

Le silicium poreux

Nouvelles applications de ce matériau aux propriétés remarquables

Bernard Gauthier-Manuel

Résumé L'oxydation anodique du silicium en milieu fluorhydrique conduit à un matériau poreux aux propriétés remarquables. La présence de structures à l'échelle nanométrique est responsable de photoluminescence intense. La très large gamme de diamètres de pores disponible ainsi que la surface spécifique élevée obtenue permettent des applications en optique (cristaux photoniques) et en microfabrication (couches sacrificielles). Cet article décrit le procédé électrochimique de sa fabrication, quelques méthodes de caractérisation, ainsi que de nouvelles applications de ce matériau dans les domaines de la microénergie (piles à combustible) et de la séparation moléculaire.

Mots-clés Silicium poreux, pile à combustible, source d'hydrogène, greffage.

Abstract **Porous silicon: some new applications of this material with astonishing properties**
Anodic oxidation of silicon wafer in fluorhydric acid solution leads to a porous material with surprising properties. Structures at nanometric scale are source of deep photoluminescence. The very large scale of pore size available and the high specific surface obtained allows optical and microfabrication applications. This paper describes the electrochemical process of this material, some characterization methods, and some new applications in the fields of microenergy and molecular separation.

Keywords Porous silicon, fuel cell, hydrogen source, grafting.

La formation de pores au cours de l'anodisation du silicium en milieu fluorhydrique fut découverte de manière fortuite par Uhlir en 1956 [1]. Le récit de cette découverte par l'auteur est édifiant [2] : voulant polir électrochimiquement un monocristal de silicium de type P afin d'en éliminer des défauts de sciage, il obtint une surface brune et mate, et non pas lisse et brillante comme prévu. De plus, immergé dans de l'eau distillée, ce nouveau matériau dégageait des bulles d'hydrogène. En 1958, Turner décrit, lui aussi, le changement de couleur d'une plaque de silicium anodisé [3]. Ce n'est que bien plus tard que la microscopie électronique put fournir des images des pores de taille nanométrique constituant ce nouveau matériau.

La très grande surface spécifique (100-600 m²/g) de ce matériau le rend très réactif vis-à-vis des agents extérieurs tels que l'oxygène ou bien l'eau par exemple. La petite dimension de ses pores le rend très vulnérable, par condensation capillaire, à la contamination par les aérosols présents dans le milieu ambiant. Enfin, il a été montré, par des modifications du spectre de fluorescence, que la nanostructure composée de cristallites évoluait aussi par recristallisation au cours du temps.

Du fait de ce manque de stabilité aussi bien physique que chimique, le silicium poreux est resté longtemps une curiosité de laboratoire, sans applications. En 1990, la découverte de ses surprenantes propriétés de photoluminescence intense à température ambiante dans le visible a relancé l'intérêt pour ce matériau [4]. Le fait de pouvoir choisir l'indice de réfraction en jouant sur la porosité en fait un matériau de choix pour la réalisation de dispositifs photoniques.

De gros efforts de stabilisation de sa surface par greffage de monocouches auto-assemblées afin de l'isoler du milieu extérieur conduisent à un matériau plus stable. Cette

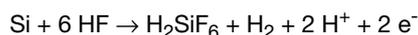
technique permet aussi le développement de nouvelles applications, comme par exemple la réalisation de microsystèmes chromatographiques [5] ou de membranes conductrices de protons [6].

Fabrication

Le silicium poreux est généralement obtenu par voie électrochimique⁽¹⁾, en anodisant une plaque de silicium dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. L'addition d'une partie plus ou moins importante d'éthanol permet de diminuer la tension de surface, et donc de faciliter l'évacuation des bulles d'hydrogène produites lors de l'anodisation.

Mécanisme électrochimique

Le silicium n'est pas soluble dans l'acide fluorhydrique car une couche de passivation Si-H se forme instantanément à sa surface. Le mécanisme exact de la dissolution n'est pas connu de façon certaine. Le consensus actuel proposé par Lehmann et Gösele est le suivant [7] :



Le passage d'un courant permet de générer l'espèce soluble H₂SiF₆.

Dans ce modèle, l'apport du courant à l'interface silicium/électrolyte doit se faire par une conduction des trous dans le matériau dopé semi-conducteur pour neutraliser les électrons produits par la réaction électrochimique. Dans le cas de silicium dopé négativement, il faut générer ces trous par un éclairage de la surface du silicium. Deux phénomènes agissent simultanément : l'oxydation électrochimique du

silicium et la dissolution chimique de l'espèce produite dans le bain d'anodisation. Comme dans toute jonction semi-conductrice, une zone de déplétion est formée à l'interface silicium/électrolyte. La largeur de cette zone dépend du niveau de dopage du silicium et de la courbure de l'interface. L'anodisation a lieu de préférence là où la courbure est grande, c'est-à-dire au fond des pores. On génère ainsi une interface silicium/électrolyte instable [8], permettant la croissance en profondeur de la porosité. De plus, lorsque les zones de déplétion de deux pores adjacents se rencontrent, l'anodisation s'arrête, ce qui interdit la coalescence des pores.

Les paramètres de l'anodisation (densité de courant σ , type et niveau de dopage du silicium utilisé, composition chimique du bain) permettent de choisir les caractéristiques du matériau obtenu (porosité, diamètre et morphologie des pores). Il est possible d'obtenir un diamètre moyen des pores allant de quelques nanomètres à plusieurs microns. La porosité peut aussi varier considérablement, pouvant atteindre 90 % au prix d'une fragilité extrême. La densité de courant doit rester inférieure à une valeur limite correspondant au seuil d'électropolissage. À partir de ce seuil, on assiste à un polissage uniforme de la surface du silicium sans formation de pores. Le fait de pouvoir contrôler ces paramètres dans une large gamme en fait donc un matériau très versatile, apte à être utilisé dans de très nombreuses applications.

Dispositifs pratiques

La manière la plus évidente de procéder est d'utiliser la tranche de silicium suffisamment dopé comme anode, une contre électrode de platine assurant le retour du courant. Cela nécessite la métallisation préalable de la face arrière du substrat afin d'obtenir un bon contact ohmique.

Il est cependant préférable d'utiliser une cellule à deux compartiments (figure 1). C'est l'électrolyte qui assure la conduction en face arrière du substrat, évitant ainsi l'étape préalable de métallisation (gênante dans certaines

applications). Une étanchéité parfaite des deux compartiments est indispensable au bon fonctionnement du dispositif. Cette configuration, qui permet l'anodisation de substrats préalablement usinés en face arrière, est requise pour la réalisation de membranes poreuses.

Caractérisation

Microscopie électronique

Du fait de la conductivité électrique suffisante du silicium dopé utilisé, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de choix pour visualiser la structure de ce matériau poreux. L'échantillon est observé directement, sans métallisation préalable. Dans le cas de pores nanométriques, il est indispensable de recourir à un MEB à effet de champ pour avoir la résolution nécessaire. Deux images obtenues par cette technique illustrent la diversité de structures qu'il est possible d'obtenir (figure 2). Le choix des paramètres de l'anodisation peut conduire soit à des canaux rectilignes (figure 2a), soit à une structure davantage autosimilaire (structure invariante par changement d'échelle) (figure 2b).

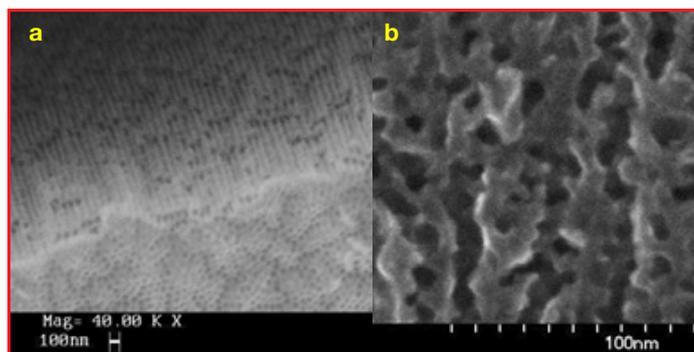


Figure 2 - Images MEB de a) pores rectilignes de diamètre 80 nm obtenus avec une densité de courant de 250 mA/cm², b) pores tortueux de diamètre 10 nm obtenus avec une densité de courant de 50 mA/cm².

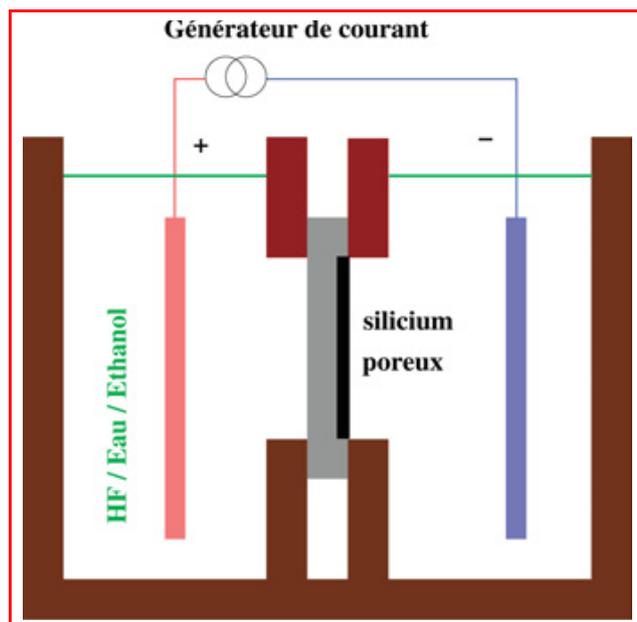


Figure 1 - Schéma d'une cellule d'anodisation à deux compartiments.

Microscopie à force atomique (AFM)

Cette méthode, très en vogue actuellement, se révèle être malheureusement bien peu satisfaisante : les images ne sont pas représentatives de la structure et fluctuent au gré des réglages de l'appareil. La figure 3 représente la surface d'un échantillon de silicium poreux de même nature que celui utilisé pour obtenir l'image MEB de la figure 2b.

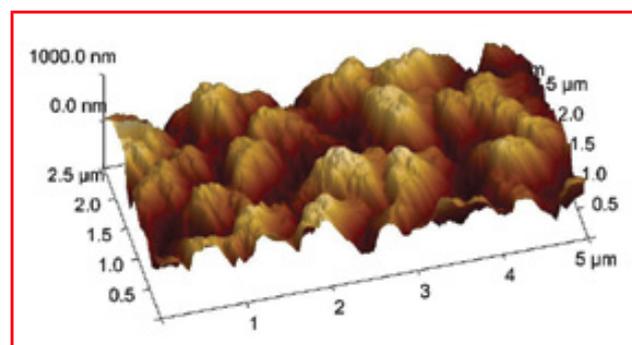


Figure 3 - Image AFM d'une surface de silicium poreux.

Réflectométrie optique

L'un des paramètres importants du silicium poreux est sa porosité dont dépend essentiellement l'indice de réfraction. Le principe est très simple : l'échantillon est éclairé en lumière blanche sous incidence normale et la lumière réfléchie est analysée au moyen d'un spectromètre. La courbe obtenue, intensité = $f(\text{longueur d'onde})$, permet par une modélisation d'obtenir simultanément l'épaisseur et l'indice de réfraction complexe de la couche de silicium poreux. On en déduit alors, par un modèle de milieu effectif [9], l'épaisseur de la couche, sa porosité, ainsi que l'indice de réfraction du milieu interstitiel.

La figure 4 illustre une mesure de ce type avec l'accord parfait sur tout le domaine spectral étudié entre les points expérimentaux et la fonction réflectance calculée. La détermination de la valeur de l'indice de réfraction du milieu interstitiel permet d'affirmer que pour l'échantillon de silicium poreux étudié, ses pores sont remplis d'eau.

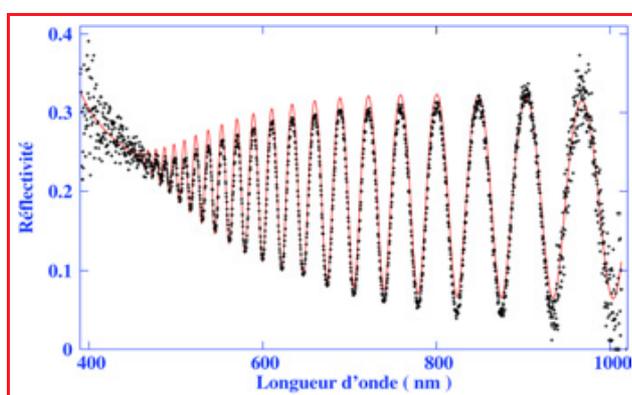


Figure 4 - Réflectance (mesure : noir + simulation : rouge) d'une couche de silicium poreux de 2 730 nm d'épaisseur, de porosité égale à 74 % et dont l'indice du milieu interstitiel est égal à 1,33.

Applications

Les applications classiques mettant en jeu ses remarquables propriétés optiques (réalisation de filtres interférentiels, de diodes électroluminescentes), thermiques (couches isolantes) et mécaniques (couches sacrificielles pour la réalisation de MEMS, « micro-electro-mechanical systems ») ne seront pas davantage décrites ici [10-11]. Nous nous focaliserons uniquement sur de nouvelles applications physico-chimiques permises par le contrôle précis de la surface de ce matériau et tirant profit de sa surface spécifique élevée ainsi que du diamètre ajustable de ses pores.

Pour de nombreuses applications physico-chimiques, seule la nature des atomes de surface est importante ; c'est elle qui conditionne le comportement du matériau vis-à-vis de son environnement et impose ses propriétés macroscopiques. Aussi le substrat sert uniquement de support et sa nature chimique n'a que peu d'importance.

Caractérisation des monocouches auto-assemblées (MAA)

Modifier une surface, le plus souvent de silice, afin d'en adapter ses propriétés est une technique largement développée, mais qui souffre du manque de caractérisation

prouvant que le matériau obtenu est conforme au matériau désiré. Travailler avec une surface lisse de silice rend très difficile l'analyse du greffage. Le principal problème est la très petite quantité de molécules disponibles pour l'analyse, trop souvent en deçà des seuils de sensibilité des techniques utilisables.

Du fait de sa surface spécifique importante, utiliser un support en silicium poreux présente l'avantage d'augmenter la quantité de molécules greffées, et donc de rendre l'opération de caractérisation plus aisée. Comme le silicium est transparent aux longueurs d'onde supérieures à 1,4 μm , la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est particulièrement adaptée. Le silicium poreux, tel qu'il est obtenu par anodisation, est facilement oxydable en silice, ce qui le rend compatible avec la technique de silanisation utilisée habituellement pour réaliser une MAA sur de la silice.

Pour ce faire, et compte tenu de la grande réactivité du silicium poreux, l'étape d'hydroxylation (obtention des groupements -OH) doit se réaliser d'une manière plus douce que traditionnellement afin de ne pas trop déformer l'échantillon sous l'effet des contraintes d'une couche de silice trop épaisse. On utilisera un flux de lumière ultraviolette formant à l'atmosphère ambiante de l'ozone. Cela conduit à une surface de mouillage total caractéristique de la forme Si-OH d'une surface de silice [12].

À titre d'exemple, la figure 5 montre les modifications du spectre infrarouge produites lors du greffage de molécules de silane portant des groupements acides carboxyliques (-COOH)⁽²⁾. Les fréquences caractéristiques des liaisons C-O (1 398 cm^{-1}), C=O (1 720 cm^{-1}) et celles des groupements méthylènes (2 954 cm^{-1}) sont présentes dans l'échantillon greffé traduisant la réalité du greffage.

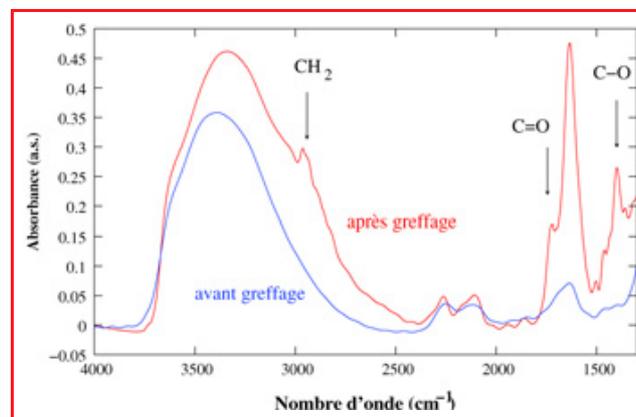
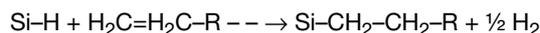


Figure 5 - Mise en évidence du greffage de molécules à la surface d'un échantillon de silicium poreux.

Il est possible aussi de greffer des molécules sur du silicium poreux hydrogéné par une technique d'hydrosilylation selon la réaction :



Le choix de la méthode dépend de l'objectif fixé ainsi que de la disponibilité des réactifs.

Réalisation de membranes

Les membranes sont obtenues par anodisation de zones localisées par masquage d'une tranche de silicium. Le matériau utilisé pour masquer doit résister au bain d'acide fluorhydrique ; il peut être constitué par exemple d'or.

L'aminçissement préalable de la tranche de silicium à l'épaisseur souhaitée est effectué par gravure humide dans KOH en procédant soit avec une technologie double face, conduisant à des membranes symétriques, soit simple face dans le cas où une surface plane est désirée. L'enregistrement de la tension au cours de l'anodisation, effectuée à intensité constante, permet de suivre la progression du front. Un comportement typique est visualisé sur la figure 6.

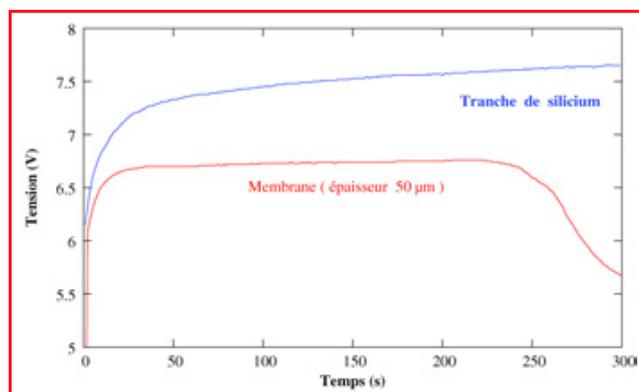


Figure 6 - Mise en évidence du débouchage des premiers pores de la membrane.

Après une croissance assez rapide de la tension, cette dernière croît linéairement lentement au fur et à mesure que la profondeur du silicium poreux augmente. Lorsque le premier pore débouche en face arrière, on assiste à une brusque décroissance de la tension, conséquence du court-circuit obtenu entre les deux compartiments. Il est alors nécessaire de stopper l'anodisation car tout le courant ultérieur passera par ce canal de moindre résistance et l'anodisation ne progressera plus. La mince couche de silicium non anodisé présent en face arrière est facilement usinée par un procédé de gravure plasma (RIE). Le contrôle visuel (le silicium poreux apparaît noir mat) suffit dans un premier temps pour différencier le silicium poreux du silicium.

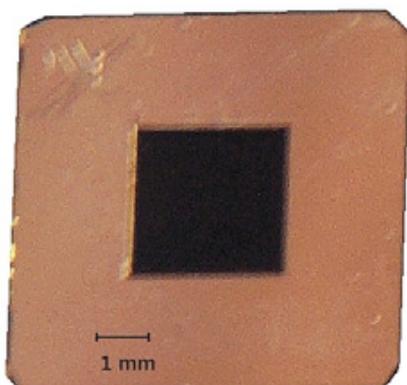


Figure 7 - Membrane de silicium poreux d'épaisseur 50 µm.

La figure 7 représente une membrane de silicium poreux 3 mm x 3 mm de 50 µm d'épaisseur, usinée au centre d'un support de 7 mm de côté.

Le principe de l'usinage collectif permet d'obtenir simultanément un grand nombre de membranes poreuses sur une plaque de diamètre 4" (soit 101,6 mm).

Filtration

Séparer rapidement des molécules d'un échantillon biologique de petite taille est un challenge qui pourrait bien être gagné par l'utilisation de membranes ultraminces de silicium poreux [13]. Certes, le procédé de fabrication de ces membranes n'est pas électrochimique ; il met en jeu la recristallisation à haute température d'un film de silicium amorphe déposé sur une tranche de silicium oxydé. Après dissolution du support en silicium et de la couche de silice,

cela conduit à des membranes de 15 nm d'épaisseur comportant des trous dont le diamètre moyen, fixé par la température de recuit, est compris entre 5 et 25 nm. Avec une surface de 40 000 µm², ces membranes sont capables de supporter une pression différentielle de 1 bar sans se rompre.

Microénergie

Pile à combustible

L'essor actuel de l'électronique nomade nécessite des sources d'énergies puissantes et respectueuses de l'environnement. Les batteries utilisées actuellement montrent leurs limites, tant au niveau de l'autonomie obtenue que de la pollution engendrée par les déchets produits. Une solution séduisante pourrait être l'utilisation de piles à combustible fonctionnant à l'hydrogène. Ce type de source peut en effet produire de l'électricité en rejetant uniquement de l'eau. Encore faut-il disposer d'une version miniaturisée de cette source et avoir résolu le problème du stockage de l'hydrogène.

Nous porterons une attention particulière sur l'application développée au laboratoire dans le domaine de la microénergie [14-15], c'est-à-dire l'utilisation d'une membrane de silicium poreux comme conducteur protonique dans une pile à combustible miniature. L'idée est de reproduire à partir d'un squelette en silicium poreux, la structure moléculaire d'un film d'ionomère tel que le Nafion®, matériau de référence des membranes utilisées dans les piles de type PEM (« proton exchange membrane »). Sa structure présente une sensibilité élevée à l'hygrométrie provoquant une instabilité géométrique, responsable en partie du mauvais vieillissement des piles.

Pour ce faire, nous avons greffé chimiquement des molécules de silane portant des fonctions acides carboxyliques [6]. Par ajout d'électrodes et de catalyseur, nous avons ainsi pu réaliser une pile de petite dimension (7 mm x 7 mm x 300 µm) dont les performances illustrées par la figure 8 commencent à devenir intéressantes.

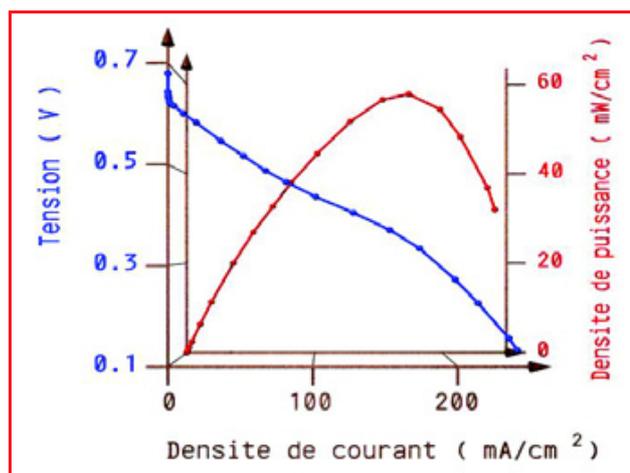


Figure 8 - Performances d'une pile à combustible miniature utilisant une membrane de silicium poreux rendue conductrice protonique.

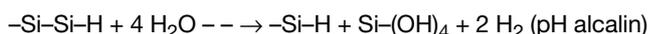
Source d'hydrogène

Le silicium poreux est obtenu par anodisation du silicium en milieu fluorhydrique. Lors de cette fabrication on obtient un matériau hydrophobe traduisant le fait que la surface est

sous forme $\text{Si}-(\text{H})_x$ avec x variant de 1 à 3. Il est donc légitime d'explorer les potentialités de ce matériau vis-à-vis de la production d'hydrogène, carburant de choix pour alimenter une pile à combustible.

La première solution, mise en œuvre par une équipe de l'INSA de Lyon [16], consiste à utiliser ce silicium poreux comme réservoir d'hydrogène. Du fait de sa très grande surface spécifique ($200 \text{ m}^2/\text{g}$), la quantité d'hydrogène stocké est importante mais pas suffisante pour assurer une autonomie intéressante d'une pile. Il est possible de faire beaucoup mieux en utilisant ce silicium hydrogéné comme source chimique d'hydrogène. C'est cette technique qui est présentement étudiée à l'institut FEMTO-ST de Besançon.

Le silicium poreux soumis à l'action d'une solution alcaline se dissout en dégageant de l'hydrogène selon la réaction suivante :



Comme la surface $\text{Si}-\text{H}$ est régénérée au cours de la réaction, la totalité du silicium poreux disponible est utilisable pour la production d'hydrogène

Une mole de silicium produit deux moles d'hydrogène et en consomme quatre d'eau, soit le double de la quantité d'eau produite par la pile lors de la transformation de cet hydrogène en électricité. Il serait donc tout à fait intéressant de recycler cette eau de fonctionnement en l'utilisant pour la production de l'hydrogène. On résoudrait par la même occasion ce problème délicat de savoir quoi faire de l'eau générée par la pile.

La pression de stockage équivalente, compte tenu du recyclage, est de l'ordre de 800 bars pour un silicium de porosité égale à 50 %. Cette valeur est comparable avec la capacité d'une source à base de borohydrure de sodium. Son avantage est de s'affranchir de l'utilisation de catalyseurs.

La grande surface spécifique du silicium poreux fait que cette réaction est suffisamment rapide pour pouvoir être utilisée comme générateur d'hydrogène pour alimenter une pile à combustible miniature.

Conclusion

Le silicium poreux est un matériau qu'il est possible d'obtenir par voie électrochimique avec un très large éventail de structures. Ses propriétés thermiques et optiques remarquables permettent de l'utiliser à la réalisation de nombreux dispositifs, malgré une fabrication dangereuse liée à la manipulation de l'acide fluorhydrique. Les possibilités de modification chimique de sa surface, par

greffage de molécules, permettent le développement de nouvelles applications dans le domaine de la microénergie et de la séparation moléculaire. Enfin, il peut servir de source chimique d'hydrogène.

Notes et références

- (1) Cependant une autre technique d'obtention (le recuit d'une couche mince de silicium amorphe) permet la réalisation de membranes solides ultraminesces (voir chapitre « Filtration »).
- (2) N-3[triméthoxysilyl-propyl] diéthylènediamine triacétique acide (Petrarch T2903).
- [1] Uhlir A., Electrolyte shaping of germanium and silicon, *Bell. Syst. Tech. J.*, **1956**, 35, p. 333.
- [2] www.semiconductormuseum.com/Transistors/BellLabs/OralHistories/Uhlir/Uhlir_Page13.htm
- [3] Turner D.R., Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions, *J. of Electrochemical Society*, **1958**, 105, p. 402.
- [4] Canham L.T., Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 57, p. 1046.
- [5] Méry E., Alekseev S.A., Zaitsev V.N., Barbier D., Covalent grafting of ion-exchanging groups on porous silicon for microsystem applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2007**, 126, p. 120.
- [6] Gauthier-Manuel B., Pichonat T., Nanostructured membranes: a new class of protonic conductor for miniature fuel cells, *AZoJono - Online Journal of Nanotechnology*, **2005**, 1, p. a0102.
- [7] Lehman V., Gösele U., Porous silicon formation: a quantum effect, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58, p. 856.
- [8] Valence A., Porous silicon formation: stability analysis of the silicon-electrolyte interface, *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, p. 8323.
- [9] Bruggeman D.A.G., Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **1935**, 24, p. 636.
- [10] Canham L.T. (ed.), Properties of porous silicon, *EMIS Datareviews Series*, **1997**, 18.
- [11] Theiss W., Optical properties of porous silicon, *Surface Science Reports*, **1997**, 29, p. 91.
- [12] Pichonat T., Gauthier-Manuel B., Realization of thick mesoporous silicon membranes: application to miniature fuel cells, *J. of Membrane Science*, **2006**, 280, p. 494.
- [13] Striemer C.C., Gaborski T.R., McGrath J.L., Fauchet P.M., Charge- and size-based separation of macromolecules using ultrathin silicon membranes, *Nature*, **2007**, 445, p. 749.
- [14] Pichonat T., Gauthier-Manuel B., Hauden D., A new proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells, *Fuel Cell Bulletin*, **2004**, 2004(8), p. 11.
- [15] Pichonat T., Gauthier-Manuel B., Development of porous silicon-base miniature fuel cells, *J. Micromech. Microeng.*, **2005**, 15, p. S79.
- [16] Lysenko V., Alekseev S., Botsova J., Barbier D., Incorporation of hydrogen in porous silicon nanocrystallites, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, **2007**, 204, p. 1307.



Bernard Gauthier-Manuel

est chargé de recherche CNRS au Laboratoire FEMTO-ST, Besançon*.

* Laboratoire FEMTO-ST, Département MN2S, CNRS UMR 6174, 32 avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon Cedex.
Courriel : bgauthier@femto-st.fr

Concours « Saint-Gobain et les start-up »



Saint-Gobain organise la deuxième édition du concours dédié à l'innovation. L'objectif est de récompenser les start-up européennes proposant les solutions les plus innovantes dans les domaines de l'habitat, de l'énergie et de l'environnement.

Les projets sélectionnés seront présentés le 3 juin sur le stand de Saint-Gobain lors du Salon européen de la recherche et de l'innovation et trois lauréats y seront désignés.

Date limite de dépôt des dossiers de candidatures : 30 mars 2009

• www.saint-gobain.com/fr/nova