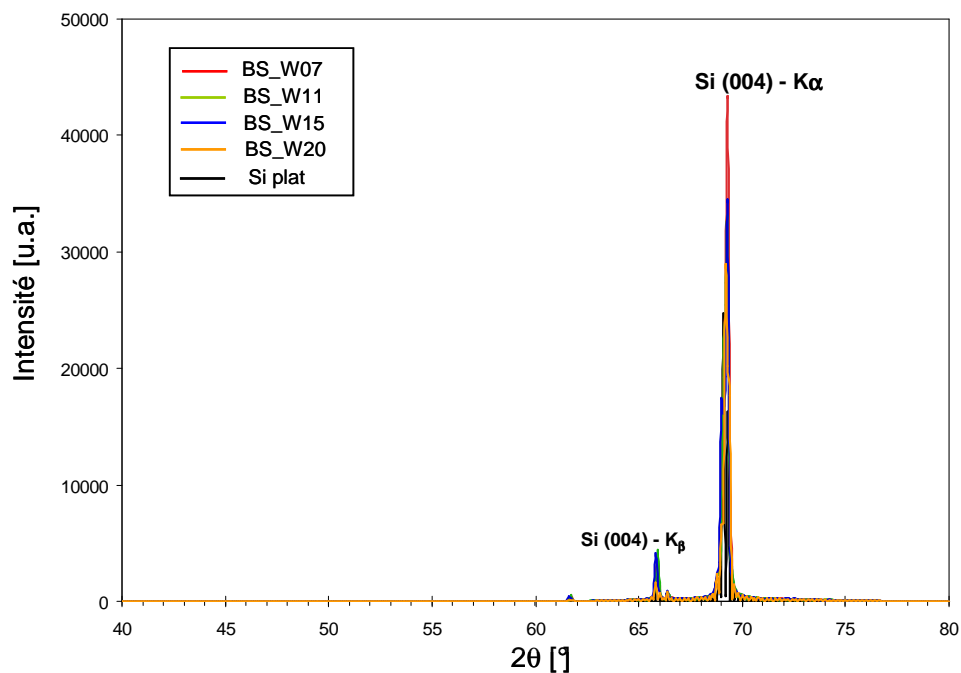


Figure III-23. Diffractogrammes X du Si plat et des échantillons de Black Silicon W07, W11, W15, et W20.

La dispersion d'énergie par rayons X nous permet d'analyser la composition chimique des échantillons de *Black Silicon* suite à la gravure du silicium par plasma de SF₆ et d'O₂. Les résultats de l'analyse par EDX pour les quatre échantillons de *Black Silicon* sont représentés dans le *Tableau III-5*.

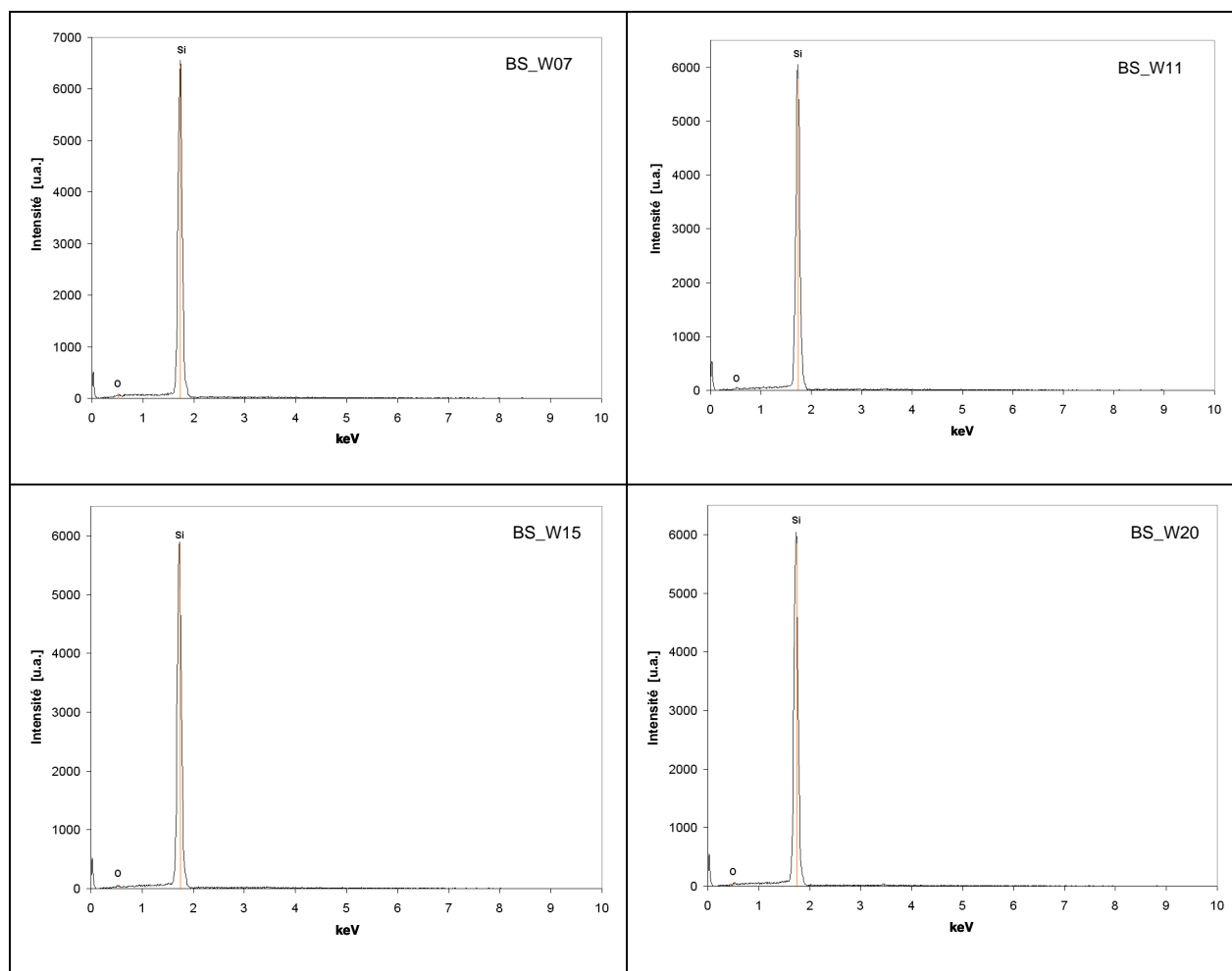


Tableau III-5. Spectres EDX des Black Silicon W07, W11, W15, et W20.

	BS-W07	BS-W11	BS-W15	BS-W20
at% O	5,59	4,81	4,67	5,81
at% Si	94,41	95,19	95,33	94,19

Tableau III-6. Composition atomique (at%) déterminée par EDX des Black Silicon W07, W11, W15, et W20.

Tous les spectres EDX des échantillons de *Black Silicon* ne montrent que deux pics : un pic de silicium très intense et un autre, celui de l'oxygène, très faible. Ceci indique qu'il n'y a que le silicium et l'oxygène venant probablement de l'oxyde de silicium formé sur la surface de l'échantillon, ce qui est cohérent avec l'observation réalisée par FTIR (*Figure III-15*). Les mesures EDX révèlent que la concentration des ions de silicium a un rôle prépondérant, puisque sa quantité atomique est d'environ 95% (cf. *Tableau III-6*). D'après ces résultats, nous pouvons déduire que le fluor et le soufre (qu'on aurait pu retrouver du fait de l'utilisation du SF₆ lors de la gravure) ne sont pas présents dans nos échantillons de BS, ce qui signifie que les liaisons de type Si-F ne se forment pas dans les échantillons de *Black Silicon* par notre procédure DRIE.

III.3. Spectroscopie Raman de *Black Silicon*

III.3.1. Principe

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive basée sur l'observation des photons diffusés inélastiquement par un matériau suite à l'interaction entre ce dernier et les photons incidents. La différence de fréquence entre les photons incidents et les photons diffusés correspond à un transfert d'énergie entre les photons incidents et le matériau. L'étude de cet échange renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule présente dans le matériau, qui est à l'origine de la diffusion.

Lorsque le matériau analysé est excité par une lumière monochromatique dont l'énergie excitatrice est de $h\nu$, les électrons constituant les liaisons du matériau sont portés à des niveaux énergétiques virtuels (cf. *Figure III-24*). Plusieurs phénomènes peuvent être observés par la suite :

- Si l'électron retombe dans le même niveau d'énergie de départ, il n'y a pas eu d'échange d'énergie. Donc, le photon diffusé est à la même énergie (même longueur d'onde) que le photon incident. Ce phénomène est très majoritaire et il s'agit de la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh.

- Si l'électron retombe dans un niveau d'énergie supérieur à celui de départ, le matériau peut absorber une fraction de l'énergie du photon incident. Alors, le photon diffusé est à une énergie plus faible que le photon incident. Il s'agit d'une diffusion inélastique appelée la diffusion Raman Stokes.

- Si l'électron retombe dans un niveau d'énergie inférieur à celui de départ, le matériau peut être initialement dans un état excité et se rééquilibre en redonnant l'énergie au photon incident. Le photon diffusé est alors à une énergie plus grande que le photon incident. C'est la diffusion inélastique et on parle de diffusion Raman Anti-Stokes.

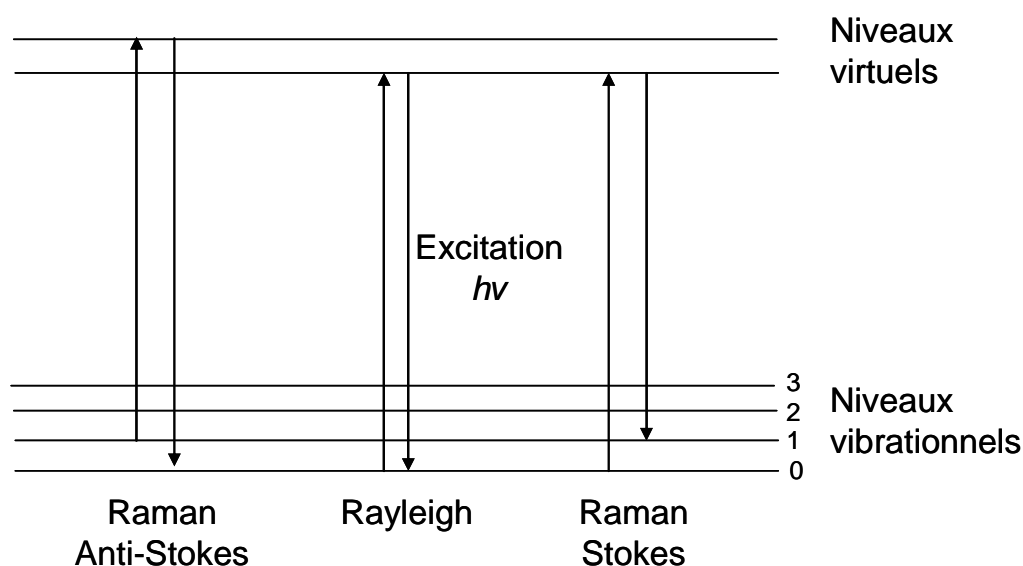


Figure III-24. Principe de la spectroscopie Raman.

Au niveau spectral, nous observons des raies symétriques de diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes par rapport à celle de Rayleigh. L'amplitude de cette dernière est plus grande que celles de Stokes et Anti-Stokes. Suivant la loi de distribution de Boltzman, la probabilité de présence des états excités est très faible, donc l'amplitude des raies Anti-Stokes est notamment encore plus faible que celle des raies Stokes.

L'analyse d'un spectre Raman nous fournit plusieurs informations sur le matériau étudié, en particulier :

- sa composition chimique à travers la position des raies ;
- sa structure cristalline à travers la largeur à mi-hauteur des pics ;

- l'état de contrainte à travers le déplacement des pics ;
- la concentration des molécules à travers l'intensité d'un pic.

La longueur d'onde utilisée pour la spectroscopie Raman n'influence pas sur le positionnement des raies Raman. Par contre, la substance étudiée peut avoir une influence sur les spectres obtenus. L'effet Raman dépend de la polarisation du rayonnement incident et de l'orientation des cristaux du matériau étudié.

III.3.2. Dispositif expérimental

Les mesures Raman ont été effectuées dans le Laboratory of Nanostructured Materials and Low-dimensional Physics à l'Université de Pékin (Peking University) en Chine. Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer les mesures en micro-Raman est montré dans la *Figure III-25*, qui est constitué de :

- Une source d'excitation monochromatique comme un laser en Argon (Ar^+) émettant à 515 nm et ayant une puissance de sortie réglable entre 20 mW et 400 mW ;
- Un microscope optique permettant la focalisation du faisceau laser sur la surface de l'échantillon étudié. La taille de la zone illuminée est de l'ordre du micromètre carré et la profondeur scannée est de l'ordre du micron ;
- Un système de miroirs et de filtres permettant d'isoler la diffusion Raman ;
- Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffusés.

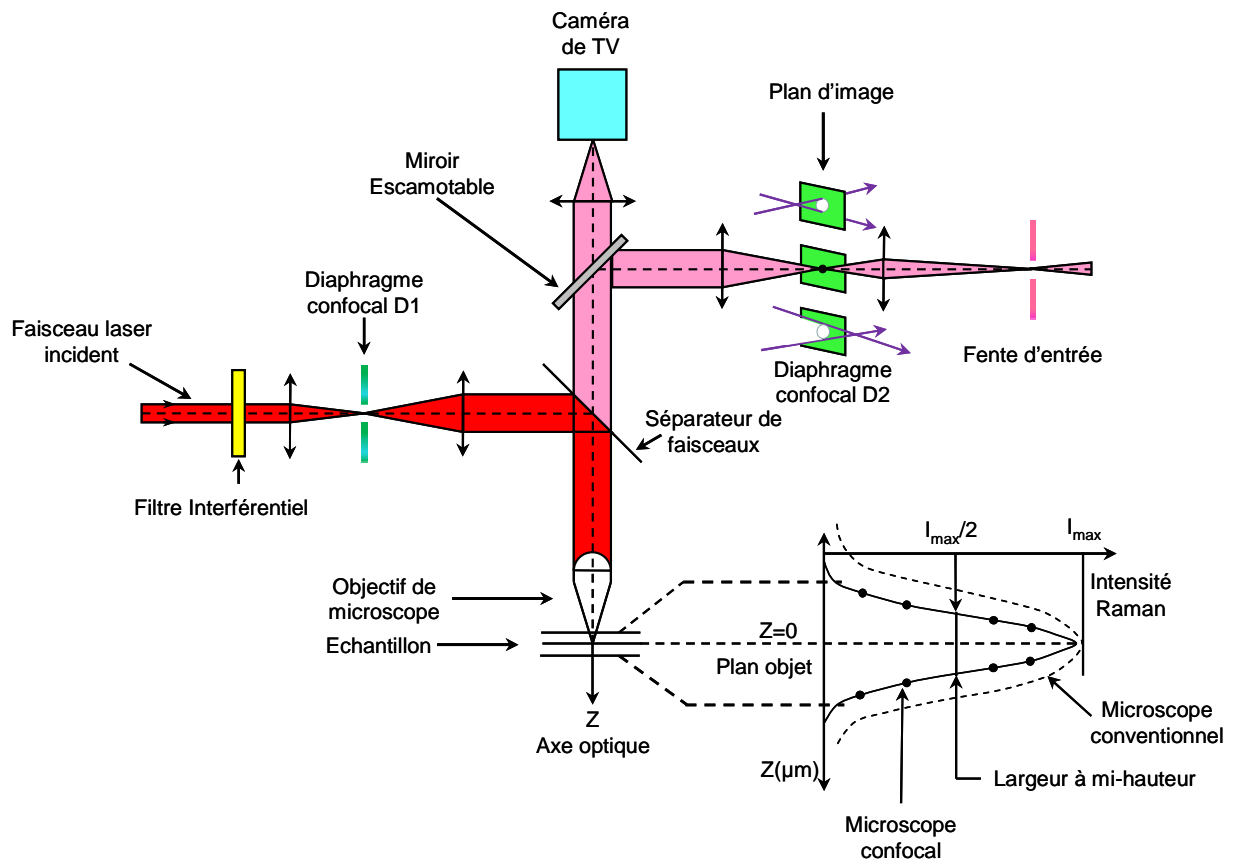


Figure III-25. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie Raman.

III.3.3. Résultats et discussions

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la diffusion Raman du silicium plat et de quatre échantillons de *Black Silicon* (W07, W11, W15, W20). Généralement, grâce aux valeurs de déplacement de la position des pics observés par spectroscopie Raman, nous pouvons obtenir les renseignements sur l'état de contrainte des matériaux étudiés. Les spectres de diffusion Raman de silicium plat monocristallin et des échantillons de BS fabriqués sur le même type de silicium sont représentés dans la *Figure III-26*.

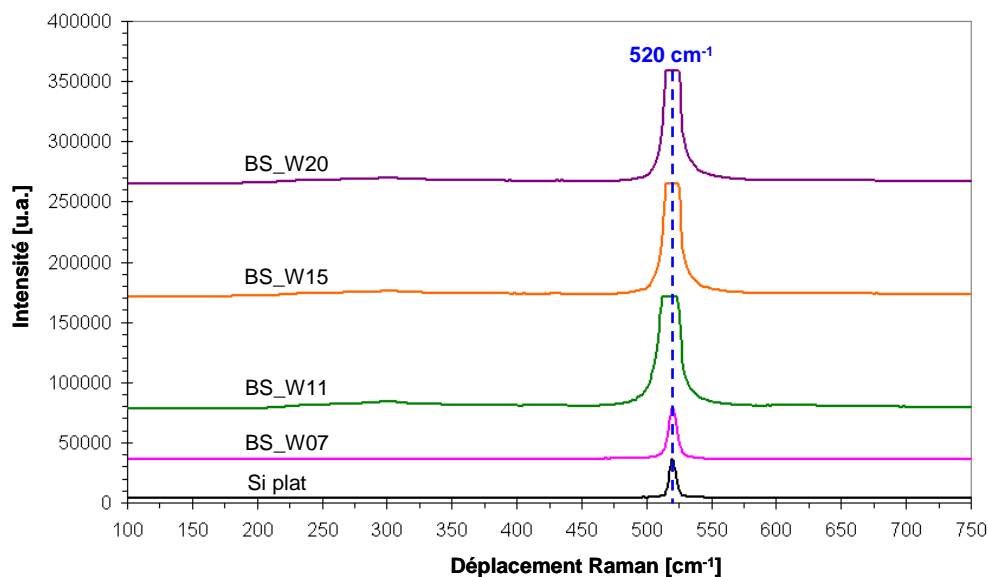


Figure III-26. Spectre Raman de Si plat et des Black Silicon W07, W11, W15, W20.

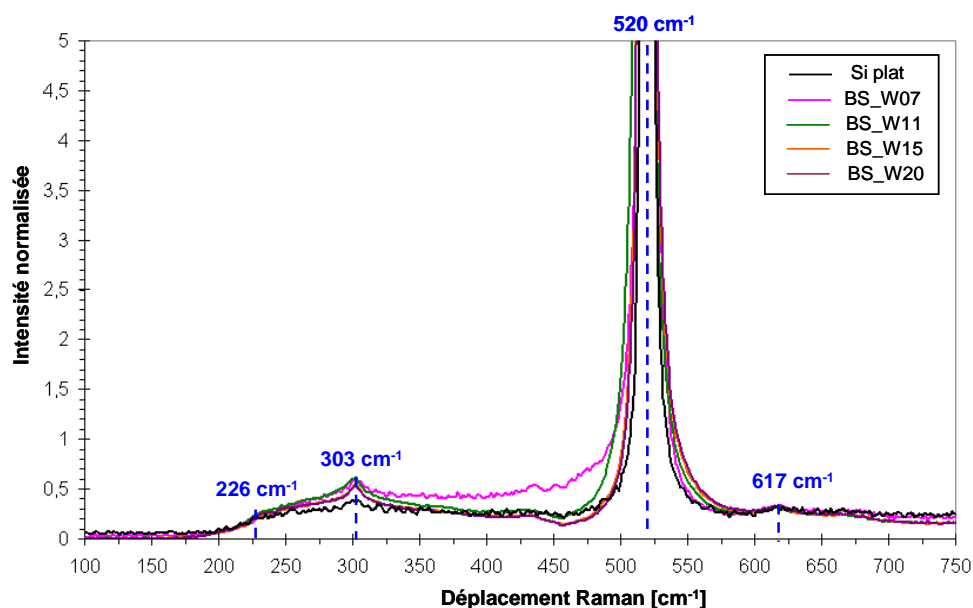


Figure III-27. Zoom de spectre Raman de Si plat et des Black Silicon W07, W11, W15, W20.

D'abord, nous observons que les spectres Raman obtenus présentent tous un pic très intense de déplacement Raman de 520 cm^{-1} . Ensuite, la normalisation des spectres (cf. Figure III-27) révèle trois autres pics de déplacement Raman à 226 cm^{-1} , 303 cm^{-1} et 617 cm^{-1} . En effet, ces quatre déplacements Raman sont tous à l'origine de vibration du silicium

monocristallin [13]. Nous observons aussi que l'intensité relative de la diffusion Raman des échantillons de BS (W11, W15 et W20) est d'environ 3 fois plus grande que celle du silicium massif tandis que celle du BS W07 est comparable avec le silicium massif. Cette augmentation est probablement due à la modification de l'efficacité d'interaction entre le faisceau laser utilisé et les motifs (W11, W15 et W20) dont le rapport d'aspect est plus grand que W07. L'amélioration de l'intensité a été démontrée dans le cas des nanofils de silicium (largeur de 50-100 nm, hauteur de 25-40 μm), comme reporté par Timoshenko et al. en 2011 [14]. En conclusion, nous notons que les déplacements Raman des échantillons de *Black Silicon* et du silicium plat sont identiques, sauf que la forme des pics et que les niveaux d'intensités relatives sont différents. Donc, nous pouvons déduire qu'il n'y a pas de contraintes résiduelles dans les *Black Silicon* fabriqués par notre procédure.

III.4. Conclusion

Les mesures de la réflexion et de la transmission des échantillons de *Black Silicon* dans une large gamme spectrale, allant du visible jusqu'à 21 terahertz, ont été effectuées grâce aux différentes techniques employées.

Les différentes structures micrométriques et sub-micrométriques de *Black Silicon* élaborées par différents procédés de gravure DRIE cryogénique présentent une réflectance variant de 1% à 3,8% dans le visible et le proche infrarouge (400 nm – 950 nm). Ceci indique une forte réduction de la réflectance des échantillons de *Black Silicon* par rapport au silicium plat. Nous constatons que la réflectance des échantillons de BS diminue quand le rapport d'aspect des motifs augmente. Dans le cas où le rapport d'aspect des échantillons reste le même, la réflectance est proportionnelle à la hauteur de la structure. Ces observations sont en accord avec la modélisation électromagnétique présentée dans le chapitre IV de ce manuscrit. Nous avons obtenu des surfaces noires de *Black Silicon*, qui se présentent comme une couche anti-reflets, dont la réflectance moyenne dans le visible est de 1%.

Quatre échantillons de *Black Silicon* de taille micrométrique et sub-micrométrique dont la structure et la périodicité moyenne sont très différents (W07, W11, W15 et W20), ont été choisis pour étudier les autres propriétés physiques. Ils présentent une réduction de réflectance d'environ 10% par rapport au silicium plat dans l'infrarouge moyen mais leur

réflectance est comparable lorsqu'on compare ces 4 échantillons entre eux. Par contre, nous avons observé une différence importante de la réflexion dans l'infrarouge lointain ($3\ \mu\text{m} - 16\ \mu\text{m}$) entre le BS W07 et les autres échantillons. Ces derniers possèdent une hauteur et/ou une périodicité de taille micrométrique tandis que les dimensions caractéristiques du BS W07 (hauteur de $550\ \text{nm}$ et périodicité de $254,7\ \text{nm}$) sont plus petites que $\lambda/10$ des longueurs d'onde incidentes. La réflexion de cet échantillon s'approche de celle du silicium plat. Donc, nous pouvons dire que la lumière ne « voit » pas la rugosité de cet échantillon. Les échantillons BS (W11, W15 et W20) s'illustrent par une réduction d'environ 25% de la réflectance en comparaison avec le silicium plat. La réflexion du BS W15 (hauteur de $3\ \mu\text{m}$, périodicité de $955\ \text{nm}$) est plus petite que celle des échantillons W11 et W20 (hauteur de $1,7\ \mu\text{m}$, périodicité de $400\ \text{nm}$). Nous supposons alors que la hauteur et/ou la périodicité de taille micrométrique sont le paramètre critique influençant le plus la réflexion du *Black Silicon* dans cette gamme de longueurs d'onde. Ces résultats sont corrélés avec ceux que nous avons obtenus au moyen de simulations électromagnétiques par HFSS.

Les mesures de la transmission dans l'infrarouge de $1,28\ \mu\text{m}$ à $25\ \mu\text{m}$ des échantillons de *Black Silicon* ont révélé que l'échantillon BS W11 présente une réduction de 25% de transmittance, à λ de $15\ \mu\text{m}$, par rapport au silicium plat, alors que 20% et 15% de réduction pour BS W20 et W15 et W07, respectivement. Ces résultats sont très probablement reliés aux structures de *Black Silicon*, qui peuvent piéger de la lumière par la réflexion multiple dans le silicium.

L'étude de la réflexion des échantillons de *Black Silicon* et du silicium plat dans le terahertz ($0,3 - 21\ \text{THz}$), équivalent à une gamme de longueur d'onde de $14 - 1000\ \mu\text{m}$, a indiqué l'apparition des pics parasites de résonance de Fabry-Pérot sur les spectres de réflectance. Les valeurs moyennes de la différence entre deux pics résonants des échantillons de *Black Silicon* et du silicium plat sont presque semblables et elles sont en bon accord avec celle de l'étude théorique. Un déplacement des pics de résonance ainsi qu'une réflexion plus petite des surfaces structurées de *Black Silicon* par rapport au silicium plat ont été observés. Pour les deux cas de polarisations TE et TM, nous notons un léger décalage des pics de résonance vers la droite quand l'angle d'incidence varie de 15° à 45° , ce qui résulte de l'augmentation du chemin optique de la lumière incidente dans le silicium, tandis qu'à un angle incident fixé, les positions des pics résonants sont maintenus fixés quand la polarisation varie de TE en TM.

Les diffractogrammes X des échantillons de *Black Silicon* ont montré que la structure monocristalline du silicium massif n'a pas été changée durant l'élaboration de *Black Silicon* par la gravure DRIE cryogénique en utilisant les plasmas de SF₆ et d'O₂. La technique d'analyse élémentaire EDX nous a permis d'estimer le taux des compositions chimiques des *Black Silicon* : ~ 95% de Si et ~ 5% de O. Ce résultat est en adéquation avec l'observation des liaisons de Si-O-Si sur le spectre FTIR. Il en déduit ainsi qu'aucun atome de fluor ou de soufre n'a été détecté dans les échantillons de *Black Silicon* bien que leur élaboration avait nécessité l'utilisation de SF₆.

Les mesures de diffusion Raman réalisées sur les échantillons de *Black Silicon* ont montré que les contraintes résiduelles sont quasi-nulles dans nos échantillons de BS, et que l'intensité de la diffusion Raman peut être améliorée par la surface texturés de *Black Silicon*, probablement grâce à une amélioration de l'absorption de la lumière laser par l'échantillon.

III.5. Bibliographie du chapitre III

- [1] S. H. Zaidi et al. "Characterization of Random Reactive Ion Etched-Textured Silicon Solar Cell", *IEEE Transactions on Electron Devices* **48** (6), pp.1200-1206, 2001.
- [2] J. Yoo et al. "Black surface structure for crystalline silicon solar cell" *Materials Science and Engineering B* **159-160** (C), pp. 333-337, 2009.
- [3] C. Fischer et al. "Fabrication of high-aspect ratio silicon nanopillars and nanocones using deep reactive ion etching", *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronic and Nanometer Structures*, **27**(6), pp. 2732-2736, 2009.
- [4] T.-L. Gao et al. "Fabrication of Superhydrophobic Wide-band "Black Silicon" by Deep Reactive Ion Etching", *NEMS 2011 - 6th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, art. no. 6017331, pp. 209-212, 2011.
- [5] R. Younkin, J. E. Carey, and E. Mazur, "Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses", *Journal of Applied Physics* **93** (5), pp. 2626-2629, 2003.
- [6] Yuan Li et al. "Infrared light absorption and emissivity of silicon microstructured by femtosecond laser in SF₆", *Advanced Materials Research* **287-290**, pp 364-368, 2011.
- [7] S.J. Orfanidis, "Electromagnetic Waves and Antennas", Rutgers University, Piscataway, NJ, 2004. <http://www.ece.rutgers.edu/~orfanidi/ewa/>
- [8] S. Mostarshedi, E. Richalot, and O. Picon, "Semi-infinite reflection model of a multilayered dielectric through equivalent permittivity calculation", *Microwave and Optical Technology Letters* **51** (2), pp. 290-294, 2009.
- [9] S. Koshimizu, "Measurement of Surface Roughness and Thickness of Silicon Wafers using an Infrared Laser", *Key Engineering Materials* **291-292**, pp. 377-380, 2005.
- [10] http://www.tydexoptics.com/materials1/for_transmission_optics/silicon/
- [11] S Kalem et al. "Black silicon with high density and high aspect ratio nanowhiskers", *Nanotechnology* **22** (23), art. no.235307, 2011.

[12] Yuki Hato, Sadao Adachi, “Fabrication and optical characterization of Si nanowires formed by catalytic chemical etching in $\text{Ag}_2\text{O}/\text{HF}$ solution”, *Applied Surface Science* **258** (15), pp. 5689-5697, 2012.

[13] K. Laurent, « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d’oxydes métalliques ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique », Thèse doctorat, 2008.

[14] V.Yu. Timoshenko et al. “Photoluminescence and Raman Scattering in Arrays of Silicon Nanowires”, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **6** (4), pp. 519-524, 2011.

Chapitre IV. Simulation et modélisation par HFSS de la réflexion du *Black Silicon*

Dans ce chapitre, nous allons d'abord étudier par simulation, l'influence de la micro/nanostructuration tridimensionnelle de la surface du *Black Silicon* (BS), sur sa réflectance dans le visible et l'infrarouge. Pour cela, nous considérerons une couche de silicium présentant, en surface, des cônes de taille micro et sub-micrométrique dont nous ferons varier la hauteur, le diamètre et la périodicité, et effectuerons des modélisations par le logiciel HFSS de cette structure illuminée par une onde électromagnétique plane. L'influence de l'angle d'incidence de la source lumineuse sur la surface texturée du silicium sera aussi prise en compte. A terme, nous souhaitons utiliser le silicium texturé, au sein duquel la lumière est piégée, ce qui permet une réduction de la réflexion, dans un dispositif de conversion photo-thermo-électrique, qui sera présenté dans le chapitre suivant.

IV.1. Modélisation du silicium microstructuré par la méthode des éléments finis

Dans ce paragraphe, la simulation de la réflexion des microstructures de silicium sous l'effet des ondes électromagnétiques (EM) est réalisée au moyen du logiciel HFSS, basé sur la méthode des éléments finis (FEM – Finite Element Method). Le *Black Silicon* peut être fabriqué sous différentes textures qu'on peut rapprocher de formes géométriques simples comme des colonnes [1], des pyramides [2] ou des pointes [3]. Il est toutefois montré que la structure en pointes présente une meilleure absorption [4]. C'est donc sur cette géométrie que nous avons orienté notre travail, que ce soit au niveau de la simulation ou de la fabrication par gravure DRIE (Deep Reactive Ion Etching) cryogénique effectuée dans les salles blanches d'ESIEE-Paris.

IV.1.1. Domaine simulé

La méthode des éléments finis fréquentielle, sur laquelle se base le logiciel HFSS, présente l'avantage de permettre une description très précise de la géométrie étudiée. Le choix s'est porté sur cette méthode d'analyse en raison des fortes aspérités présentées par la surface du silicium, avec en particulier des pics de base et de hauteur de dimensions proches de la longueur d'onde et présentant des discontinuités abruptes, ce qui rend l'utilisation de méthodes asymptotiques, numériquement moins coûteuses, inappropriée.

La méthode des éléments finis, qui consiste en la résolution des équations de Maxwell sur le volume maillé, présente des limitations importantes en termes de dimensions du volume étudié. Nous avons alors cherché à réduire le volume simulé. La solution trouvée a consisté à considérer la structure comme périodique ; comme nous le verrons, cette hypothèse permet de restreindre très fortement le volume étudié et donc de faciliter nos travaux de simulations en les rendant plus rapides.

Bien que les surfaces texturées par DRIE cryogénique ne soient pas parfaitement périodiques, on peut les considérer comme telles en première approximation en raison de la similarité entre les pics (*cf. Figure IV-1*). La structure simulée consiste donc en une couche de silicium surmontée par des cônes de silicium identiques et placés périodiquement selon deux axes x et y . La structure conique est définie par sa hauteur (h), son diamètre (d) et sa périodicité (p), comme présenté sur la *Figure IV-2*. La structure est éclairée par une onde plane incidente monochromatique sous une incidence normale ou oblique, avec des longueurs d'onde dans le visible et proche infrarouge.

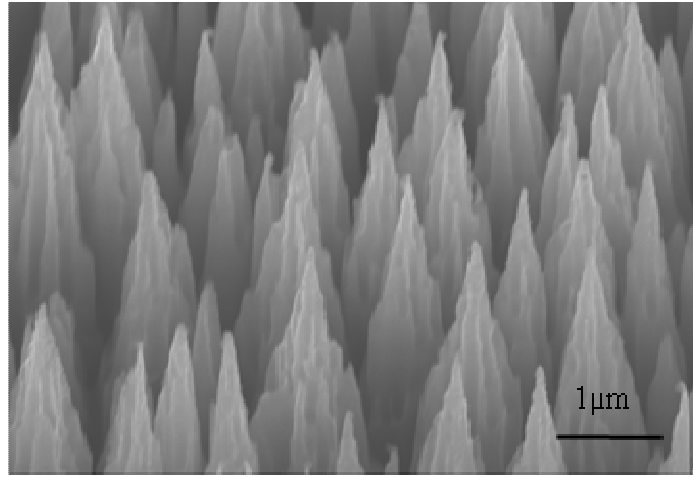


Figure IV-1. Image MEB du Black Silicon typique fabriqué par DRIE cryogénique.

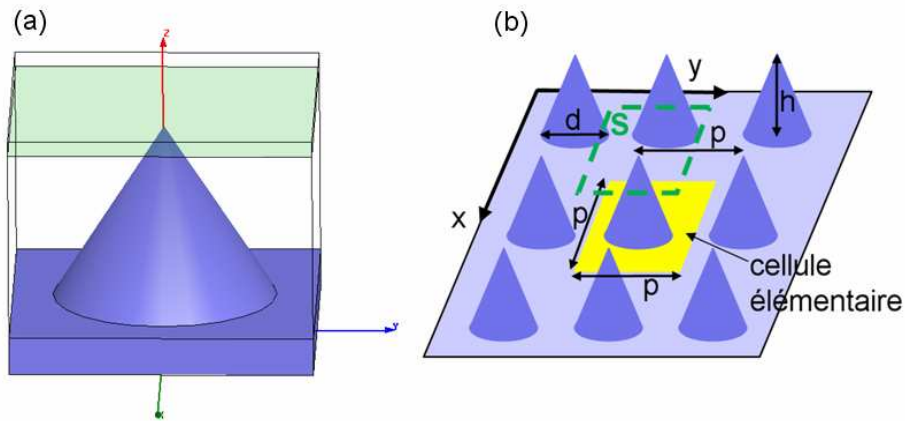


Figure IV-2. (a) Schéma de la cellule élémentaire simulée par HFSS™ (b) Schéma de la surface 3D simulée.

D'après le théorème de Floquet [5], la périodicité de la structure et du champ d'excitation induit une pseudo-périodicité du champ, qui suit alors les relations, pour une variation temporelle en $e^{j\omega t}$:

$$(Eq. IV-1) \quad f(x+d, y, z) = e^{-jk_x d} f(x, y, z)$$

$$(Eq. IV-2) \quad f(x, y+d, z) = e^{-jk_y d} f(x, y, z)$$

où k_x et k_y sont les composantes suivant x et y du vecteur d'onde du champ incident.

Ceci nous permet de réduire le volume étudié à celui d'une seule cellule élémentaire [6] (cf. Figure IV-2a), en imposant le respect des conditions (1) et (2). Ceci se traduit par

l'application de conditions pseudo-périodiques aux frontières du volume étudié (cf. *Figure IV-3*). Ainsi, la relation (IV-1) s'applique entre les champs sur les surfaces S_a et S_b , alors que la relation (IV-2) s'applique entre les champs sur S_g et S_d . Concernant les deux surfaces restantes, S_{sup} et S_{inf} , des conditions dites « d'absorption » sont imposées, de façon à ce qu'aucune réflexion ne se produise sur ces surfaces. La condition sur S_{sup} représente l'espace libre, tandis que celle sur S_{inf} indique une couche de silicium d'épaisseur infinie. Si l'infinité de cette couche n'est pas physique, cette approximation est nécessaire car la prise en compte de l'épaisseur réelle du silicium rendrait la simulation de la couche complète impossible, et elle est valable en raison de l'absorption complète du champ sur cette épaisseur.

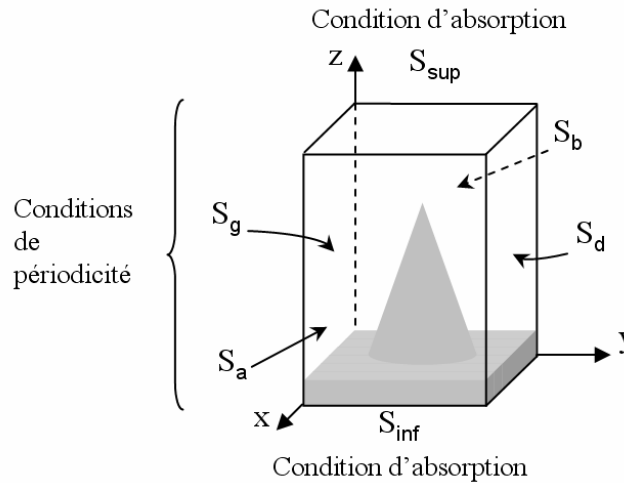


Figure IV-3. Volume simulé sous HFSSTM et conditions aux limites.

IV.1.2. Réflectance

La grandeur simulée et mesurée au regard de laquelle nous allons comparer les différents échantillons de silicium noir est la réflectance, soit le rapport entre la puissance de l'onde réfléchie et celle de l'onde incidente.

Dans la simulation, les puissances des ondes incidente et réfléchie sont calculées sur la surface S (en vert sur la *Figure IV-2a*) de dimensions identiques à celles de la base de la cellule simulée. Cette surface se situe au-dessus des cônes ; elle est parallèle à la base de la cellule.

À partir du résultat de simulation, c'est-à-dire à partir des champs électriques et magnétiques déterminés par HFSS, nous avons ainsi créé une fonction pour calculer les puissances incidente et réfléchie traversant cette surface. Dans un milieu isotrope, le vecteur Poynting (\vec{P}) indique la direction de propagation d'une onde électromagnétique et l'intensité de ce vecteur est la puissance de cette onde. En notant (\vec{E}) et (\vec{H}) le champ électrique et le champ magnétique, le vecteur Poynting est défini comme :

$$(Eq. IV-3) \quad \vec{P} = \vec{E} \wedge \vec{H}$$

La puissance électromagnétique traversant une surface S est donnée par le flux du vecteur de Poynting (\vec{P}) à travers cette surface.

$$(Eq. IV-4) \quad \text{Puissance} = \int \text{Re}(\vec{P}) d\vec{S}$$

Cette puissance est calculée en considérant d'une part le champ incident, et d'autre part le champ réfléchi. L'objet est excité par une onde plane ; la puissance incidente est calculée à partir de ce champ incident analytiquement connu. Le champ réfléchi est quant à lui obtenu en soustrayant au champ total, déterminé par le logiciel, le champ incident, analytiquement connu.

La réflectance (R), définie comme le rapport entre la puissance du champ réfléchi et celle du champ incident, peut ainsi être ainsi calculée.

$$(Eq. IV-5) \quad R = \frac{\text{Puissance}(E_{\text{réfléchi}})}{\text{Puissance}(E_{\text{incidente}})}$$

IV.2. Influence des paramètres géométriques du modèle conique

La géométrie simplifiée que nous venons de présenter (structure périodique constituée de cônes) va permettre une étude paramétrique sur les géométries de la surface, afin de faire ressortir des tendances sur l'influence de ces différents paramètres et d'ouvrir la voie à une

optimisation de l'absorption¹ de la lumière par le silicium structuré en surface. Les paramètres étudiés seront la hauteur et la largeur des cônes, ainsi que la périodicité de la structure. Après avoir considéré une illumination sous incidence normale, nous regarderons l'influence de l'angle d'incidence de l'onde. La polarisation du mode *TE* sera considérée : le champ *E* incident est parallèle à la surface du silicium.

La gamme des fréquences de travail est de 250 THz à 750 THz, équivalent à une longueur d'onde de 430 nm à 1000 nm, respectivement

IV.2.1. Rôle de la hauteur des cônes

Pour évaluer l'influence de la hauteur du cône sur la réflexion du *Black Silicon*, nous avons simulé une structure avec des cônes identiques et dont la hauteur est variable. La périodicité et la largeur des cônes sont de 1,5 μm alors que la hauteur varie de 3,5 à 5 μm . Cette structure est éclairée par une onde plane électromagnétique en incidence normale dont la longueur d'onde varie de 430 nm à 1000 nm. Les résultats montrés dans la *Figure IV-4* montrent que la réflectance dans le visible diminue de façon uniforme avec l'augmentation de la hauteur du cône. Si l'on compare les courbes obtenues à différentes longueurs d'onde tout en augmentant la hauteur du cône de cette structure (*cf. Figure IV-5*), on observe que malgré la modeste dépendance de la réflectance de la hauteur dans la limite de l'infrarouge (1000 nm), elle est significative aux longueurs d'onde plus faibles (430 nm - 600 nm). Ainsi, la réflectance à une longueur d'onde de 1000 nm diminue de 0,14% à 0,02% lorsque la hauteur des cônes augmente de 3,5 μm à 5 μm , alors que la diminution est de 4,12% à 1,40% à la longueur d'onde de 430 nm. On notera toutefois que la réflectance est très faible vers l'infrarouge alors qu'elle est plus importante pour les longueurs d'ondes plus réduites.

¹ Plus précisément, nos simulations électromagnétiques permettent de déterminer la fraction de la lumière *non réfléchi*e par la surface de *Black Silicon*. En toute rigueur, cette fraction peut être *absorbée* en partie et *transmise* en partie. Cette question de l'absorption de la lumière dépend en réalité des propriétés du matériau sous-jacent à la surface texturée et de la gamme de longueur d'onde considérée. Dans le cas du silicium, nous savons que la quasi-totalité de la lumière sera absorbée dans toute la gamme du visible, et jusqu'à une longueur d'onde de 1 μm . Par contre, ce n'est pas le cas pour la gamme spectrale infra-rouge. Ces différences ont été illustrées expérimentalement dans le chapitre III, à travers des mesures de spectres de transmittance.

La diminution de la réflectance lorsque la hauteur des cônes augmente peut s'interpréter de différentes manières. On peut tout d'abord raisonner en représentant le champ incident sous forme de rayons, dans une approximation à hautes fréquences. En incidence normale, une augmentation de la hauteur des cônes induit une augmentation de l'angle d'incidence sur la surface des cônes, et ainsi une diminution du coefficient de réflexion sur ces surfaces [7]. Cette augmentation résulte par ailleurs en une augmentation du nombre de réflexions multiples entre les cônes, ce qui conduit également à une réduction de la réflexion. Une autre façon d'interpréter ce phénomène consiste à considérer que l'onde plane incidente rencontre un milieu dont la permittivité équivalente varie continûment [8]. Pour une période fixée, si la hauteur des cônes augmente, alors la variation de permittivité est plus douce et la réflexion plus faible.

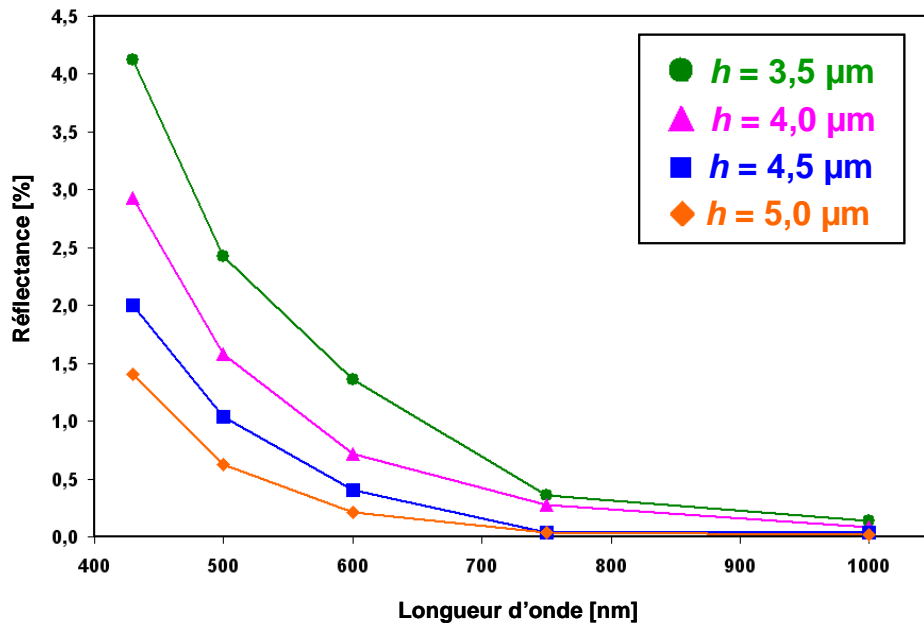


Figure IV-4. Réflectance simulée des structures coniques ($p = 1,5 \mu\text{m}$, $d = 1,5 \mu\text{m}$) pour différentes hauteurs (h).

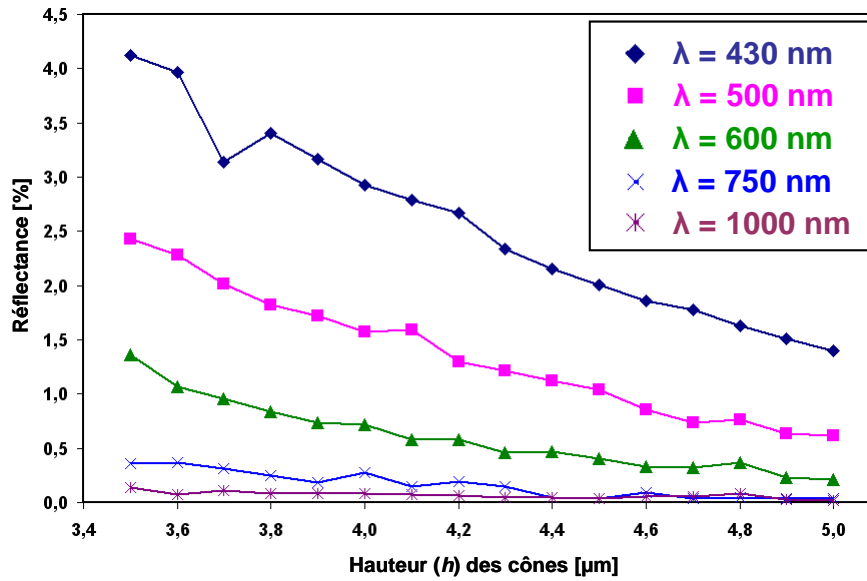


Figure IV-5. Réflectance des structures coniques ($p = 1,5 \mu\text{m}$, $d = 1,5 \mu\text{m}$) en fonction de la hauteur (h) à différentes longueurs d'onde.

IV.2.2. Rôle du diamètre des cônes

L'impact du diamètre des cônes sur la réflexion est étudié en simulant des cônes de taille micrométrique, de périodicité ($p = 1,5 \mu\text{m}$) et de hauteur ($h = 3,5 \mu\text{m}$) constantes. Le diamètre varie de 1 à 2 μm . Dans ce cas, une incidence normale est considérée. La réflectance simulée de ces structures est montrée sur la Figure IV-6. À périodicité constante, et pour un diamètre inférieur à la périodicité, la réflectance de la structure diminue quand le diamètre du cône augmente. La pente de la courbe décroît à partir du point où les bases de la structure sont en contact. La diminution très importante de la réflectance avant ce point est certainement due à la réduction importante de la surface plane entre les cônes. Puis les bases des cônes commencent à se chevaucher. Avant que la surface plane disparaisse complètement, la réflectance commence à augmenter légèrement, ce qui peut être expliquée par la réduction du rapport d'aspect (hauteur/rayon) des cônes. Nous observons que la réflectance la plus petite est obtenue lorsque le diamètre du cône est environ 30% plus grand que la période de la structure.

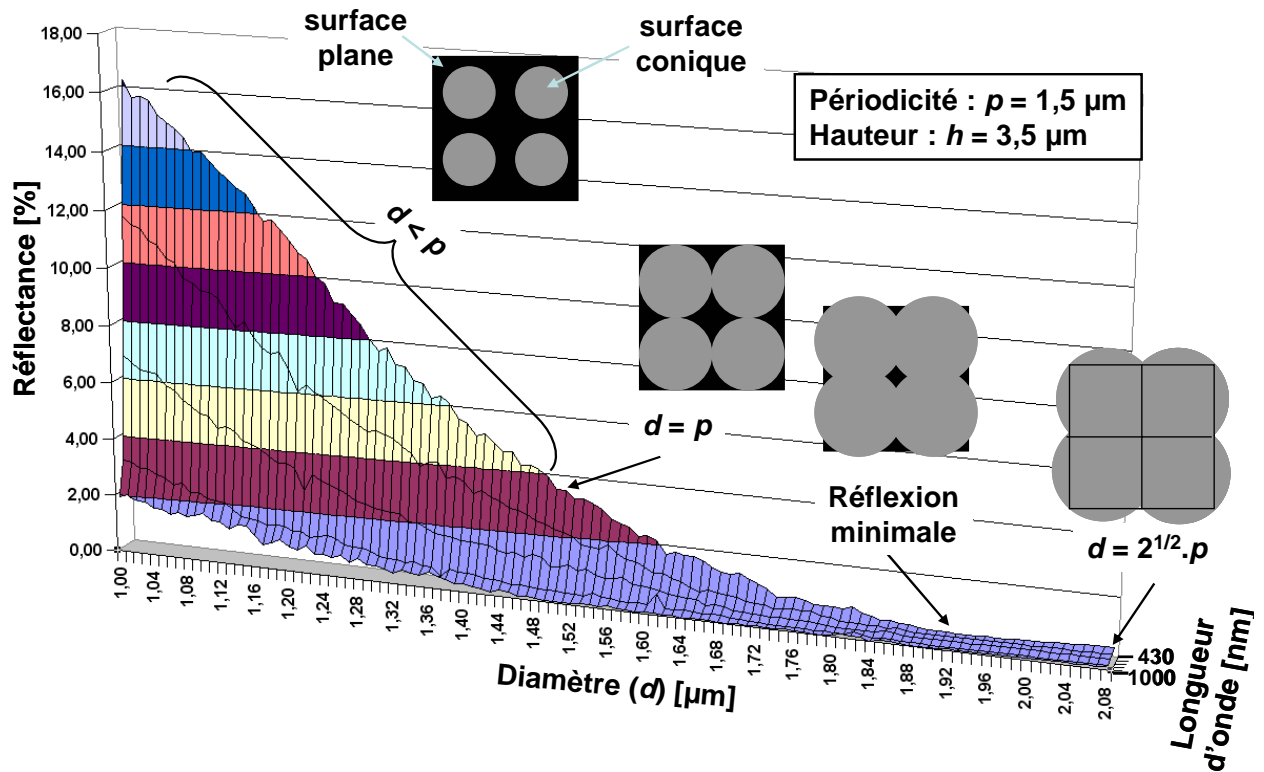


Figure IV-6. Influence du diamètre des cônes sur la réflectance de la structure.

IV.2.3. Rôle de la périodicité des cônes

Nous avons vu qu'une structuration faite de cônes dont le rapport d'aspect est élevé et dont le diamètre est de 30% plus grand que la périodicité est souhaité pour réduire efficacement la réflexion du silicium plat. Maintenant, nous étudions le rôle de la périodicité en simulant la réflectance d'une structure constituée de cônes dont le rapport d'aspect est constant de 2,84 et se répétant avec une périodicité variant de 240 nm à 1000 nm, et ceci en gardant la relation entre le diamètre et la périodicité des cônes toujours optimale ($d/p = 1,3$). Les structures sont éclairées dans le visible et le proche infrarouge sous incidence normale. La réflectance des structures micrométriques et sub-micrométriques en fonction de la longueur d'onde à différentes périodicités est présentée dans la Figure IV-7. Globalement, la réflectance de la structure sur l'ensemble du spectre (400 nm – 1000 nm) diminue quand la périodicité augmente. On observe toutefois des variations importantes de la réflectance avec la longueur d'onde. Alors que l'évolution de réflectance avec la longueur d'onde est

monotone dans le cas où la période est plus grande que la longueur d'onde ($p = 1000$ nm), on observe des variations d'autant plus abruptes que la période est petite.

Cette forte variabilité de la réflexion avec la longueur d'onde est liée à la périodicité de la structure. Cette forte sensibilité de la réponse à la fréquence, dans le cas d'une structure périodique, est connue et exploitée dans les Surfaces Sélectives en Fréquence (FSS : *Frequency Selective Surface*) [9] et dans les matériaux à Bande Interdite Electromagnétique ou Photonique (BPG : *Photonic Bandgap material*) [10]. Les FSS sont des réseaux périodiques présentant des propriétés de sélectivité fréquentielle et angulaire. Ils sont utilisés comme polariseurs et filtres microondes ou optiques. Leur fonctionnement repose sur la résonance des motifs élémentaires, de sorte que les longueurs d'onde correspondant aux variations abruptes de la réflexion changent avec la géométrie de ce motif ; ces phénomènes se produisent pour des longueurs d'onde proches de la période. Les matériaux à Bande Interdite Photonique se distinguent des FSS par une structure volumique. En l'absence de motifs résonnants, des bandes fréquentielles de forte réflexion ou de forte transmission apparaissent à des longueurs d'ondes supérieures à la périodicité de la structure.

Notre structure périodique ne comportant pas de motifs métalliques résonnants, nous pouvons donc nous attendre à voir apparaître des passages abrupts entre une réflectance minimale et une réflectance maximale à des longueurs d'onde supérieures à la périodicité géométrique. C'est en effet ce qui est observé, en particulier pour la structure de périodicité la plus faible ($p = 240$ nm) : un minimum de réflectance est obtenu pour une longueur d'onde égale à deux périodes ($\lambda = 500$ nm) et 3,6 périodes ($\lambda = 860$ nm), et un maximum de réflectance se produit à une longueur d'onde de 2,5 périodes. Ceci explique également pourquoi cette forte variabilité n'est pas observée avec la structure de plus grande périodicité, les longueurs d'onde étant sur cette bande inférieures à la périodicité géométrique.

Rappelons toutefois que le recours à une structure périodique a été choisi pour faciliter le travail de simulation. C'est donc une hypothèse simplificatrice du cas réel. Même si le *Black Silicon* présente une quasi-périodicité, les structures ne sont pas ordonnées ; par conséquent, en principe, elles ne sont pas susceptibles de présenter des résonances telles que celles d'un matériau à bande interdite photonique.

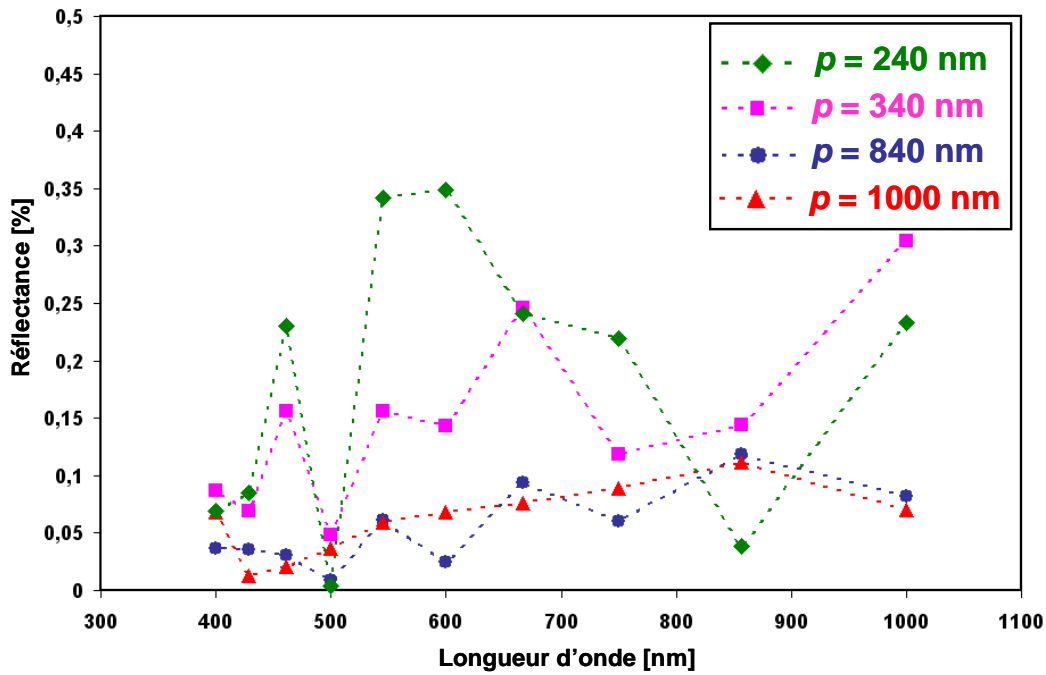


Figure IV-7. Influence de la périodicité des cônes sur la réflectance de la structure dans le cas du rapport d'aspect du cône (h/d) égal à 2,84 et un diamètre optimal ($d/p = 1,3$).

Dans ce qui précède, nous venons d'observer que la structure présentant la réflectance la plus faible change avec la fréquence, de sorte qu'une comparaison entre échantillons est difficile. Nous allons donc nous intéresser à leurs performances relatives dans une des principales applications visées.

Nous cherchons en particulier, comme volet applicatif de ce travail, à récupérer l'énergie solaire, application pour laquelle une faible réflectance de la surface est recherchée. Or, l'énergie du spectre solaire varie avec la longueur d'onde [11] (cf. Figure IV-8). Nous étudierons donc, comme indicateur de performance, la réflectance moyenne de la structure en tenant compte des propriétés du spectre solaire. La réflectance moyenne est calculée comme :

$$(Eq. IV-6) \quad R_{moyenne} (\%) = \frac{\int R(\lambda) \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda}$$

où $R(\lambda)$ est la réflectance de la structure (exprimée en pourcentage) et $I(\lambda)$ est l'énergie solaire à la longueur d'onde λ .

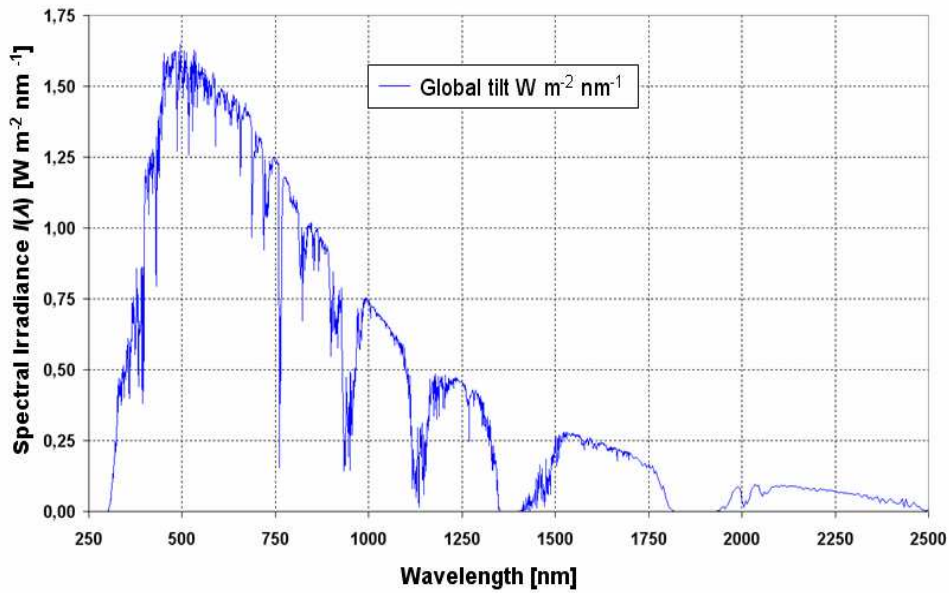


Figure IV-8. Énergie solaire en fonction de longueur d'onde [11].

Nous reprenons alors les structures périodiques étudiées précédemment (Figure IV-7) : le rapport entre la hauteur et le diamètre des cônes reste à la valeur de 2,84, le rapport entre le diamètre et la périodicité à 1,3, et celui entre la hauteur et la périodicité des cônes est donc de 3,68. Les dimensions des cônes et les réflectances moyennes des structures sont présentées dans le Tableau IV-1 et sur la Figure IV-9.

Périodicité (p) [nm]	240	340	440	540	640	740	840	1000
Diamètre (d) [nm] ($d/p = 1,3$)	312	442	572	702	832	962	1092	1300
Hauteur (h) [nm] ($h/p = 3,68$)	885	1254	1622	1991	2360	2729	3097	3687
$R_{moyenne}$ [%]	0,189	0,142	0,102	0,061	0,068	0,095	0,051	0,059

Tableau IV-1. Dimensions et réflectances moyennes des cônes à différente périodicité pour $d/p = 1,3$ et $h/p = 3,68$.

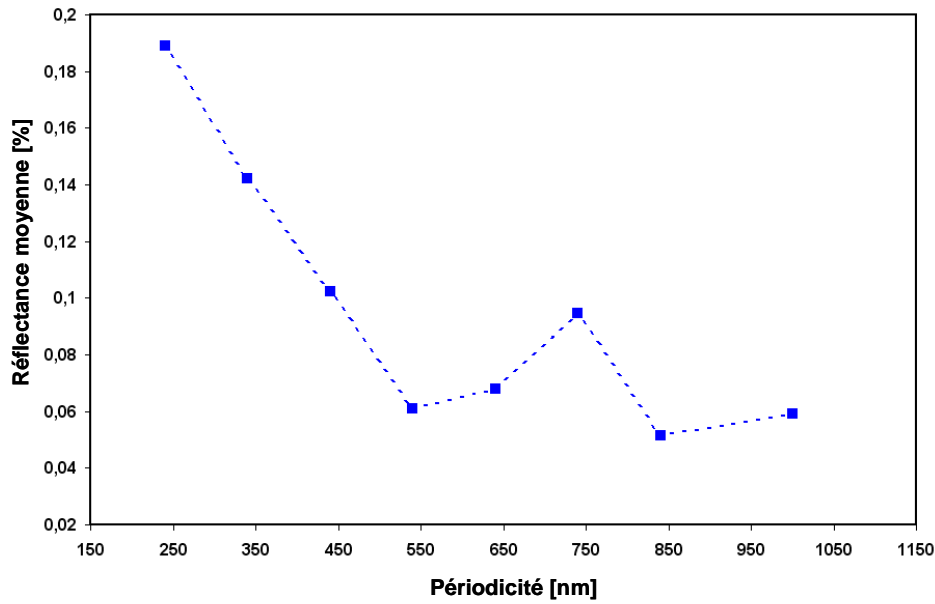


Figure IV-9. Influence de la périodicité sur la réflectance moyenne.

Nous pouvons observer que la réflectance de la structure est la plus grande pour la périodicité de 240 nm, ce qui peut être attribué à la hauteur plus faible des cônes à cette période par rapport aux autres cas étudiés. La réflectance moyenne de la structure décroît de façon importante quand la périodicité varie de 240 nm à 540 nm, ce qui s'explique par le confinement de la lumière dans la structure quand les hauteurs des cônes deviennent plus importantes. Quand la période augmente de 540 nm à 1000 nm, la réflectance varie plus légèrement. Donc, dans le cas où le rapport d'aspect des cônes est constant, égal à 2,83 et que le rapport entre le diamètre et la périodicité des cônes est optimisé ($d/p = 1,3$), la périodicité de 540 nm est considérée comme un seuil au-delà duquel la réflectance obtenue est la plus faible (inférieure à 0,1%).

Simulation de la réflectance du *Black Silicon* dans l'infrarouge (1,1 μm à 20,66 μm)

Des simulations de la réflectance des cônes sont réalisées de façon similaire dans l'infrarouge, pour étudier la relation entre la réflexion optique et la périodicité de la structure. La gamme du spectre de 1,1 μm à 20,66 μm et l'incidence normale sont considérées. Les structures simulées sont des cônes de périodicité de 240 nm, 340 nm, 440 nm et 1000 nm dont les autres dimensions sont reportées dans le *Tableau IV-1*. Les résultats des simulations sont représentés sur la *Figure IV-10*. On observe que plus la périodicité de la structure est petite,

plus la réflectance est grande. On peut noter que quand la périodicité diminue de 1000 à 240 nm, la réflectance n'augmente que légèrement avec la longueur d'onde entre 1,1 à 3 μm .

Pour les structures sub-micrométriques ($p = 240 \text{ nm}$, 340 nm , 440 nm), cette augmentation s'accroît d'une manière importante entre 3 et 10 μm avant de devenir plus modeste entre 10 μm à 20,66 μm . Par exemple, la structure de périodicité 240 nm présente une réflectance qui s'approche de celle du silicium poli à partir de la longueur d'onde de 15 μm . Cela résulte de la hauteur des cônes qui est très petite par rapport aux longueurs d'onde incidentes ($h < \lambda/10$). Dans ce cas, on peut dire que la lumière ne « voit » pas la rugosité de la structure et la considère comme une surface plane.

Dans le cas des cônes micrométriques ($p = 1\mu\text{m}$), la réflectance augmente faiblement avec la longueur d'onde de 3 μm à 10 μm et de façon plus importante à partir de la longueur d'onde de 10 μm . La réduction de la réflectance par la structuration de la surface reste toutefois importante sur toute la bande fréquentielle considérée. On notera que dans ce cas h reste supérieur à $\lambda/6$ sur toute la bande.

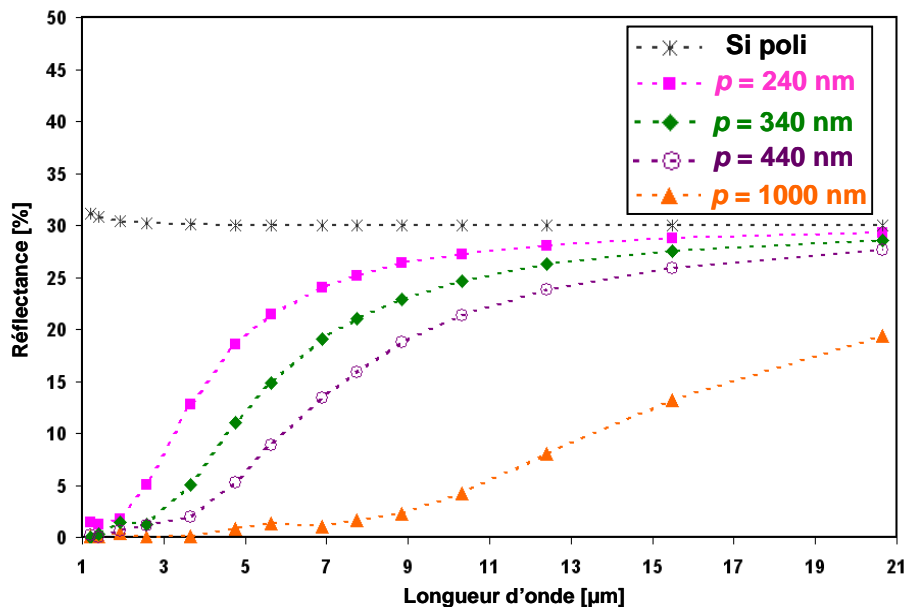


Figure IV-10. Simulation de la réflectance des structures des cônes de différentes périodicités (p) dans l'infrarouge.

IV.3. Influence de l'angle d'incidence de la lumière

Des structures constituées de cônes de taille sub-micrométrique avec un rapport d'aspect élevé et en forte densité sont simulées afin d'étudier la variation de la réflexion en fonction de la direction du champ incident. L'équation de Fresnel est utilisée comme référence pour la variation du champ réfléchi sur le silicium plat.

$$(Eq. IV-7) \quad R_{TE}(\lambda) = \left(\frac{n_1(\lambda)\cos\theta_i - n_2(\lambda)\sqrt{1 - \left(\frac{n_1(\lambda)}{n_2(\lambda)}\sin\theta_i\right)^2}}{n_1(\lambda)\cos\theta_i + n_2(\lambda)\sqrt{1 - \left(\frac{n_1(\lambda)}{n_2(\lambda)}\sin\theta_i\right)^2}} \right)^2$$

$$(Eq. IV-8) \quad R_{TM}(\lambda) = \left(\frac{n_2(\lambda)\cos\theta_i - n_1(\lambda)\sqrt{1 - \left(\frac{n_1(\lambda)}{n_2(\lambda)}\sin\theta_i\right)^2}}{n_2(\lambda)\cos\theta_i + n_1(\lambda)\sqrt{1 - \left(\frac{n_1(\lambda)}{n_2(\lambda)}\sin\theta_i\right)^2}} \right)^2$$

où R_{TE} est la réflectance de la polarisation TE , (champ E parallèle à la surface du silicium), R_{TM} est la réflectance de la polarisation TM , (champ E perpendiculaire à la surface du silicium), λ est la longueur d'onde, n_1 et n_2 sont l'indice de réfraction de l'air et du silicium respectivement, θ_i est l'angle du champ incident par rapport à l'incidence normale. Les simulations sont effectuées en variant de l'angle d'incidence θ_i de 0° à 85° sur une surface du silicium plane et texturée. La périodicité, le diamètre et la hauteur des cônes sub-micrométriques sont à 150 nm, 190 nm et 910 nm, respectivement. La réflectance du silicium plat et de la structure conique du *Black Silicon* à une longueur d'onde de 600 nm, sous différents angles d'incidence, est donnée dans la *Figure IV-11*. Ceci fait apparaître la très forte réduction de la réflectance par la structuration de surface pour les deux cas de polarisation TE et TM . On remarquera par ailleurs que, comme attendu, la réflectance augmente avec l'angle d'incidence, ce qui apparaît également plus précisément pour la structure munie de cônes en *Figure IV-12*. Comme indiqué sur cette figure, nous pouvons remarquer qu'une structure à haute densité de cônes présente une réflectance inférieure à 1% dans le visible pour les angles d'incidence inférieurs à 50° par rapport à la direction normale de la surface.

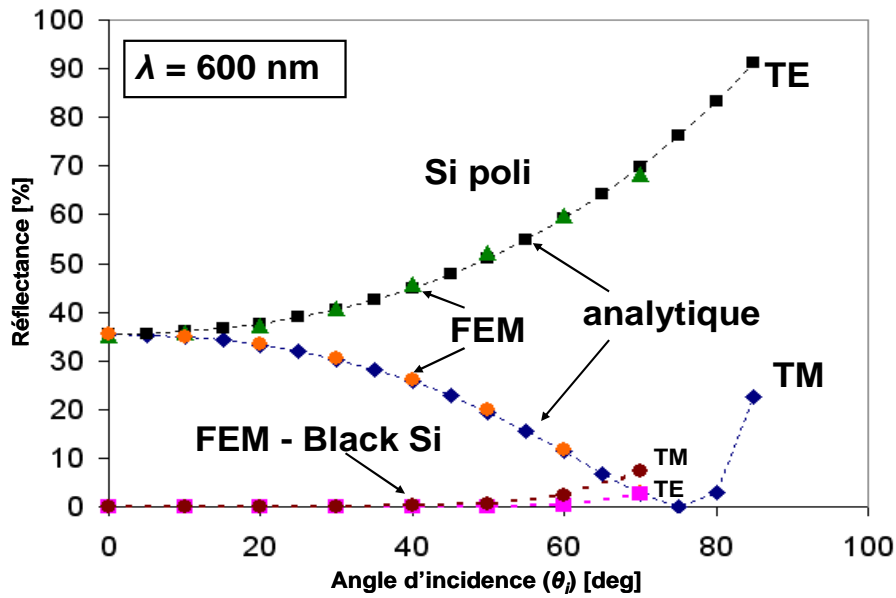


Figure IV-11. Simulation analytique (Eq. IV-7 et (Eq. IV-8) et FEM de la réflectance du silicium plat et simulation FEM de la réflectance d'une structure conique ($p = 150 \text{ nm}$, $d = 190 \text{ nm}$, $h = 910 \text{ nm}$) sous différents angles d'incidence en mode TE et TM à une longueur d'onde de 600 nm .

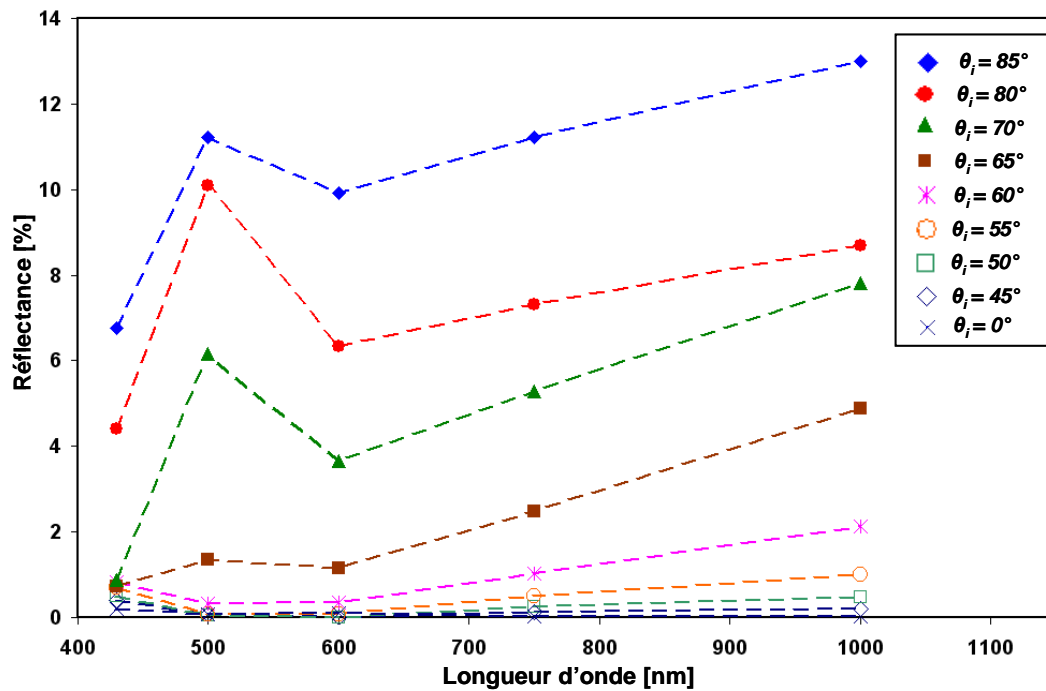


Figure IV-12. Réflectance simulée sous différents angles d'incidence en mode TE pour une structure conique ($p = 150 \text{ nm}$, $190 \text{ nm} = d$, $h = 910 \text{ nm}$).

IV.4. Conclusion

Les études de l'influence de la géométrie d'une surface texturée de silicium sur la réflexion optique dans le visible et infrarouge sont approfondies par la simulation éléments finis au moyen du logiciel HFSS, de structures géométriques en forme de cônes, sur lesquelles des conditions aux frontières périodiques ont été appliquées, afin de donner une représentation simplifiée de la structure du *Black Silicon*. Il est observé qu'une structure des cônes très pointus et très dense est efficace pour réduire la réflexion. Le cas optimum correspond à un diamètre du cône plus grand que la période d'environ 30% ; ce cas a été retenu pour la plupart des études paramétriques. Le rôle de la périodicité de la structure a été étudié dans le cas où le rapport d'aspect du cône est fixé, avec un diamètre du cône de 30% plus grand que la périodicité. Ainsi, quand la périodicité varie, la hauteur et le diamètre varient en même temps. Dans le spectre visible et proche infrarouge (430 nm – 1000 nm), nous trouvons une valeur seuil de la périodicité, au-delà de laquelle la réflectance de la structure s'approche des valeurs minimales. Cette valeur seuil correspond à une hauteur du cône assez importante pour confiner la lumière dans la structure. Dans l'infrarouge lointain en revanche, la réflectance diminue quand la périodicité augmente, ce qui indique le rôle important de la périodicité dans cette gamme de longueur d'onde. L'influence de la direction de la source électromagnétique n'est pas négligeable. Pour une surface texturée dont la réflectance est faible, dans le cas de la polarisation en mode TE et TM, il apparaît que l'angle d'incidence influence peu sa réflectance jusqu'à 50° en comparaison avec la direction normale à la surface.

IV.5. Bibliographie du chapitre IV

- [1] J. Gittleman and E.K. Sichel, “Textured silicon: A selective absorber for solar thermal conversion” *Appl. Phys. Lett.* **35** (10), pp. 742-744, 1979.
- [2] B.M. Damiani et al. “Development of RIE-Textured Silicon Solar Cells”, *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Eight IEEE*, pp. 371-374, 2000.
- [3] A. El Amrani et al. “Microstructures Formation by Fluorocarbon Barrel Plasma Etching,” *International Journal of Plasma Science and Engineering* **2008**, art. no. 371812, 2008.
- [4] M. Halbwx et al. “Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser: Applications to silicon photovoltaic cells fabrication,” *Thin Solid Films* **516** (20), pp. 6791-6795, 2008.
- [5] R. Petit, “*Electromagnetic Theory of Gratings*”, Berlin, Germany : Springer-Verlag, 1980.
- [6] E. Richalot et al. “Electromagnetic Propagation into Reinforced-Concrete Walls”, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **48** (3), pp.357-366, 2000.
- [7] C. J. Wu, P. J. Wei and J. F. Lin, “The reflectivity of an etched silicon surface with pyramids: I. Theoretical model and its predictions”, *J. Micromech. Microeng.* **19** (11), pp. 115015-115022, 2009.
- [8] H. Anzai, M. Saikawa, Y. Naito, T. Mizumoto, “The Equivalent Representation of Pyramidal Absorbers and its Application to the analysis of Electromagnetic Wave Absorber’s Characteristics”, *IEEE International Symposium of Electromagnetic Compatibility*, pp. 563-567, 1995.
- [9] R. Mittra, C. H. Chan, T. Cwik, “Techniques for Analyzing Frequency Selective Surfaces – A Review”, *Proc. of the IEEE* **76** (12), 1988.
- [10] G. Poilasne et al. “Active Metallic Photonic band-Gap Materials (MBPG): Experimental Results on Beam Shaper”, *IEEE Trans. Antennas and Propagation* **48** (1), pp. 117-119, Jan. 2000.
- [11] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

Chapitre V. Vers un système de conversion photo-thermo-électrique à base de *Black Silicon*

L'idée générale de ce projet vise à étudier le potentiel d'un convertisseur photo-thermique à base de *Black Silicon* (BS), dont la mise en œuvre incorpore également une conversion thermo-électrique, d'une part, en vue de pouvoir en apprécier les caractéristiques de façon simple, c'est-à-dire par le biais de signaux électriques et d'autre part, en vue d'une conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. L'idée générale consiste à concevoir et réaliser un composant bas-cout sur lequel l'éclairement solaire va créer un point chaud. Le gradient de température qui en résulte entre ce point chaud et la zone périphérique froide sera exploitée au sein du convertisseur thermoélectrique utilisé pour la conversion directe de chaleur en électricité à partir de cette source de chaleur, comme présenté dans la *Figure V-1*. Le point chaud sera le *Black Silicon* en vue de bien confiner des photons et d'obtenir une meilleure conversion de l'énergie solaire en chaleur. L'échauffement du point chaud pourrait être maximisé par focalisation du rayonnement électromagnétique externe à l'aide d'une microlentille. Dans le cas où l'on vise la récupération d'énergie, la conversion thermoélectrique peut être obtenue à l'aide d'un micro-générateur thermoélectrique [1] ou de super-réseaux verticaux usinés dans le silicium. Dans le cas où l'on veut simplement faire une lecture de la température du point chaud, la transduction thermo-électrique peut se faire au moyen de thermistances.

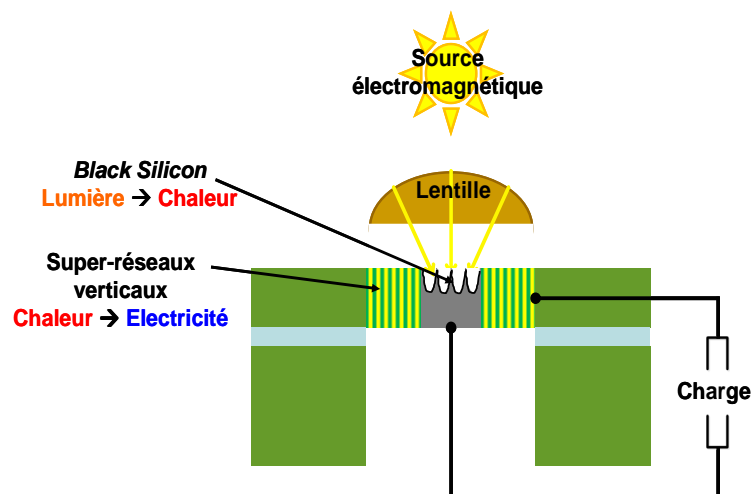


Figure V-1. Schéma du dispositif.

V.1. Mesure de la conversion photo-thermique de *Black Silicon*

Dans cette section, nous étudions le comportement de conversion photo-thermique d'un échantillon de *Black Silicon* (BS) obtenu par le procédé DRIE cryogénique. Suite à l'étude présentée dans cette thèse, on a démontré que le *Black Silicon* est capable de confiner la lumière grâce la structuration de sa surface, limitant ainsi la réflexion de la lumière et favorisant son absorption par le silicium, donnant lieu à un échauffement de celui-ci. Maintenant, on se pose la question sur la faisabilité de mise en œuvre de cette conversion photo-thermique, sous forme d'une implémentation dans un composant miniaturisé. C'est la raison pour laquelle nous nous intéressons à la mesure de la conversion photo-thermique dans un micro-composant basé sur du BS.

V.1.1. Elaboration du dispositif expérimental

Un dispositif intégrant une thermistance, appelée aussi détecteur de température à résistance (RTD – Resistance Temperature Detector) est fabriqué dans une zone de *Black Silicon* (BS) afin d'étudier son efficacité en tant que convertisseur photo-thermique. Le platine (Pt) est utilisé en raison de sa stabilité, sa précision et la relation linéaire qu'il présente entre la résistance et la température. La relation entre la résistance et la température supérieure à 0°C est donnée par :

$$(Eq. V-1) \quad R(T) = R(0) \times (1 + A \times T)$$

où $R(T)$ et $R(0)$ sont la résistance à la température T et 0°C respectivement, A est le coefficient de température de résistance de platine, il est égal à 3850 ppm/°C. La valeur de $R(0)$ dépend de ses dimensions et bien sûr de la résistivité du platine en couche mince, élaboré dans notre cas par *sputtering*. Les étapes principales du processus utilisé pour réaliser le dispositif de test sont décrites dans la *Figure V-2*. Le silicium sur isolant (SOI ou Silicon on Insulator) est utilisé dans ce processus. Le silicium est monocristallin dopé p et orienté (100).

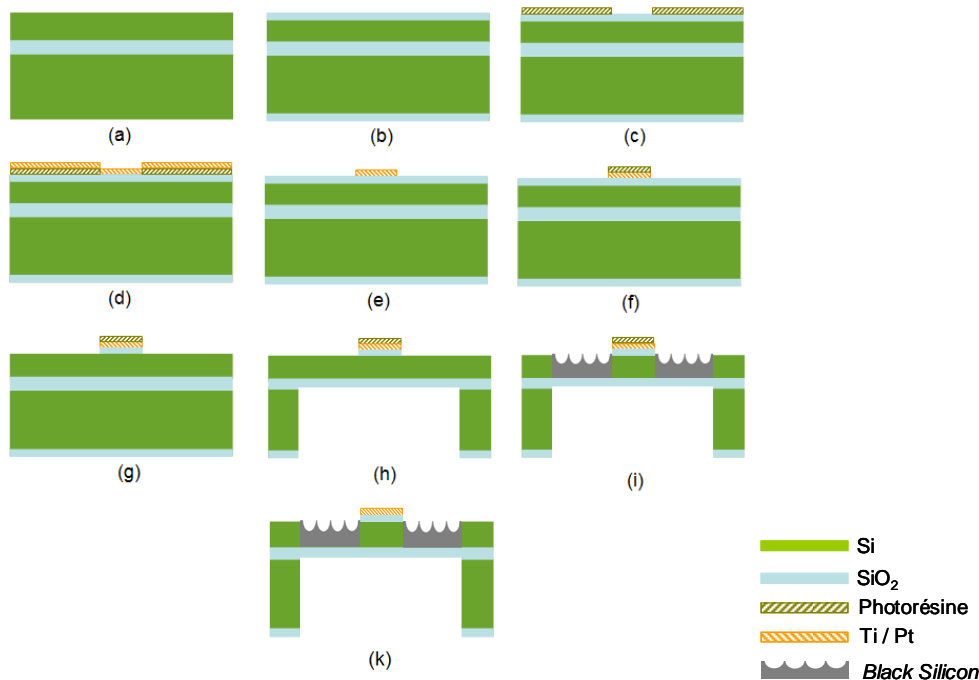


Figure V-2. Étapes d'élaboration du dispositif pour tester la conversion photo-thermique de Black Silicon (a) substrat SOI (b) dépôt d'oxyde thermique (c) photolithographie (d) dépôt Ti/Pt par pulvérisation (e) lift-off (f) photolithographie (g) gravure de SiO₂ (h) gravure du Si en face arrière (i) DRIE cryogénique (k) enlèvement de résine photosensible.

D'abord, une couche d'oxyde de silicium est réalisée par oxydation thermique sur le substrat de silicium, elle est utilisée comme couche de passivation diélectrique. Suite à l'étape de photolithographie, un sandwich de couches Ti/Pt (20nm/150nm) est déposé par pulvérisation cathodique, puis gravé par lift-off. La couche de Ti est utilisée pour améliorer l'adhérence de Pt sur l'oxyde de silicium. Le détecteur de température à résistance RTD de Pt (Pt-RTD) est protégé par une couche de photorésine, puis la couche de SiO₂ est gravée par procédé RIE basé sur le plasma SF₆/CHF₃. Une gravure face arrière du silicium est réalisée par DRIE en procédé Bosch dans le but de réaliser une membrane afin de réduire le transfert thermique du BS dans le volume du substrat de silicium. Enfin, le *Black Silicon* est généré par le procédé DRIE cryogénique en appliquant les paramètres optimisés que nous avons décrit dans le chapitre II de ce manuscrit (Puissance ICP de 1000 W, 200 sccm de débit SF₆, pression des gaz de 1,5 Pa, rapport de débits O₂/SF₆ de 0,05, temps de gravure de 10 min, température du wafer de -120°C et potentiel bias de -10V). La couche de photorésine est retirée par un plasma d'oxygène. Selon les conditions du procédé de gravure, le BS avec des cônes sub-micrométriques cônes sont obtenus. Le *Black Silicon* dans la Figure V-3 a été

fabriqué sur une surface de 36 mm² pour le dispositif de test photo-thermique. La couche mince de Pt-RTD à l'échelle du micromètre est conçue et réalisée pour mesurer la variation de température quand le *Black Silicon* aux alentours est exposé à différentes intensités lumineuses (voir *Figure V-4*). La mesure de la résistance par quatre pointes a été effectuée pour éliminer les résistances de contact et augmenter la précision de la mesure.

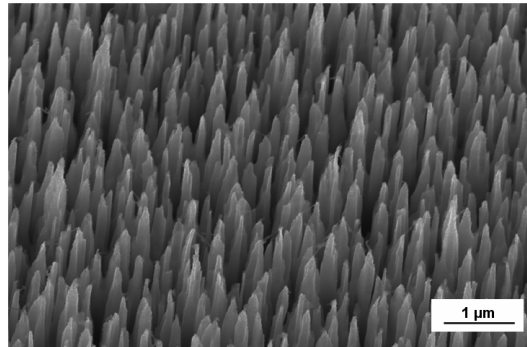


Figure V-3. Image MEB de Black Silicon obtenu par un procédé DRIE cryogénique pour le dispositif de test photo-thermique.

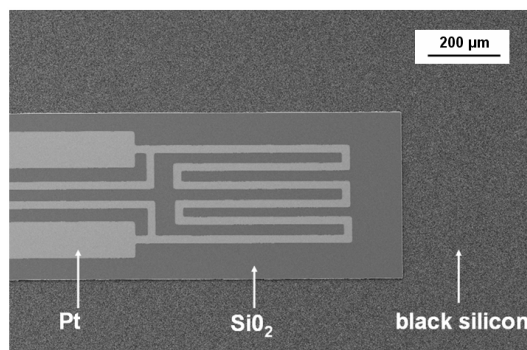


Figure V-4. Image MEB d'un détecteur de température à résistance RTD de Pt (Pt-RTD) entourée par Black Silicon.

V.1.2. Résultat et discussion

Le résultat préliminaire de la conversion photo-thermique du BS est obtenu sur un tout premier dispositif dont la gravure face arrière est désalignée par rapport aux motifs du

détecteur RTD situé sur la face avant. La réflectance dans le visible et le proche infrarouge (400 – 950 nm) du BS est d'environ 1%.

Le dispositif est éclairé avec différentes intensités de la lumière visible à partir d'une source halogène. La variation de la résistance (*Figure V-5*) $\Delta R/R$ est linéaire et augmente au fur et à mesure de l'augmentation de l'intensité lumineuse ; elle atteint près de 7000 ppm pour une intensité lumineuse incidente de 1,6 mW/mm², ce qui équivaut à une augmentation de la température de près de 2°C et une conversion photo-thermique équivalente à 1250°C/W/mm²; ce premier résultat a fait l'objet d'une publication [2]. Nous pouvons noter que ce premier essai a été effectué sur un dispositif sans isolation thermique supplémentaire (autre que le SiO₂ du SOI) par rapport au substrat et le support de celui-ci.

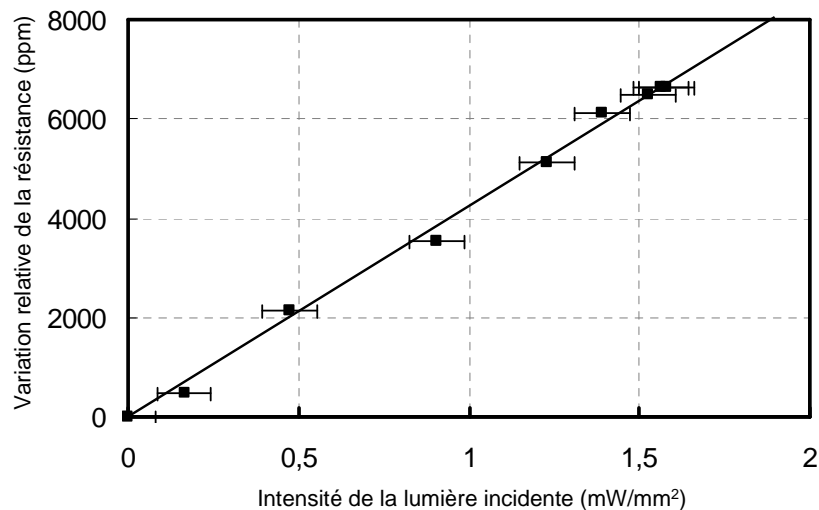


Figure V-5. Variation de la résistance du détecteur de température à résistance RTD de Pt (Pt-RTD) sous différentes intensités de lumière incidente.

V.2. Potentiel d'utilisation d'une microlentille

Les microlentilles PDMS (polydiméthylsiloxane) peuvent être fabriquées par les procédés de microtechnologie dans le but de les intégrer dans les dispositifs miniaturisés [3], [4]. Elles peuvent donc être intégrées sur le dispositif précédemment décrit afin de concentrer le faisceau lumineux incident et obtenir ainsi un point chaud dont la température sera plus

élevée. Ceci a de l'intérêt surtout en vue d'une conversion thermoélectrique, du fait de l'accroissement qui en résulte sur le gradient de température.

On suppose une microlentille de type plano-convexe comme représenté la *Figure V-6*.

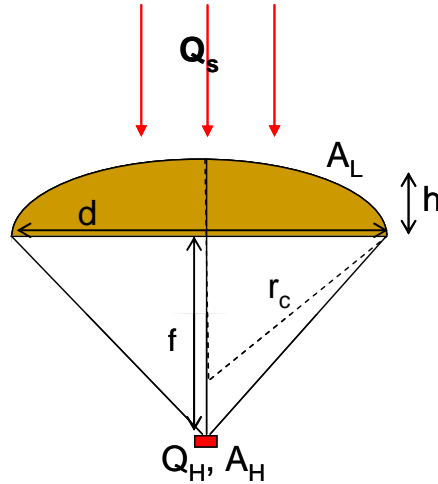


Figure V-6. Schéma d'une micro-lentille.

Considérons une microlentille, dont l'aire de la surface convexe est A_L , irradiée uniformément par une source lumineuse dont la puissance est Q_s . Sous conditions d'une réflectivité et d'une absorption négligeable de la lumière par la lentille, la puissance du point chaud (Q_H), d'aire A_H , est donnée par :

$$(Eq. V-2) \quad Q_H = \frac{A_L}{A_H} Q_s$$

Où n est l'indice de réfraction de la lentille, r_c est son rayon de courbure. La distance focale de la lentille f est donnée par :

$$(Eq. V-3) \quad f = \frac{r_c}{n-1}$$

Pour le cas de PDMS ($n \sim 1,47$) [4], connaissant la distance focale de la lentille f intégrée avec le dispositif à mesurer, nous pouvons calculer le rayon de courbure de la lentille r_c . En outre, la relation entre le rayon de courbure de la lentille r_c , son diamètre d et sa hauteur h est donnée par :

$$(Eq. V-4) \quad r_c = \frac{h^2 + \frac{d^2}{4}}{2h}$$

Les relations que nous venons de rappeler montre que nous avons une bonne marge, en vue de l'engineering de microlentilles ; elles montrent également la simplicité de conception de telles microlentilles. En vue de leur fabrication, nous pourrions nous inspirer de plusieurs méthodes de fabrication de microlentilles par PDMS, comme dans [5] et [6].

V.3. Considérations sur les matériaux thermoélectriques

Seul un micro-générateur thermoélectrique intégré conviendrait au dispositif de la *Figure V-1* afin de limiter les pertes de conduction thermique aux interfaces. Celui-ci peut être classiquement obtenu à l'aide de multiple thermocouples en (poly)silicium dopé P et N électriquement en série et thermiquement en parallèle [1]. D'autres matériaux peuvent éventuellement être plus adaptés, comme les tellures de bismuth qui ont de meilleures propriétés thermoélectriques à température ambiante [7]. Une solution encore plus intégrée consiste à l'utilisation de matériaux nanostructurés comme les super-réseaux qui, grâce principalement à une réduction de la conduction thermique sans affecter, voire en améliorant, la conduction électrique permet d'obtenir des valeurs importantes du facteur de mérite thermoélectrique [7]. La fabrication de super-réseaux est basée sur des techniques de dépôts de couches épitaxiées et est par conséquent extrêmement couteuse, même si certaines solutions bas-coût pour faire des super-réseaux verticaux usinés dans le silicium sont à l'étude [8, 9].

Dans ce qui suit, nous rappelons les principaux effets thermoélectriques, en vue de leur exploitation dans un micro-générateur thermoélectrique. Une attention particulière sera portée au facteur de mérite de conversion thermoélectrique, fonction des matériaux et méta-matériaux accessibles en vue d'une réalisation sous forme miniature.

V.3.1. Les différents effets thermoélectriques

La différence de température dans un convertisseur thermoélectrique peut être convertie en électricité par effet Seebeck ou à l'inverse, l'énergie électrique peut être convertie en gradient de température par effet Peltier.

a) Effet Seebeck

L'effet Seebeck est l'apparition d'une différence de potentiel dans un matériau conducteur comportant deux points de températures différentes, autrement dit, un gradient de température. Considérons un barreau conducteur ou semi-conducteur A dont un côté est à une température T_H plus élevée que la température T_C du côté opposé. Si les extrémités de ce matériau A sont reliées avec un autre matériau (conducteur ou semi-conducteur) B, les électrons libres du côté chaud vont se déplacer à plus grande vitesse que ceux du côté froid car ils ont une énergie cinétique plus élevée du fait de la plus grande température. En conséquence, il y aura une accumulation de charges négatives du côté froid en laissant des ions positifs du côté chaud. Dans le cas d'un circuit ouvert, on observe une tension V_{Seeb} entre les deux extrémités, qui dépend de la différence de température $\Delta T = T_H - T_C$ (cf. Figure V-7a). Dans un circuit fermé comme montré dans la Figure V-7b, un courant s'établit pour réduire la charge accumulée qui continue tant que le gradient de température est maintenu. On peut noter que la direction du courant est opposée à la direction du flux des électrons.

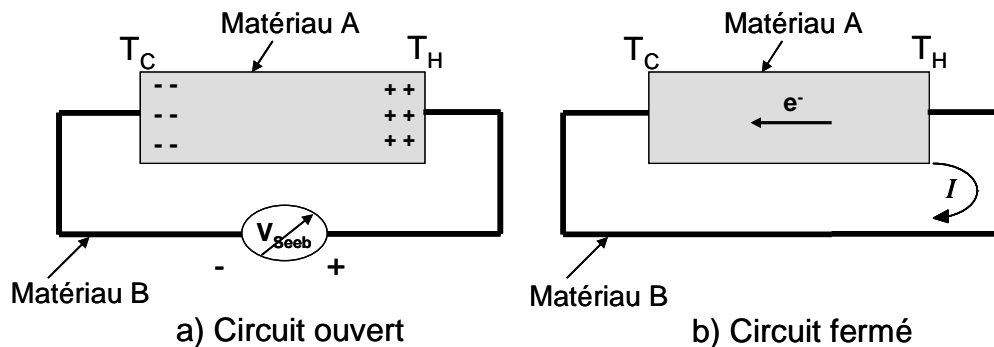


Figure V-7. Illustration de l'effet Seebeck. [10].

On appelle S_A le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique du matériau A et S_B celui du matériau B. Le potentiel Seebeck, V_{Seeb} du couple A-B est calculé comme :

$$(Eq. V-5) \quad V_{Seeb_{AB}} = (S_A - S_B) \cdot (T_H - T_C) = S_{AB} \cdot \Delta T$$

Le signe de S suit celui des porteurs de charges prédominants. Donc, $S < 0$ pour un métal ou semi-conducteur de type n et $S > 0$ pour un semi-conducteur de type p .

b) Effet Peltier

Supposons à nouveau un circuit formé de deux matériaux (conducteur ou semi-conducteur) A et B. Si l'on impose un courant électrique I dans le circuit, cela s'accompagne d'une absorption de chaleur à l'une des jonctions et d'un dégagement de chaleur à l'autre jonction, qui dépend du sens du courant I imposé. C'est l'effet Peltier. Son illustration dans les matériaux de type n et p est présentée dans la Figure V-8. Si A est un semi-conducteur de type n , des électrons (e^-) circulent de droite à gauche et donc amènent une circulation du flux de chaleur de la droite vers la gauche (Figure V-8 a). A l'inverse, dans le cas où A est un semi-conducteur de type p dont les porteurs de charge sont les trous (h^+), la direction du flux de chaleur est de gauche à droite (Figure V-8 b).

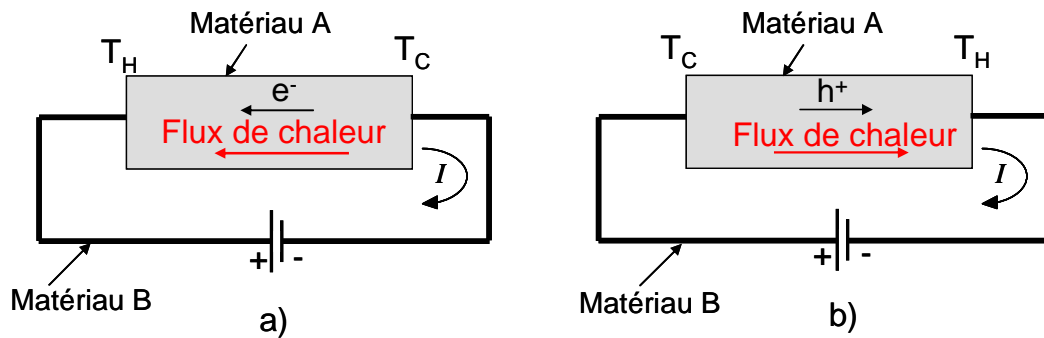


Figure V-8. Illustration de l'effet Peltier ($T_H > T_C$) a) matériaux de type n et b) matériaux de type p .

Le flux de chaleur Q_{Π} créé par l'effet Peltier est proportionnel au courant I imposé.

$$(Eq. V-6) \quad Q_{\Pi AB} = \Pi_{AB} \cdot I$$

Avec

- $Q_{\Pi AB}$: flux de chaleur par effet Peltier du couple A–B [W]
- Π_{AB} : coefficient Peltier du couple A–B [V]
- I : courant électrique imposé [A]

Il est à noter que l'effet Peltier crée une différence de température entre les deux points extrêmes T_H et T_C .

Lord Kelvin a montré la relation entre les coefficients de Peltier et Seebeck :

$$(Eq. V-7) \quad \Pi_{AB} = S_{AB} \cdot T$$

où T est la température absolue.

c) Effet Thomson

Dans un conducteur unique soumis à un gradient de température et parcouru par un courant électrique I , il y a une absorption ou une dissipation de chaleur dans chaque segment du matériau. C'est l'effet Thomson. Cette quantité de chaleur échangée avec l'extérieur est proportionnelle au courant I et au gradient de température :

$$(Eq. V-8) \quad \frac{dQ(x)}{dx} = \tau \cdot I \cdot \frac{dT(x)}{dx}$$

où x : coordonnée spatiale

τ : coefficient Thomson du matériau.

Le coefficient de Thomson dans un matériau A est relié au coefficient Seebeck, S_A , par la relation suivante :

$$(Eq. V-9) \quad \tau_A = T \frac{dS_A}{dT}$$

Le coefficient de Thomson représente donc la variation du pouvoir thermoélectrique entre chaque point du matériau puisqu'il dépend de la température (elle-même non uniforme dans le matériau). Donc l'effet Thomson sera présent seulement dans le cas où le pouvoir thermoélectrique dépend significativement de la température. L'effet Peltier et l'effet Thomson sont analogues, mais le premier provient de la différence de pouvoir thermoélectrique de deux matériaux différents tandis que le second provient de la variation du pouvoir thermoélectrique dans un matériau unique.

V.3.2. Facteur de mérite des matériaux thermoélectriques

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique est souvent évaluée par le facteur de mérite ZT , qui est une grandeur sans dimension. Les performances d'un dispositif thermoélectrique augmenteront quand ZT croîtra.

La définition du facteur Z est donnée par :

$$(Eq. V-10) \quad Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{k} \quad [K^{-1}]$$

S – coefficient de Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique) $[V \cdot K^{-1}]$

σ – conductivité électrique $[\Omega^{-1} \cdot m^{-1}]$

k – conductivité thermique $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$

Un matériau thermoélectrique idéal a donc une conductivité électrique élevée pour minimiser la perte de chaleur par effet Joule, une faible conductivité thermique pour éviter un court-circuit thermique et un fort coefficient Seebeck pour maximiser le rendement de la conversion de chaleur en électricité. Ces trois paramètres sont très liés à la concentration des porteurs de charges, comme présenté sur la *Figure V-9*.

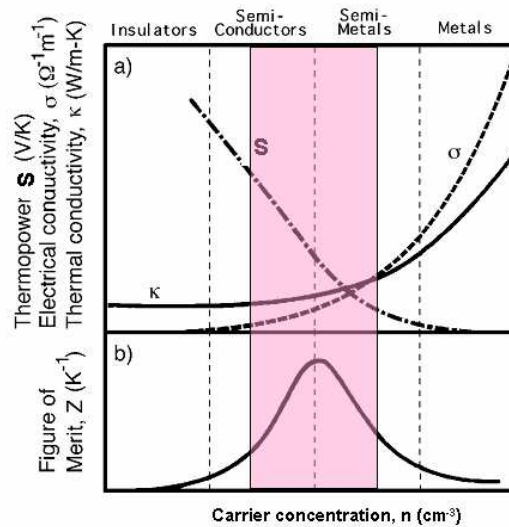


Figure V-9. Variation des propriétés thermoélectriques des solides avec la concentration des porteurs [10].

Les métaux par exemple, ont une grande conductivité électrique qui entraîne souvent une grande conductivité thermique et un faible pouvoir thermoélectrique. Ils ne sont donc pas de bons matériaux thermoélectriques. Les isolants ont un grand pouvoir thermoélectrique et une faible conductivité thermique, mais leur conductivité électrique est trop petite à cause de leur densité de porteurs trop faible. Pour les semi-conducteurs, en changeant le niveau de

dopage on peut maximiser Z . Les effets de différentes quantités thermoélectriques ont un meilleur compromis pour des concentrations de l'ordre de $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [10]. Les semi-conducteurs sont donc les meilleurs candidats pour la conversion thermoélectrique.

Le facteur de mérite ZT des semi-conducteurs varie dans une très grande gamme de valeurs. Les alliages à base de bismuth et de tellure peuvent avoir un ZT à température ambiante de l'ordre de l'unité. [11]. Le silicium dopé ($\sim 10^{19} \text{ atome /cm}^{-3}$) a un coefficient Seebeck de $290 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, une résistivité de $25 \mu\Omega\cdot\text{m}$ et une conductivité thermique de $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, soit ZT à température ambiante de 0,01 [1].

Le coefficient de Seebeck et la figure de mérite à 300K de quelques matériaux thermoélectriques sont présentés dans le *Tableau V-1* [12, 13,14].

Matériaux	Coefficient Seebeck [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	Figure de mérite $ZT_{300\text{K}}$
Aluminium	- 1,7	$8,22\cdot 10^{-5}$ [13]
p -poly-Si ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	150	$8,62\cdot 10^{-3}$ [12]
n - poly-Si ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	- 150	$4,23\cdot 10^{-2}$ [12]
Sb_2Te_3	130	0,36 [13]
Bi_2Te_3	- 210	0,69 [13]
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	230	0,87 [13]
p -Si ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	450	$1,17\cdot 10^{-2}$ [14]
n -Si ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)	- 540	$2,91\cdot 10^{-2}$ [14]

Tableau V-1. Propriétés thermoélectriques de quelques matériaux.

En conclusion, le couple de matériaux idéal pour le micro-générateur thermoélectrique du dispositif de la *Figure V-1* est le Bi_2Te_3 et le $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ grâce à leur figures de mérite plus grandes. Par exemple, MicroPelt a fabriqué un *TEG* de $1,12 \text{ mm}^2$ de 12 thermocouples, qui génère une puissance électrique de $0,67 \mu\text{W}$ pour une différence de température de 5°C , soit

11,2 nW/K par TEC [15]. Mais le Bi_2Te_3 et ses alliages sont difficiles à miniaturiser à cause de leur fragilité. Il s'agit en outre de matériaux assez rares dont les ressources sont limitées.

Dans le but d'une intégration bon marché dans un système en silicium, le silicium polycristallin (ou polysilicium (poly-Si)) fortement dopé présente une efficacité thermoélectrique relativement élevée si la concentration de dopant est forte ($> 10^{19} \rightarrow 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Il est un bon candidat pour la fabrication des thermocouples en couches minces. Les métamatériaux thermoélectriques, évoqués précédemment, présentent également une bonne perspective de facteur de mérite élevé.

V.4. Bibliographie du chapitre V

- [1] Alexandre Jacquot, « Ingénierie des Matériaux et des Microgénérateurs Thermoélectriques Planaires », Thèse, l'Institut national polytechnique de Lorraine, 2003
- [2] K.N. Nguyen, D. Abi-Saab, P. Basset, E. Richalot, M. Malak, N. Pavy, F. Flourens, F. Marty, D. Angelescu, Y. Leprince-Wang, T. Bourouina, "Study of black silicon obtained by cryogenic plasma etching: approach to achieve the hot spot of a thermoelectric energy harvester", *Microsystem Technologies*, pp. 1 – 8, 2012.
- [3] S. Baglio et al. "Modelling and design of novel photo-thermo-mechanical microactuators", *Sensors and Actuators A: Physical* **101** (1-2), pp. 185-193, 2002.
- [4] E. Roy et al. "Microlens array fabrication by enhanced thermal reflow process: Towards efficient collection of fluorescence light from microarrays", *Microelectronic Engineering* **86** (11), pp. 2255–2261, 2009.
- [5] T.-K. Shih et al. "Fabrication of PDMS (polydimethylsiloxane) microlens and diffuser using replica molding", *Microelectronic Engineering* **83** (11-12), pp. 2499-2503, 2006.
- [6] Y. Hongbin et al. "Simple Method for Fabricating Solid Microlenses With Different Focal Lengths", *IEEE Photonics Technology Letters* **20** (19), 2008.
- [7] R. Venkatasubramanian et al. "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit", *Nature* **413** (6856), pp. 597-602, 2001.
- [8] J. Parasuraman, M. Bardoux, P. Basset, D. Angelescu, P. Chantrenne and T. Bourouina, "Development of vertical superlattices in silicon for on-chip thermal management". In: *Proceeding of the 16th International workshop on Thermal investigations of ICs and Systems, (THERMINIC'10)*, art. no. 5636317, pp. 282-284, 2010.
- [9] K. Termentzidis, J. Parasuraman, C. Abs Da Cruz, S. Merabia, D. Angelescu, F. Marty, T. Bourouina, X. Kleber, P. Chantrenne and P. Basset, "Thermal Conductivity and Thermal Boundary Resistance of Nanostructures", *Nanoscale Research Letter* **6** (1), pp. X1-10, 2011.

- [10] E.J. Winder et al. “Thermoelectric Devices: Solid-State Refrigerators and Electrical Generators in the Classroom”, *J. Chem. Educ.* **73** (10), pp. 940-946, 1996.
- [11] M.V. Vedernikov et al. “Optimization of $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ –based thermoelectrics for low-temperature applications”, *International Conference on Thermoelectrics, ICT, Proceeding*, pp. 56-62, 1997.
- [12] Pascal Ancey, «Conception et réalisation d’un capteur à effet Peltier pour la détection de la condensation application au désembuage préventif », Thèse, Université Paris 7, 1997.
- [13] R. Lenggenhager et al. “Thermoelectric infrared sensors in CMOS technology”, *Sensors and Actuators: A. Physical*, **37-38** (C), pp. 216-220, 1993
- [14] Y. Zhang, “Silicon Microrefrigerators”, *IEEE Transactions on components and packaging technologies* **29** (3), pp. 570-576, 2006.
- [15] H. Böttner et al. “New thermoelectric components using microsystem technologies”, *J. MEMS* **13** (3), pp. 414–420, 2004.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de recherche était d'étudier les propriétés d'une surface très absorbante de la lumière se basant sur le silicium. A cet effet, nous étions amenés à étudier une surface texturée de silicium monocristallin, visuellement très noire et appelée pour cette raison le *Black Silicon* (BS). De telles surfaces contiennent des pointes denses et homogènes, au sein desquelles la lumière est « piégée » par les réflexions multiples sur les surfaces des pointes voisines, une grande partie de cette lumière est transmise pour être, *in fine*, absorbée.

La première partie de cette thèse a été consacrée à la réalisation de surfaces de *Black Silicon* (BS) sans masque, par le procédé DRIE cryogénique. Une série d'échantillons a été réalisée en vue d'étudier l'influence des différents paramètres du procédé de gravure. Nous avons obtenu différentes structures de BS dont la forme et les dimensions caractéristiques diffèrent selon les variations opérées sur les paramètres du procédé. Selon les cas, il est apparu que la variation d'un paramètre technologique peut entraîner une variation géométrique qui est soit modérée soit très significative. A titre d'exemple, nous avons remarqué que la variation du rapport de débits O_2/SF_6 ainsi que celle de la température du substrat sont les deux paramètres qui influencent de façon la plus importante la formation de BS. Les structures de BS obtenues sont de taille micrométrique et sub-micrométrique. La caractérisation structurale des échantillons de *Black Silicon* par MEB a montré une variété de structures de BS que nous avons classées en quatre types : (i) structure de pointes isolées, (ii) structure des trous circulaires avec des pointes fines, (iii) structure « serpent » et (iv) structure « *penguin-like* ».

Une analyse quantitative des images MEB de *Black Silicon* (BS) nous a permis de proposer un mécanisme du processus de formation du BS par procédé DRIE cryogénique. Trois techniques d'analyse d'image ont été mises en œuvre à cet effet : la transformée de Fourier bi-dimensionnelle, la granulométrie et enfin, le filtrage de niveaux de gris. Dans un premier temps, la formation de BS commence par la gravure aléatoire d'un grand nombre de trous cylindriques et de profondeurs différentes. Dans un deuxième temps, la densité des trous

cylindriques implique un recouvrement entre les cylindres voisins et c'est la raison pour laquelle nous obtenons plusieurs formes de BS au cours de la fabrication.

Le deuxième volet de cette thèse porte sur l'étude des propriétés physiques du *Black Silicon*. Les mesures de la réflectance des différentes structures micrométriques et sub-micrométriques du *Black Silicon* dans le visible et dans le proche infrarouge (400 nm – 950 nm) montrent que la réflectance des échantillons de BS diminue quand le rapport d'aspect des motifs augmente. Dans le cas où le rapport d'aspect des échantillons est maintenu, la réflectance est proportionnelle à la hauteur de la structure. Ces relations ont été observées expérimentalement et cette tendance a été retrouvée par modélisation électromagnétique. Les BS présentent une réflectance variant de 1 % à 3,8 % sur cette gamme spectrale, ce qui révèle une très forte réduction de la réflectance du BS par rapport au silicium plat, et qui est de 33 % dans le meilleur des cas, sur la gamme spectrale considérée. Cela nous a permis d'en déduire que la quasi-totalité de la lumière est absorbée dans le BS pour la gamme spectrale du visible jusqu'à une longueur d'onde de 1 μm .

Par la suite, nous avons sélectionné quatre échantillons de *Black Silicon* dont la structure et la périodicité moyenne sont très différentes (W07, W11, W15 et W20) afin d'étudier d'autres propriétés physiques. D'abord, l'étude de la réflexion de ces échantillons a été effectuée sur une très large gamme spectrale (du visible jusqu'au Terahertz).

- Dans l'infrarouge moyen (1,4 μm – 3 μm), une réduction d'environ 10 % a été observée sur la réflectance des BS par rapport au silicium plat. Les mesures des échantillons de BS dans l'infrarouge lointain (3 μm à 16 μm) montrent une différence importante entre la réflexion du BS W07 (dont la hauteur et la périodicité sont inférieures à $\lambda/10$ des longueurs d'onde incidentes) et celle des autres échantillons (dont la hauteur et/ou la périodicité sont de taille micrométrique). La réflectance du premier s'approche de celle du silicium plat, tandis que celle des derniers présentent une réduction d'environ 25 % en comparaison avec le silicium plat. Ces résultats nous ont permis de suggérer que la hauteur et/ou la périodicité de taille micrométrique est le paramètre le plus critique affectant la réflexion du BS dans cette gamme de longueurs d'onde.

- En complément, dans le Terahertz (0,3 THz à 21 THz), équivalent à une gamme de longueur d'onde de 14 μm à 1000 μm , les spectres de réflectance des BS et du silicium plat marquent l'apparition de pics parasites de résonance de type Fabry-Pérot. Un déplacement des

pics de résonance et une réflexion plus basse des BS par rapport au silicium plat ont été observés. Les valeurs moyennes de la différence entre deux pics résonants successifs des échantillons de BS et du silicium plat sont quasiment les mêmes.

En outre, les mesures de la transmission dans l'infrarouge, dans la gamme spectrale de 1,28 μm à 25 μm des *Black Silicon* ont révélé la réduction de la transmittance de manière différente par rapport au silicium plat. Ce résultat est très probablement relié aux structures de BS (forme, hauteur et périodicité).

D'autre part, les mesures par diffraction de rayons X ont montré que la structure monocristalline du silicium massif n'a pas été changée durant l'élaboration du *Black Silicon*, par gravure DRIE cryogénique en utilisant les plasmas de SF_6 et d' O_2 . La technique d'analyse élémentaire EDX montre qu'aucune trace de fluor ou de soufre n'a été détectée dans les échantillons de BS, bien que leur élaboration ait nécessité l'utilisation de SF_6 .

Par ailleurs, les mesures de diffusion Raman réalisées sur les échantillons de *Black Silicon* ont montré que les contraintes résiduelles sont quasi-nulles dans nos échantillons de BS, et que l'intensité du signal relatif à la diffusion Raman était améliorée par la surface texturée de BS, probablement grâce à une amélioration de l'absorption de la lumière laser incidente par l'échantillon.

Dans la dernière partie, nous avons simulé des structures des cônes de taille micro et sub-micrométrique en variant la hauteur, le diamètre et la périodicité des cônes, et ceci dans les domaines du visible et de l'infrarouge, afin d'étudier en détail l'influence de la géométrie des cônes sur la réflexion optique de ces surfaces. On remarque que l'utilisation de cônes de rapport d'aspect important et de diamètre 30% plus grand que la périodicité permet de réduire efficacement la réflectance de la surface. Le rôle de la périodicité a été évalué en faisant varier cette dernière pour un certain rapport d'aspect des cônes. Dans le visible et le proche infrarouge, nous avons vu qu'il existe un seuil de périodicité au delà duquel la réflectance de la structure s'approche des valeurs minimales. Cette valeur seuil correspond à une hauteur du cône assez importante pour confiner la lumière dans la structure. Dans l'infrarouge lointain en revanche, les résultats de modélisation montrent que la réflectance diminue quand la périodicité augmente, ce qui suggère le rôle important de la périodicité dans cette gamme de longueur d'onde. Par ailleurs, nous avons démontré que pour une surface de faible réflectance, et dans le cas de la polarisation en mode TE et TM, l'angle d'incidence de la

source lumineuse a très peu d'influence sur la réflectance optique jusqu'à 50° en comparaison avec le cas d'une incidence normale sur la surface.

Enfin, un microcomposant a été réalisé en vue de mettre en œuvre le premier volet applicatif de ce travail. Il s'agit d'un dispositif de conversion photo-thermique qui incorpore des thermo-résistances en platine sur une surface de *Black Silicon* réalisée sur une membrane thermiquement isolée.

Perspectives

Cette étude a donné lieu au développement d'une surface structurée très noire absorbant la lumière, dans une gamme spectrale très adaptée à la lumière solaire. Cette surface à base de silicium monocristallin, est appelée *Black Silicon* (BS). Le BS apparaît donc comme un matériau potentiellement intéressant pour des dispositifs de conversion de l'énergie solaire, aussi bien ceux qui reposent sur un principe de conversion photovoltaïque ou photo thermique. Dans la perspective de l'exploitant d'énergie solaire pour un microsysteme générateur thermoélectrique, nous pourrions associer le BS avec un convertisseur thermoélectrique en vue de récupérer l'énergie solaire par voie photo-thermo-électrique. Nous avons ainsi commencé la phase de la fabrication d'un micro-dispositif intégrant un détecteur de température à résistance de platine (Pt-RTD) dans une zone de BS, afin d'étudier son efficacité en tant que convertisseur photo-thermique. Il est tentant de continuer la caractérisation de BS et ensuite de l'intégrer dans le dispositif final comprenant le convertisseur thermoélectrique.

D'autre part, la fabrication des cellules photovoltaïques à base de *Black Silicon* est un sujet très intéressant aujourd'hui en vue d'une conversion photo-électrique directe à haut rendement. En plus, l'hydrophobicité du *Black Silicon* lui confère un caractère auto-nettoyant. Elle ouvre donc de nouvelles voies pour des applications à la préservation sur le long-terme du rendement de conversion de cellules photovoltaïques déployées dans un environnement pollué.

Enfin, il est intéressant de réaliser des surfaces de *Black Silicon* qui vont capter par adsorption, des micro-particules de façon sélective (en discriminant par taille et par nature chimique). Ce serait une brique de base d'un microsystème de tri, de comptage et d'analyse de particules fines, qui représentent un enjeu sanitaire dans la qualité de l'air. Parmi les particules les plus intéressantes figurent les PM1 et les PM2,5, qui ont de diamètres de 1 μm et 2,5 μm , respectivement. Ces derniers sont du même ordre de grandeur que la période de certains échantillons de *Black Silicon*.

Annexes

Annexe A-1

Les deux spectres de transmission du silicium plat de TYDEX du type dopé p et dopé n à l'épaisseur de 5 mm, dans la gamme spectrale de 1 μm à 25 μm sont représentés ci-dessous.

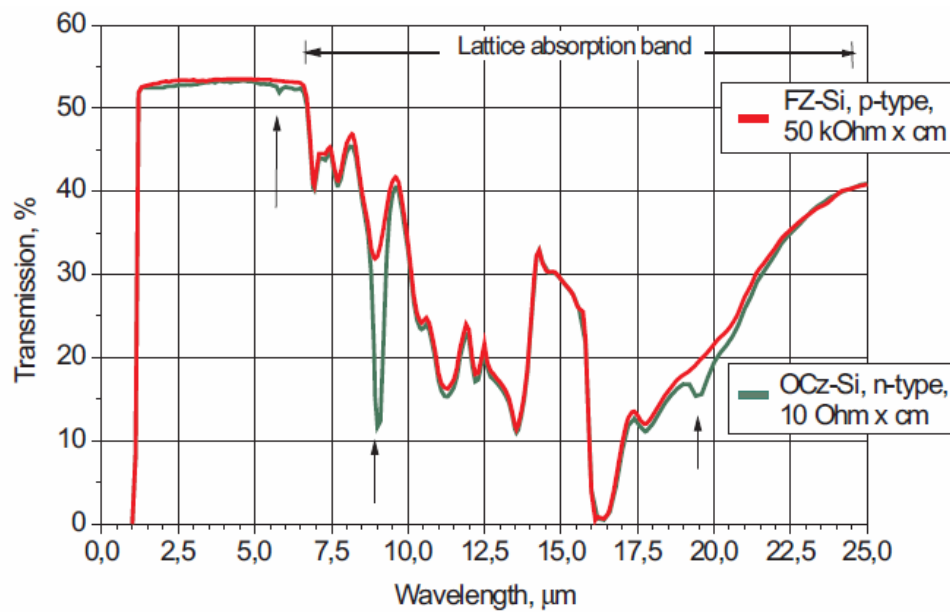


Figure : Spectres de transmission du silicium plat.

[http://www.tydexoptics.com/materials1/for_transmission_optics/silicon/]

Annexe A-2

Les spectres de transmission du silicium plat de TYDEX dans la gamme spectrale de 2 μm à 14 μm à différentes épaisseurs sont représentés sur la figure suivante.

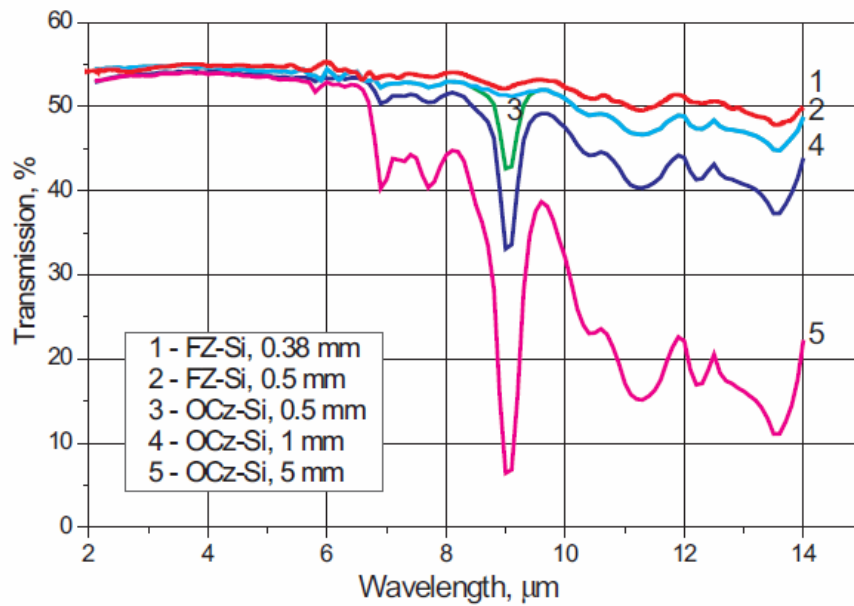


Figure : Spectres de transmission du silicium plat à différents épaisseurs.

[http://www.tydexoptics.com/materials1/for_transmission_optics/silicon/]

Résumé : Cette thèse porte sur une étude expérimentale et théorique de surfaces micro-structurées de silicium, obtenues par traitement dans un plasma SF₆/O₂ à des températures cryogéniques. La texturation qui résulte de ce traitement confère à ces surfaces des propriétés remarquables. L'une d'entre elles est la capacité de piéger et absorber la lumière, qui se traduit par une couleur noire de ces surfaces, d'où l'appellation *Black Silicon*. Cette propriété qu'on retrouve dans la gamme spectrale du visible et du proche infra-rouge, présente un intérêt particulier pour la conversion d'énergie solaire, aussi bien par voie photovoltaïque que par voie photo-thermique. L'étude que nous avons menée a toutefois porté sur une gamme spectrale plus large, s'étendant jusqu'aux TéraHertz. A cet effet, différentes techniques de caractérisation spectrales ont été mises en œuvre. L'analyse des résultats a été effectuée également au moyen de simulations électromagnétiques. Des corrélations ont été mises en évidence entre les propriétés optiques et les caractéristiques morphologiques des surfaces micro-structurées. L'analyse d'images prises au microscope électronique a permis d'esquisser une théorie pour tenter d'expliquer le mécanisme de formation des microstructures de *Black Silicon*. Enfin, un microcomposant a été réalisé en vue de mettre en œuvre le premier volet applicatif de ce travail. Il s'agit d'un dispositif de conversion photo-thermique qui incorpore des thermo-résistances en platine sur une surface de *Black Silicon* réalisée sur une membrane thermiquement isolée.

Mots clés : **Silicium noir, DRIE cryogénique, absorption électromagnétique.**

Abstract: This thesis deals with an experimental and theoretical study of micro-structured silicon surfaces, obtained by processing in SF₆/O₂ plasma at cryogenic temperatures. Texturing which results from this treatment gives remarkable properties to these surfaces. One of them is the ability to trap and absorb light, resulting in a black color of the surface, hence the name of *Black Silicon*. This property that we find in the visible and near infrared spectral ranges, is of particular interest for solar energy conversion, both through photovoltaic and photo-thermal means. The study that we conducted, however, covered a much wider spectral range, extending to the Terahertz. For this purpose, different spectral characterization techniques have been implemented. Analysis of the results was also done using electromagnetic simulations. Correlations were found between the optical and morphological characteristics of micro-structured surfaces. The analysis of images taken by electron microscopy allowed sketching a theory attempting to explain the mechanism of formation of the microstructures of *Black Silicon*. Finally, a micro-component has been fabricated towards implementing the first part of this application work. It is a photo-thermal conversion device that incorporates platinum thermo-resistance on a surface of *Black Silicon*, realized on a thermally insulated Silicon membrane.

Key words: **Black Silicon, Cryogenic DRIE, electromagnetic absorption.**