

---

## Couches fonctionnelles et dispositifs photovoltaïques

### Points clefs de ce chapitre :

- *Impact des choix de structure imposés par les limitations technologiques de ces procédés (simulation Silvaco),*
- *Etude de la formation d'interface face arrière de bonne adhésion et faible résistance de contact par siliciuration,*
- *Formation d'une couche dopée  $p^+$  (Back Surface Field) par interdiffusion d'aluminium et de silicium*
- *Levée des limitations technologiques imposées par le dépôt couche à couche par développement d'un procédé de collage inter-couches.*

**D**ans la partie antérieure de ce manuscrit, l'intérêt de l'impression jet d'encre de NP Si pour la réalisation de dispositifs microélectroniques a été mis en avant pour plusieurs raisons : réduction des coûts, décorrélation des propriétés physiques et des conditions de dépôt, possibilité de contrôler les propriétés du matériau en adaptant le matériau déposé et le procédé de recuit. Ce chapitre propose l'étude de la fonctionnalité des couches imprimées et recuites ainsi que leur utilisation dans un dispositif microélectronique, une cellule solaire. Les résultats présentés ici sont cependant également utilisables pour d'autres applications.

Un dispositif microélectronique, comme une cellule solaire, est un empilement de couches, dont chacune a une fonction bien spécifique, qui doivent être étudiées individuellement dans une première approche. L'interface entre ces différentes couches est d'une importance cruciale pour la réalisation de dispositifs performants. A ces interfaces, les défauts sont généralement plus nombreux que dans le volume du matériau et agissent souvent comme des pièges pour les porteurs de charge. Il est donc nécessaire de veiller à la création d'interfaces cohérentes assurant à la fois une faible résistance de contact et une bonne adhésion sans créer de contraintes mécaniques élevées.

Une architecture classique de cellule solaire en couche mince de silicium (a-Si:H ou  $\mu\text{-Si:H}$ ) est représentée schématiquement dans la Figure 4.1 a). Le diagramme de bandes d'une cellule en a-Si:H, simulée dans la section 4.1, avec une électrode métallique en Mo et une couche de transition de  $\text{MoSi}_2$  est représentée sur la Figure 4.1 b). L'électrode transparente conductrice (TCO), ici du ZnO:Al, doit être la plus transparente possible dans le domaine énergétique du spectre solaire, être conductrice pour permettre l'évacuation des porteurs et

avoir une faible résistance de contact avec la couche de Si n<sup>+</sup>. Les couches de contact n<sup>+</sup> et p<sup>+</sup> créent un champ électrique par la différence de leurs travaux de sortie. Ce champ électrique permet la séparation des porteurs photogénérés dans la couche de silicium intrinsèque et leur transport jusqu'aux couches de contact n<sup>+</sup> pour les électrons et p<sup>+</sup> pour les trous. L'électrode métallique face arrière est préférentiellement réfléchissante afin d'augmenter le parcours lumineux dans la couche. Elle possède une conductivité électrique élevée pour la collection et l'évacuation des porteurs. Cela permet de réduire l'épaisseur des couches actives et donc le coût de la cellule. **Entre cette électrode métallique et les couches actives en silicium, il est préférable de former une couche de transition métallurgique assurant une faible résistance de contact et une bonne adhésion.** Dans ce travail deux approches ont été évaluées : la formation d'un siliciure de molybdène ayant une faible résistance de contact mais provoquant un contact Schottky avec le silicium (voir Figure 4.1 b) et la formation d'un « Back Surface Field » à partir d'une couche mince en aluminium. Finalement, toutes ces couches sont déposées sur un substrat si possible flexible et bas coût. Dans ce travail, le quartz a été choisi car les températures de recuit sont encore élevées ( $T > 500$  °C).

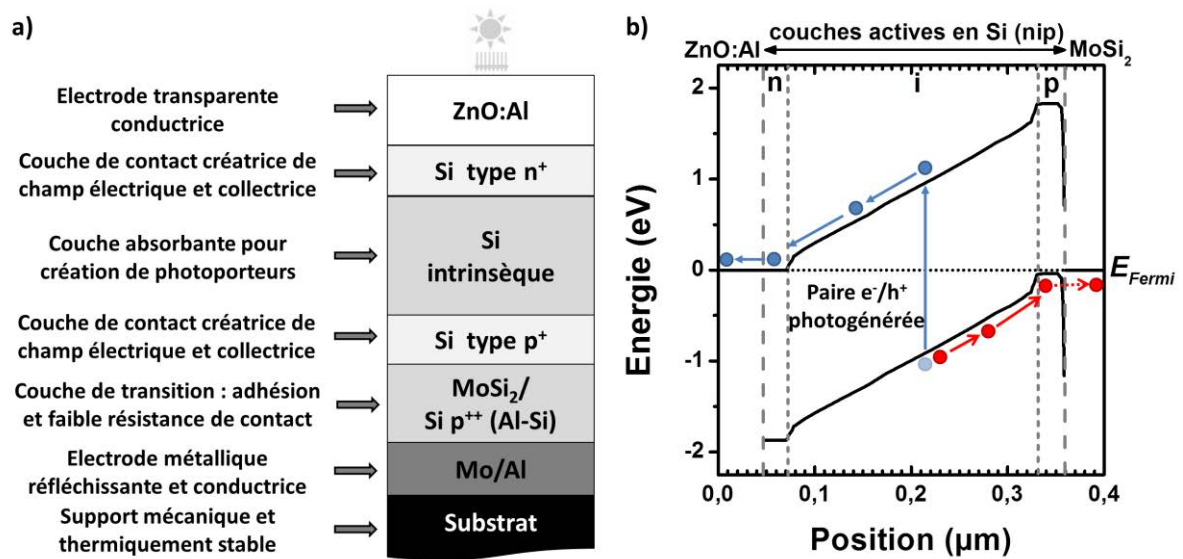


Figure 4.1 Structure (pas à l'échelle) d'une cellule solaire PIN « substrate » et son diagramme de bandes

Ce chapitre final se divise en trois parties dans l'idée d'une démarche globale allant de l'élaboration de l'architecture du dispositif, à la fabrication de couches unitaires et d'interfaces en passant par l'étude de leurs propriétés puis enfin la réalisation de dispositifs complets ainsi que leur caractérisation. Une première partie présente donc des résultats de simulations par éléments finis d'architectures de dispositifs imposées par l'utilisation du jet de matière. La construction d'une base de données utile pour ces simulations est aussi exposée. Une seconde partie s'attache à évaluer les couches unitaires (couche absorbante) et

interfaces (Mo/Si et Al/Si) fabriquées à base de nanoparticules de Si en fonction des procédés de recuit appliqués. Enfin, la troisième partie est focalisée sur la réalisation de dispositifs complets et de leur caractérisation. Pour cela, un procédé de fabrication innovant par collage entre deux couches imprimées est développé et le dispositif est caractérisé électriquement.

## 4.1 Simulations physiques : compréhension et optimisation

Afin de comprendre les impacts des choix réalisés au niveau des structures, une étude préalable a été réalisée à l'aide de simulations par éléments finis (Logiciel Silvaco). Ces simulations ont été réalisées dans une première approche. Par la suite, la nécessité de construire une base de données de matériaux et d'interface nous a poussé à réaliser des mesures de travail de sortie (énergie minimale nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi jusqu'au niveau du vide) des différentes électrodes et couches qui n'ont pas pu être intégrées aux simulations présentées ci-dessous. Dans cette section de nombreux paramètres comme  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  et  $\eta$  sont utilisés. Ils ont été définis préalablement dans la section 1.1.1.

### 4.1.1 Démarche et création d'une base de données de matériaux

La réalisation de simulations par éléments finis impose d'introduire dans les modèles utilisés des données sur les matériaux. Une démarche itérative est généralement mise en place afin de vérifier expérimentalement les résultats des simulations. Les modèles peuvent ainsi être affinés. Dans notre cas, les simulations n'ont pas pu être confrontées aux résultats expérimentaux par manque de temps. Ils permettent cependant d'évaluer les choix d'architecture imposés par les limitations générées par le procédé de fabrication et les matériaux disponibles.

Les travaux de sortie des différentes couches sont des paramètres très importants pour définir la structure de la cellule. Des mesures de spectroscopie de rendement de photoélectrons à l'air (Photoelectron Yield Spectroscopy - PYS ou Photoelectron Spectroscopy at Air - PESA) ont été réalisées, les impressions s'effectuant à l'atmosphère ambiante. Le principe de fonctionnement de l'équipement est donné dans l'Annexe G. De cette manière les potentiels d'ionisation des différentes électrodes et du silicium imprimé ont été déterminés (Table 4.1).

L'utilisation d'un matériau intrinsèque à faible mobilité comme l'a-Si:H, le  $\mu$ c-Si:H ou les couches à base de nanoparticules de Si impose la création d'un champ électrique le plus important possible dans la couche intrinsèque afin de séparer et transporter les charges jusqu'aux contacts métalliques. **Ce champ étant créé par la différence des travaux de sortie des électrodes, de fortes différences de travaux de sortie sont nécessaires entre les électrodes avant et arrière.**

Table 4.1 Energies d'ionisation des différentes électrodes utilisées et de couches imprimées et recuites de NP Si. (Mesures réalisées à IMRA Europe sur un équipement AC-2 de Riken Keiki)

Matériaux	Energie d'ionisation mesurée par PYS	Paramètre de puissance $\xi$
<b><u>Electrodes</u></b>		
Mo (100 nm)	5,31 eV	1/2
Mo (500 nm)	5,18 eV	1/2
ZnO:Al (370 nm)	4,43 eV	1/2
Al (300 nm)	4,65 eV	1/2
<b><u>NP Si imprimées</u></b>		
<i>Mel3</i> recuit RTA 850 °C - 5 min	4,94 eV	1/3
<i>ICGp</i> recuit à 900 °C - 1 min	5,35 eV	1/3

Le couple ZnO:Al/Mo (0,88 eV pour 100 nm de Mo et 0,75 eV pour une couche de 500 nm) permet donc de former un champ électrique plus intense que le couple ZnO:Al/Al (0,22 eV). Concernant les mesures sur les couches de NP Si, une différence notable entre les encres *Mel3* et *ICGp* est à noter ainsi qu'un écart avec la valeur de l'énergie d'ionisation du Si massif. Cette dernière est la somme de l'affinité électronique  $\chi$  et de l'énergie de bande interdite  $E_g$  :  $\chi + E_g = 4,05 \text{ eV} + 1,12 \text{ eV} = 5,17 \text{ eV}$  pour le c-Si massif. Pour l'encre *ICGp*, le dopage élevé et la faible taille des nanoparticules peuvent expliquer cette légère augmentation d'énergie d'ionisation. Pour l'encre *Mel3*, **la diminution de l'énergie d'ionisation est sûrement liée à l'introduction de défauts ou de contaminants (Na) dans la bande interdite.**

Concernant le paramétrage de la simulation des couches actives, le silicium amorphe a été utilisé comme matériau de référence car il possède les propriétés les plus proches des couches élaborées : faible conductivité électrique et grande quantité de défauts modifiant l'absorption. Afin de pouvoir simuler les dispositifs fabriqués, quelques caractérisations supplémentaires seraient nécessaires dans le futur, mesures de mobilité, temps de vie, densité d'états dans la bande interdite...

#### 4.1.2 Résultats et conclusions principales

Des modèles de cellules solaires PIN et NIP en a-Si:H (Figure 4.2) ont été simulés. Les paramètres matériaux sont définis dans l'Annexe H et la structure, le maillage et le code complet sont disponibles dans l'Annexe I.

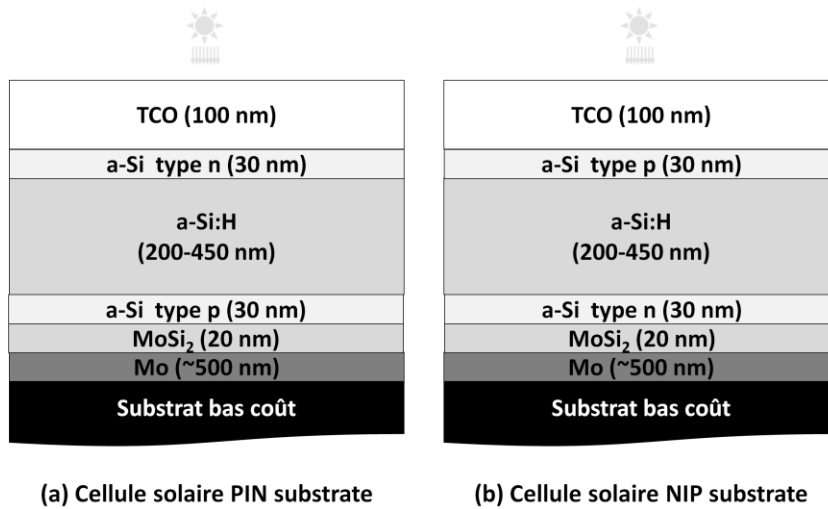


Figure 4.2 Structures de cellule solaire (a) PIN « substrate » et (b) NIP « substrate » considérant la formation d'une couche intermédiaire de disiliciure de molybdène de 20 nm (électrode réfléchissante face arrière)

Les rendements des deux structures ont été simulés en fonction de l'épaisseur de la couche  $i$  (Figure 4.3 a). **Les rendements sont supérieurs d'au moins 1% lorsque l'éclairement est effectué par la couche p** (structure NIP « substrate »).

Le a-Si:H non dopé est légèrement de type n (Street 1991) et la mobilité des trous  $y$  est bien inférieure à celle des électrons ( $\sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  contre  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Les recombinaisons des trous sont donc plus probables et il faut les photogénérer au plus proche de l'électrode de type p. Il est donc toujours préférable d'éclairer une cellule a-Si:H à travers la couche p.

Dans ce travail il a été impossible de réaliser des structures de types NIP « substrate » du fait de l'indisponibilité d'électrode transparente de type p. Il est tout de même important de noter que l'utilisation d'une électrode transparente de type p permettrait d'obtenir de bien meilleurs rendements (supérieurs de plus de 1%).

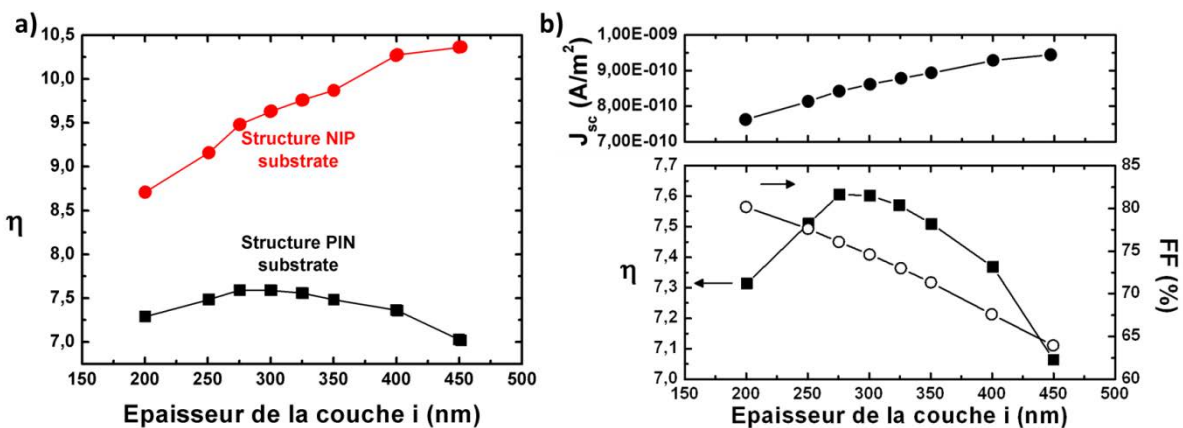


Figure 4.3 a) Comparaison des rendements en fonction de l'épaisseur de la couche  $i$  pour des structures substrate PIN et NIP. b) Variation des rendements, facteur de forme et densité de courant de court-circuit pour une cellule solaire « substrate » PIN en fonction de l'épaisseur de la couche  $i$ .

Pour les cellules solaires en  $\mu\text{-Si:H}$  le sens de l'éclairement n'a aucune importance pour des épaisseurs jusqu'à  $7\ \mu\text{m}$  (Gross et al. 2001). Il serait intéressant de réaliser une étude approfondie sur le sens d'éclairement de cellules solaires fabriquées à partir de NP Si, ce matériau pouvant se comporter optiquement et électriquement de manière sensiblement équivalente aux couches de  $\mu\text{-Si:H}$  en fonction du recuit appliqué.

**Le rendement maximal de la structure PIN 'substrate', pour les caractéristiques du matériau et des électrodes simulées, est fortement dépendant de l'épaisseur de la couche i** (Figure 4.3). La densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$  augmente avec l'épaisseur car tous les photons (surtout les moins énergétiques) ne sont pas absorbés (Figure 4.3 b). De plus, le facteur de forme diminuant (cf. Equation 1.2) avec l'augmentation de l'épaisseur de cette même couche, il est nécessaire d'utiliser des couches peu épaisses. En augmentant l'épaisseur de la couche i, le champ électrique diminue, ce qui réduit le courant. Le courant de recombinaison augmente alors fortement lui-aussi. **Le meilleur compromis est trouvé pour une épaisseur de la couche i comprise entre 240 et 300 nm** (maximum courbe structure PIN Figure 4.3 a).

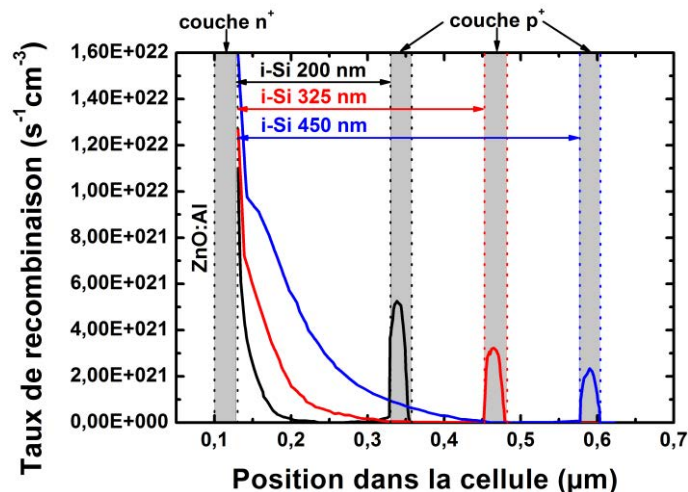


Figure 4.4 Simulations du taux de recombinaison (droite) dans une cellule en a-Si:H en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque (200, 325 et 450 nm).

Une forte recombinaison a lieu dans les couches de contact (parties grisées de la Figure 4.4). En effet, ces couches sont fortement dopées pour créer du champ et assurer une faible résistance de contact (Figure 4.1). Le taux de recombinaison y est donc très élevé. Il est donc essentiel de minimiser l'épaisseur de ces couches (quelques nanomètres) afin que les porteurs soient évacués de ces couches avant leur recombinaison (temps de transit inférieur à la durée de vie des porteurs). L'épaisseur de la couche de contact face avant impacte particulièrement le rendement car le taux de recombinaison dans cette dernière est au moins

deux fois supérieur à celui de la face arrière. **Les nanoparticules dopées utilisées dans ce travail ayant des tailles minimales de 20 nm et 100 nm pour les particules de types p et n respectivement il paraît impossible de réaliser ces fines couches par jet de matière (les recombinaisons seraient trop importantes).** Une cellule Schottky est donc envisagée. Dans cette structure, la couche intrinsèque est en contact direct avec les électrodes métallique et transparente. Une autre solution consiste à **réaliser une transition de dopage par voie métallurgique pour la face arrière.** Ces deux solutions seront développées dans la section 4.2.2.

Dans une structure PIN ou NIP,  $V_{oc}$  est fixé par le dopage des couches de contact. **Dans l'architecture Schottky,  $V_{oc}$  est fixé par la différence de travail de sortie  $\phi$  des électrodes.** Le choix de ces dernières devient donc crucial. La Figure 4.5 représente une comparaison entre une cellule PIN « substrate » avec une couche i de 300 nm, des électrodes de 30 nm dopées à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et une cellule Schottky avec une couche absorbante de 300 nm d'épaisseur, un dopage de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et des travaux de sortie de 4,8 et 3 eV pour la cathode (ZnO:Al) et l'anode respectivement. La valeur du travail de sortie de l'anode a été volontairement choisie éloignée de celle de la cathode pour simuler la création d'une grande différence de potentiel entre les électrodes. Cette différence joue directement sur la valeur du  $V_{oc}$ .

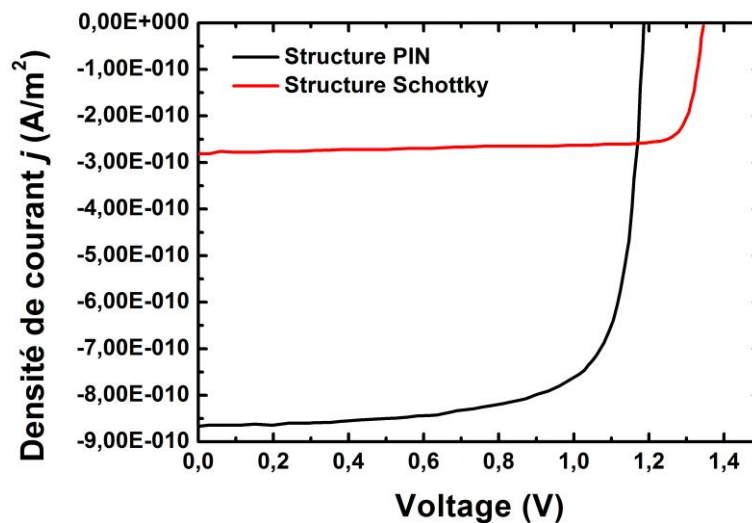


Figure 4.5 Simulation de courbes  $I(V)$  sous éclaircissement de cellules PIN et Schottky pour une épaisseur de couche absorbante de 300 nm.

La densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$  est bien plus faible pour la structure Schottky simulée que pour la structure PIN. Cela est en partie dû au fait qu'un dopage de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (type p) a dû être utilisé pour que la simulation converge. Cependant cette concentration en impuretés provoque une diminution du courant récolté par recombinaison.

---

En conclusion, **l'utilisation du jet de matière ne permet pas actuellement la réalisation d'architectures classiques de cellule comme les empilements PIN et NIP.** Trois points limitant devront être levés afin d'y parvenir :

- **Approvisionner des nanoparticules de Si fortement dopées ( $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) de faible taille (<10 nm),**
- **Améliorer le dépôt pour réaliser des couches très fines <50 nm,**
- **Maîtriser le dépôt d'une électrode transparente conductrice de type p.**

Une fois ces trois conditions levées, des cellules solaires en couche mince à partir de nanoparticules de silicium pourront théoriquement atteindre des rendements proches des cellules en a-Si:H et  $\mu\text{c-Si:H}$  ( $\eta > 8\%$ ).

Cependant, des **structures Schottky et la réalisation de dopage par transition métallurgique** sont envisageables. Leur réalisation permettrait déjà de démontrer le potentiel du jet de matière pour la réalisation de cellules solaires en couche mince de Si. Dans cette optique, les propriétés optiques des couches minces réalisées dans le chapitre 3 doivent être évaluées et les diverses interfaces Si/électrodes étudiées.

## 4.2 Couches individuelles et interfaces Si/métal

Après avoir défini l'architecture des cellules à réaliser pour obtenir les meilleurs rendements compte-tenu des possibilités technologiques, il convient de réaliser et caractériser les couches unitaires et les interfaces. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'application d'une étape de recuit est essentielle pour passer d'une juxtaposition d'éléments discrets, les nanoparticules, à un matériau cohérent permettant le transport des porteurs de charge. Dans ce qui suit, nous caractériserons donc les propriétés optiques des couches absorbantes ( $\text{MeI}_3$ ) recuites par RTA. Il est aussi nécessaire d'appliquer une étape de recuit après impression des nanoparticules de silicium sur les électrodes métalliques afin d'optimiser l'interface métal/semiconducteur. Par la suite, nous étudierons l'évolution des interfaces électrodes/NP Si imprimées avec le recuit.

### 4.2.1 Couche absorbante

Dans le chapitre précédent, l'évolution de la microstructure avec le recuit a été étudiée. Les propriétés électriques des couches ont été mesurées afin d'évaluer le degré de frittage des nanoparticules. Il est nécessaire d'ajouter des mesures optiques à ces mesures électriques afin d'évaluer le potentiel de cette couche de silicium imprimée et recuite comme absorbeur pour une cellule solaire. L'absorbeur devant être préférentiellement intrinsèque, nous avons imprimé l'encre non dopée  $\text{MeI}_3$  sur des substrats en quartz selon le procédé décrit dans le chapitre 2.



Des mesures optiques réalisées à l'IRDEP sont présentées dans la Figure 4.6 pour ces couches recuites par RTA et  $\mu$ W sous  $N_2$  à différentes températures. Un spectrophotomètre Lambda 900 de Perkin Elmer a été utilisé pour ces mesures.

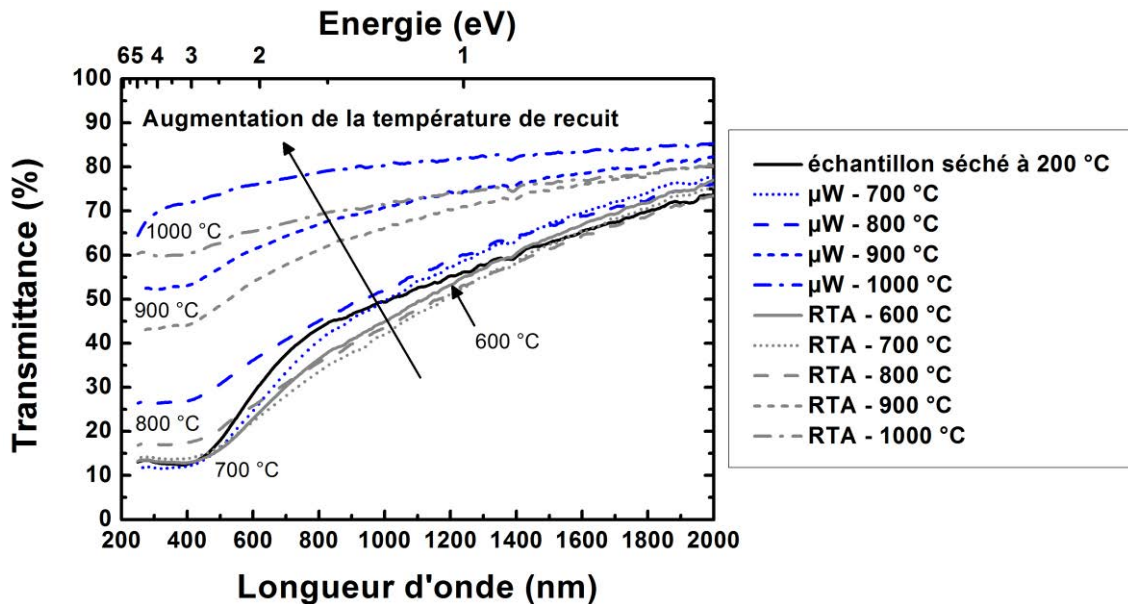


Figure 4.6 Courbes de transmittance pour des recuits RTA et  $\mu$ W sous  $N_2$  avec palier de 5 min à différentes températures. La courbe de transmittance d'un échantillon séché a été ajoutée pour faciliter la comparaison.

La transmittance est modifiée en fonction de la température de recuit. Elle est observable dès un recuit à 600 °C (début du frittage). De manière générale, **la transmittance augmente avec la température de recuit**. Cela est dû à quatre effets en parallèle : **la croissance de la taille des grains menant à un matériau plus cristallin donc à une absorption plus faible, l'amincissement de la couche par densification lors du frittage, l'apparition de fissures et porosités ouvertes ouvrant un chemin direct pour les faisceaux lumineux et à la formation de dioxyde de silicium transparent**. Des mesures de réflectivité et d'épaisseur s'avèrent nécessaire pour estimer le coefficient d'absorption  $\alpha$  des couches. Cependant la réflexion des couches est difficile à mesurer étant donné la grande rugosité de la surface. (Drahi et al. 2013c)

Concernant l'aspect des courbes, aucune transition abrupte n'est visible sur les spectres et il est donc difficile d'observer une modification de la cristallinité de l'échantillon. L'absorption doit être en majeure partie assistée par les défauts. Avec l'augmentation des températures de recuit, la couche se densifie (voir chapitre 3) provoquant le déplacement des courbes vers les plus hautes transmittances. Des trous ou fissures apparaissent dans les couches ce qui explique la transmittance non nulle à basse longueur d'onde (200-400 nm).

**Une différence est cependant notable entre les échantillons recuits par  $\mu$ W et ceux recuits par RTA.** La plus grande transmittance des premiers peut notamment s'expliquer

---

par des **grains de silicium de plus grande taille** (meilleure cristallinité), mais aussi par une **densification plus faible** (mécanismes de frittage non-densifiants) provoquant une plus grande porosité pouvant mener à la création de trous dans la couche.

#### 4.2.2 Etude de l'interface NP Si/électrode métallique face arrière

Dans le chapitre 2 des impressions de NP Si :  $MeI_3$ ,  $ICGn$  et  $ICGp$  (Table 2.2) ont été réalisées sur des substrats en quartz recouverts par deux types d'électrodes métalliques : des couches minces de molybdène et d'aluminium. Le choix de ces matériaux correspond à deux approches qui seront décrites dans cette section.

La formation d'un « back surface field » ou d'un siliciure est généralement obtenue par dépôt de couches de métal sur des substrats en c-Si. L'introduction de NP Si provoque des changements géométriques, morphologiques et de cinétique importants qu'il est nécessaire d'étudier. Pour cela une collaboration a été menée avec l'**Université de Gand (Ghent University) en Belgique**. Des analyses de diffraction par rayons X (DRX) in situ nous ont permis d'étudier la formation du contact face arrière à partir de couches minces de métaux sur lesquelles ont été imprimées des NP Si.

L'équipement utilisé permet des mesures in situ dans une fenêtre  $\theta$ - $2\theta$  de  $20^\circ$  toutes les 2-5 secondes lors d'un chauffage ( $20$ - $1100^\circ\text{C}$ ) sous gaz inerte (He) avec des rampes allant jusqu'à  $10^\circ\text{C/s}$ . Des mesures classiques plus larges peuvent être réalisées avant et après le traitement thermique ou à une température fixe. Un tube à rayon X à cathode en cuivre a été utilisé.

##### 4.2.2.1 Etude de la formation d'un contact $p^+$ Si / Al

Le contact métallique face arrière des cellules solaires en c-Si et poly-Si est généralement obtenu par sérigraphie d'une pâte d'un composé d'aluminium (particules ou paillettes micrométriques) et de liants organiques suivi d'un recuit à haute température ( $>>T_{m,Al}$ - $660^\circ\text{C}$ ). Ce dernier permet la création d'une **zone dopée  $p^+$**  appelée « **Back Surface Field** » (**BSF**) permettant de diminuer fortement la vitesse de recombinaison de surface en réduisant la densité de porteurs minoritaires par l'introduction d'un champ électrique qui repousse ces derniers (Lölgen et al. 1993). De plus, une transition métallurgique et de dopage est réalisée. Elle permet d'assurer une bonne adhésion de la couche de Si sur le métal tout en réduisant la résistance de contact.

###### i. Mécanisme de formation d'un BSF sur une plaquette de c-Si

Pour expliquer le phénomène ayant lieu il est nécessaire de s'appuyer sur le diagramme de phases du système Al-Si (ASM-International 2004). Ce dernier contient un eutectique à  $577^\circ\text{C}$  pour une concentration massique en Si de  $12,6\%$ . Cela signifie qu'à partir du moment où une phase liquide est obtenue, un composé solide composé à  $87,4\text{ wt}\%$  d'Al et  $12,6\text{ wt}\%$  de

Si se forme lors du refroidissement. Si ce matériau est de nouveau chauffé il fondra à 577 °C. Des composés intermédiaires d'Al-Si fondront à des températures différentes (suivant les lignes de liquidus) de celles des matériaux purs.

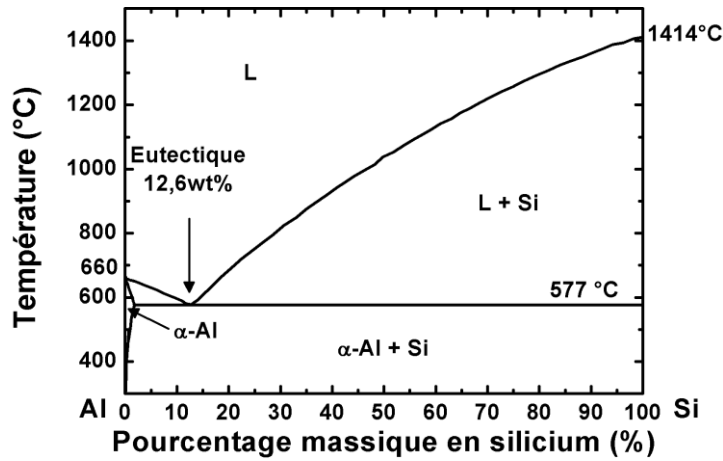


Figure 4.7 Diagramme binaire Al-Si

La Figure 4.8 montre la formation classique du contact face arrière en fonction de la température. Après dépôt par sérigraphie d'une pâte d'aluminium, le recuit provoque des modifications morphologiques et chimiques du système Al-Si. Dans un premier temps les solvants et liants organiques sont évaporés (a). A 660 °C (b), les particules ou paillettes d'Al fondent. Cette fusion commence à l'interface Si/Al car la diffusion du Si dans l'Al provoque la création de composés dont la température de fusion est plus basse (Figure 4.7). A plus haute température (c et d), l'Al est liquide et il y a formation d'un composé Al-Si liquide grâce à une meilleure diffusion du Si et de l'Al. Cette zone s'étend en majeure partie dans le volume initial d'Al mais aussi en partie dans le Si. Lors du refroidissement (e et f), les flux de diffusion sont inversés et la zone Al-Si liquide est remplacée par une zone dopé p<sup>+</sup> dans le Si (BSF) et deux alliages, eutectique et hypereutectique, solides dans le reste du volume.

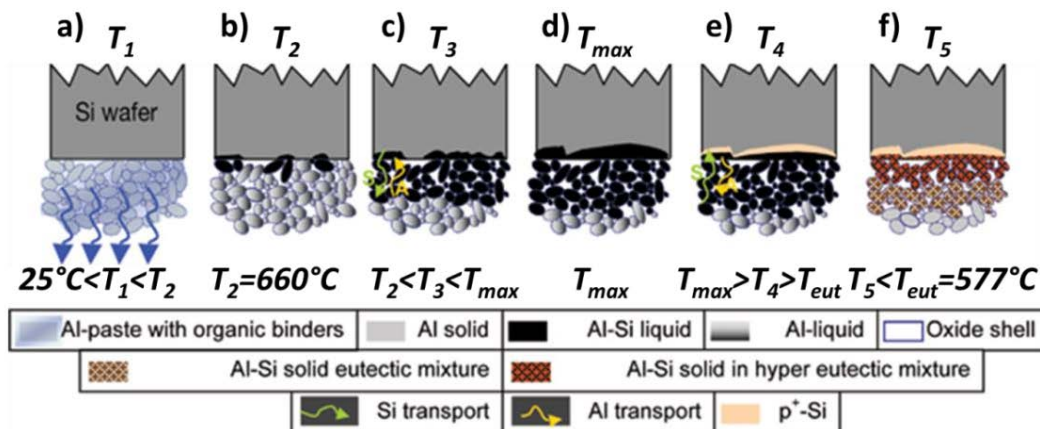


Figure 4.8 Modèle courant de la formation du BSF à base d'aluminium (Preu et al. 2010)

Par la réaction de l'Al et du Si, une **couche de Si de type p<sup>+</sup>** peut être formée à des **températures proches de 660 °C**. Cette technique permet de plus de former une transition métallurgique assurant une **faible résistance de contact et une bonne adhésion**. Il est maintenant nécessaire d'étudier comment l'introduction de NP Si en lieu et place de c-Si impacte la formation de ce BSF.

ii. Etude de la diffusion de l'aluminium dans le Si de type nanoparticulaire

Des couches minces (300 nm + 5 nm de couche d'accroche de Ti) d'Al ont été évaporées sur des substrats en quartz. Des NPs Si (*MeI3*) ont été imprimées sur ces substrats selon les procédés décrits dans la section 2.3.1. La Figure 4.9 montre le spectre DRX (Ghent University - UGent) initial avant analyse in situ et après séchage à 150 °C. Le diffractomètre montre que **l'Aluminium a une texture (111) selon la normale à la couche**, pic K $\alpha$  (111) à 38,6° et K $\beta$  (111) à 34,7°. Trois pics de Si de faible intensité confirment la cristallinité des particules et leur petite taille.

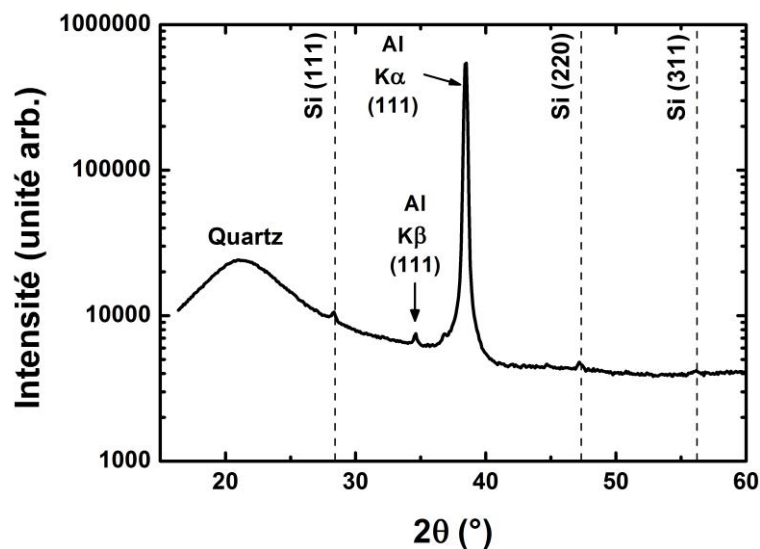


Figure 4.9 Spectre DRX des couches de NP Si (*MeI3*) imprimées sur électrode d'Al (UGent)

Une analyse in situ sous He avec une rampe de 5 °C/min jusqu'à 700 °C est présentée dans la Figure 4.10. Les mesures DRX in situ permettent de mesurer les intensités diffractées par le réseau cristallin sur une fenêtre  $2\theta$  de 20° avec une fréquence de quelques secondes tout en chauffant la chambre de mesure.

Les résultats sont représentés sur des cartographies tracées en fonction de la température ou du temps. La couleur est dépendante de l'intensité du pic (bleu = peu intense, rouge = très intense) en fonction de l'angle  $2\theta$ .

## Variation des intensités diffractées en fonction de la température

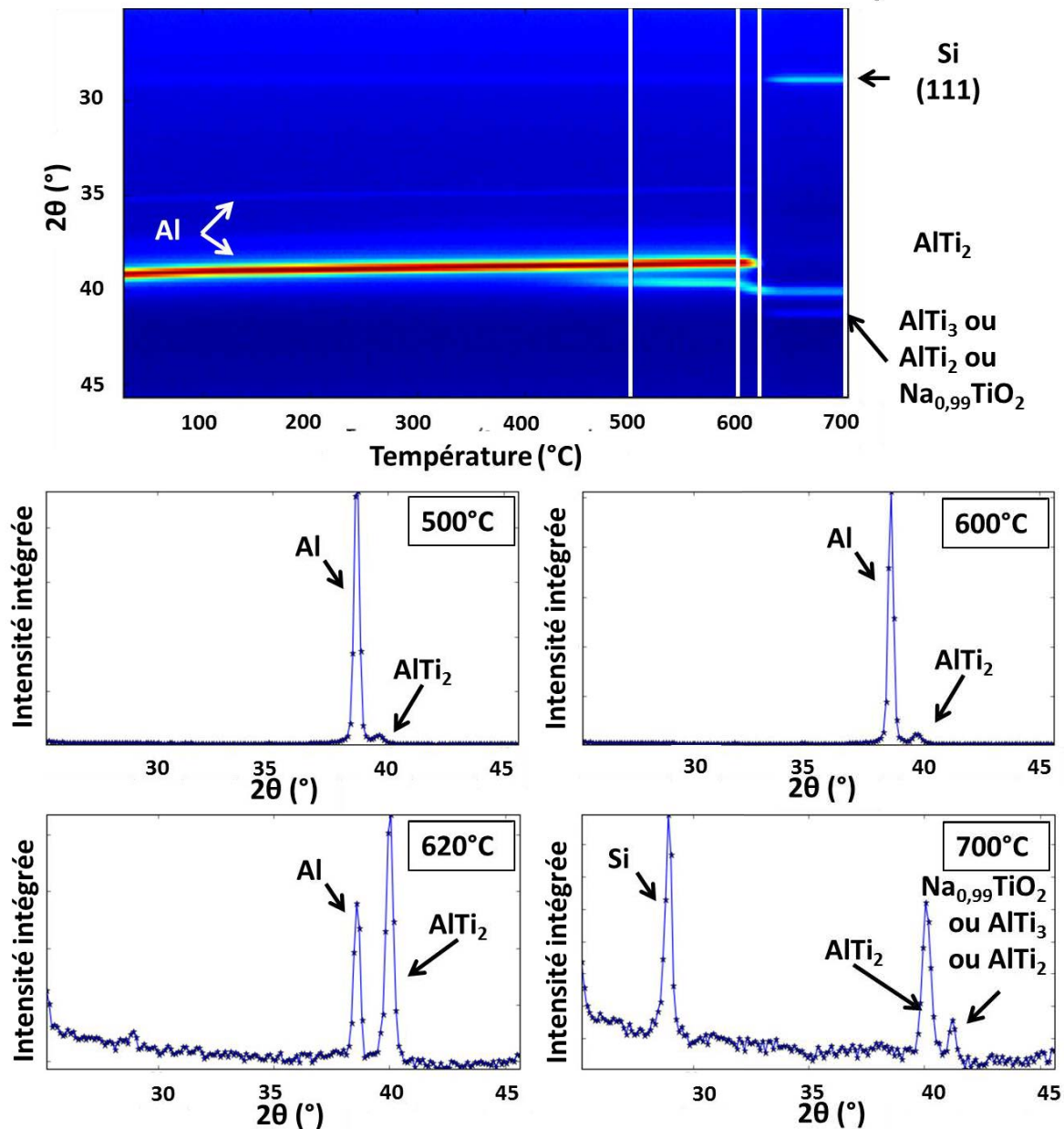


Figure 4.10 Variation des intensités DRX en fonction de la température ( $T_{amb}$ -700 °C – 5 °C/min) et spectres à 4 températures : 500, 600, 620 et 700 °C (expérience réalisée à UGent)

Jusqu'à environ 450 °C la présence de **pics de Si très peu intenses** à environ 26°, 47° et 56° correspondant aux orientations (111) (220) et (311) respectivement montrent que le film n'a aucune orientation préférentielle. De plus, l'intensité du pic d'Al 38,5° domine complètement le spectre. Durant le recuit, l'intensité de ce dernier diminue fortement jusqu'à disparaître au-dessus de 620 °C montrant **la fusion de l'Al à une température inférieure à celle attendue**. Cela peut être attribué à deux phénomènes : 1) la **formation d'un alliage eutectique par interdiffusion du Si et de l'Al** dans les couches étant donné

qu'aucune dépression de la température de fusion des couches minces d'Al n'a été observée au-dessus d'une épaisseur de couche de 10 nm (Jones and Wood 1964) et 2) la **réduction de l'oxyde de silicium par l'aluminium à toutes les températures** (voir diagramme d'Ellingham) qui permet donc d'éliminer la barrière d'oxyde et donc autorise la réaction entre le Si et l'Al et la création de cet eutectique.

Une deuxième étude DRX in-situ montre que **la fusion de l'Al peut avoir lieu à une température encore inférieure**. En chauffant rapidement ( $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ) à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , l'intensité du pic d'Al ( $111$ ) disparaît brutalement au bout d'environ 20 min. Après ce changement d'état et comme il a déjà été observé dans la Figure 4.10 l'intensité du pic de Si ( $111$ ) à  $28,8^{\circ}$ , très faible à l'état initial, augmente fortement. Cela est un signe de la **croissance des grains de Si**. L'image MEB de la Figure 4.11 montre d'ailleurs une croissance importante de cristaux sous forme d'aiguilles. Ces structures sont à éviter à tout prix pour permettre le dépôt de l'oxyde transparent conducteur sur cette couche ; par la suite il sera donc préférable de réaliser des recuits plus courts.

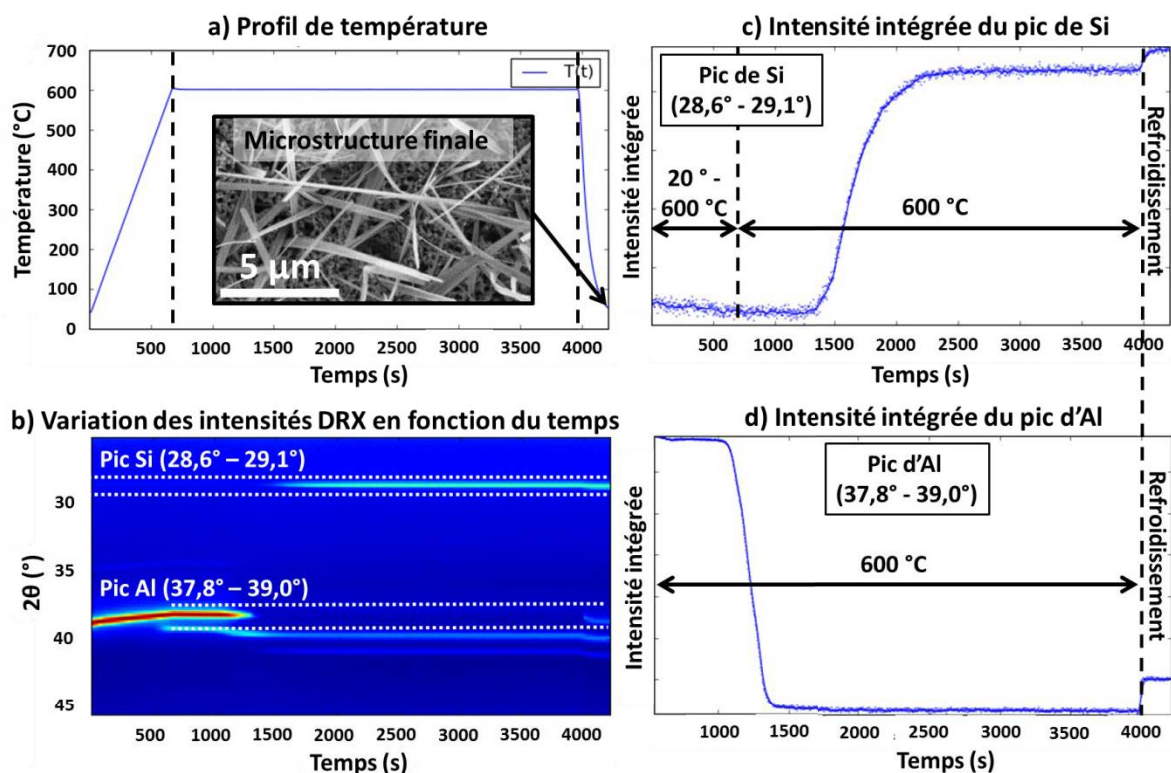


Figure 4.11 a) Profil de température (rampe  $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  – palier 1h) et image MEB de la couche finale, b) variation des intensités DRX en fonction de la température et intensités intégrées des pics c) de Si ( $2\theta=28,6-29,1^{\circ}$ ) et d) d'Al ( $2\theta=37,8-39^{\circ}$ ) (expérience réalisée à UGent)

Une comparaison des spectres avant et après analyse DRX in situ ( $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  –  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  1 h) montre l'évolution globale de la cristallinité du matériau (Figure 4.12). Il y a création de composés  $\text{AlTi}_2$  et possiblement de  $\text{Na}_{0,99}\text{TiO}_2$ . L'intensité des pics d'Al diminue fortement

alors que celle des pics de Si augmente. La faible intensité de ces derniers avant recuit étant attribuée au manque d'orientation préférentielle et à la petite taille des domaines cristallins, la **croissance de cristaux de Si** est évidente. Une orientation préférentielle de ces cristaux de Si est observable selon la direction (111). **L'aluminium est consommé pour la formation du BSF et d'un alliage eutectique sans orientation préférentielle.** L'aluminium agit donc ici comme un **catalyseur de croissance cristalline du silicium et un transfert de texture (111) semble même avoir lieu.** Cependant les cristaux de Si croissent aussi selon d'autres directions (220) et (311) mais de manière moins intense.

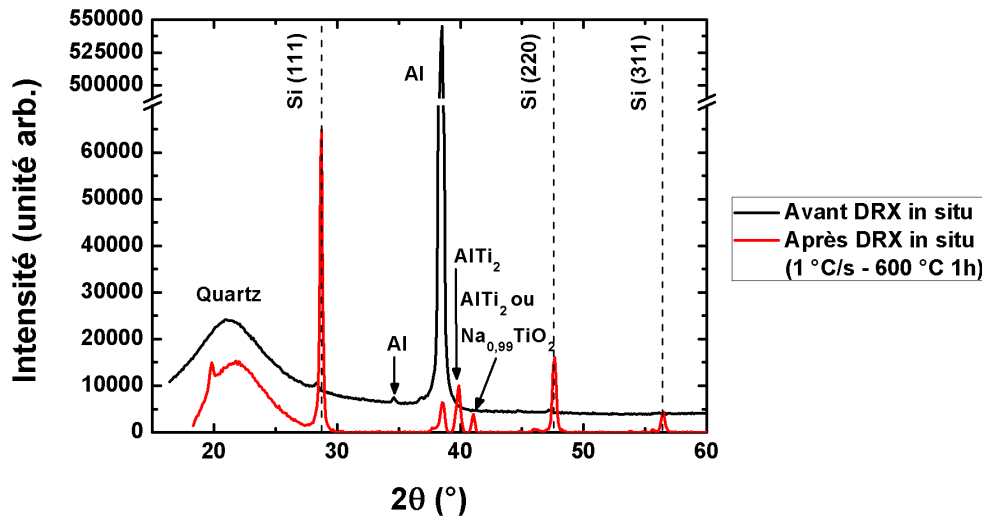


Figure 4.12 Comparaison des spectres DRX avant et après analyse in situ (1 °C/s – 600 °C 1 h)

Des recuits courts réalisés par RTA sous  $N_2$  ont donc été réalisés avec trois profils thermiques : 600 °C – 1 min, 600 °C – 5 min et 700 °C – 1 min (10 °C/s sous  $N_2$ ). Afin de vérifier s'il y a eu formation d'un eutectique des coupes ont été réalisées grâce à un polisseur ionique (Gatan Ilion +) sur les couches à base d'encre  $MeI_3$  qui montrent un changement structural en surface (Figure 4.13). Trois phases aux contrastes très différents sont identifiables : le substrat en quartz en foncé, la couche d'aluminium de 300 nm et la couche poreuse de NP Si qui a commencé à se densifier et même à cristalliser.

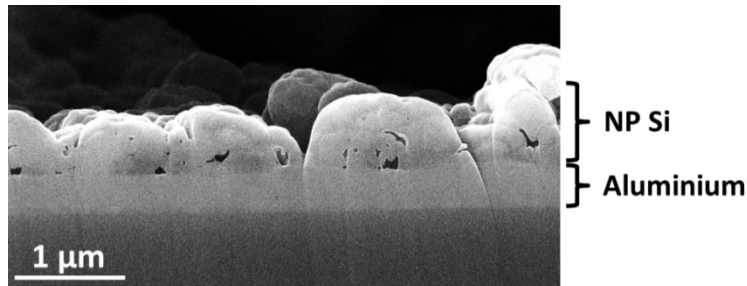


Figure 4.13 Image MEB d'une couche imprimée de NP Si ( $MeI_3$ ) RTA à 600 °C - 5 min

Une analyse MEB/EDX présente les résultats après métallisation (7,5 nm par Precision Etching Coating System - PECS Gatan) pour trois profils thermiques (Figure 4.14). Elles permettent d'identifier les régions où les différentes espèces sont présentes. Pour les trois profils thermiques, l'Al est concentré dans la couche initiale déposée par évaporation, mais une certaine quantité a diffusé dans le silicium. Cependant, plus la température et le temps de recuit sont élevés, plus la couche contenant de l'Al est épaisse. Ce point prouve la **formation d'un BSF et d'un alliage eutectique**. L'oxygène est principalement situé dans le substrat en quartz et un peu dans la couche de NP Si. Le sodium semble lui présent dans toute la structure de l'empilement. Il est notable que l'intensité du pic  $K\alpha$  du Na est bien plus importante pour le profil thermique 700 °C - 1 min sous  $N_2$ . Il semble que la **diffusion de cette espèce soit fortement exacerbée à partir de 700 °C**.

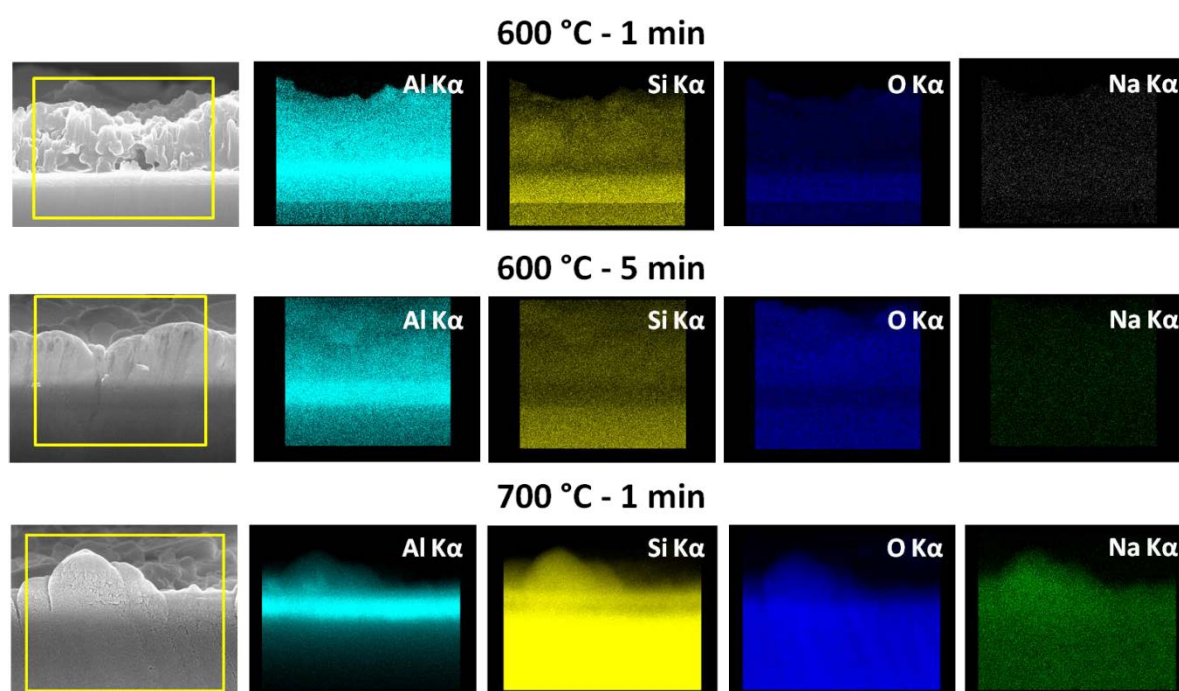


Figure 4.14 Cartographie EDX de coupes d'interfaces Al/NP Si (Me13) avec identification des éléments Al, Si, O et Na pour différents profils thermiques.

Des mesures électriques ont été réalisées sur ces couches en posant directement des pointes sur les couches de NP Si recuites avec ces trois profils thermiques (Figure 4.15).



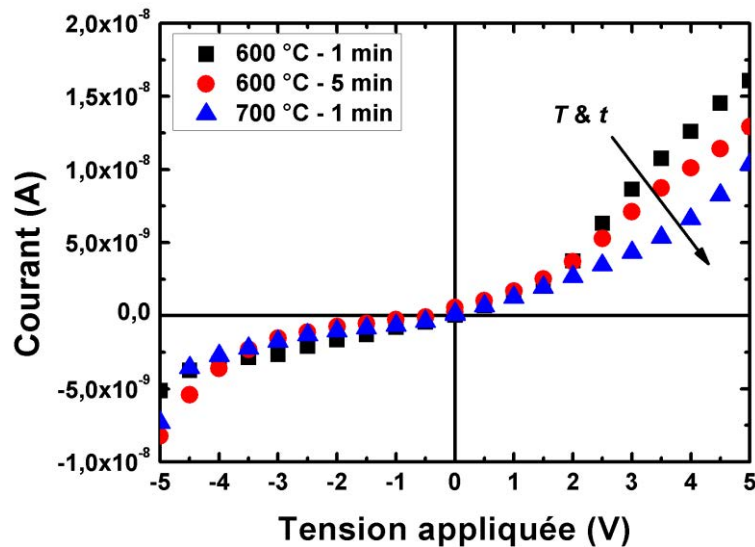


Figure 4.15 Courbes  $I(V)$  de couches de Si imprimé ( $MeI_3$ ) sur électrode en Al à différents temps et températures

Les courbes  $I(V)$  sont asymétriques. Les mesures électriques montrent une plus faible conductivité électrique des couches pour une température et un temps supérieurs de recuit. Les porteurs de charge prennent toujours le chemin le moins résistif, ici l'aluminium. **En augmentant le temps et la température de recuit, la couche d'Al est consommée ce qui a pour effet de diminuer son épaisseur et donc d'augmenter la résistivité de l'empilement Al/Eutectique/BSF/Si.**

La création d'un BSF est obtenue à une température plus faible que dans les procédés standards mettant en jeu des pâtes d'Al et une plaquette de c-Si. Cela est permis par l'utilisation de NP Si montrant une coalescence à des températures proches de 600 °C et ayant une forte surface d'échange. Cependant, il serait intéressant dans le futur de déposer des couches plus épaisses d'Al afin de ne pas consommer une épaisseur si importante de l'électrode face arrière et de conserver une résistivité basse pour l'électrode. Des couches de ZnO:Al d'environ 370 nm ont été déposées sur ces trois échantillons et les propriétés de ces cellules sont exposées plus tard.

### iii. Résultats préliminaires : recuit photonique de NP Si imprimées sur Al

Le recuit photonique (Pulseforge 3200) (cf. section 3.4) a été évalué pour la formation de l'interface NP Si/Al. Des recuits à atmosphère ambiante et sous hélium ont été réalisés (Figure 4.16).

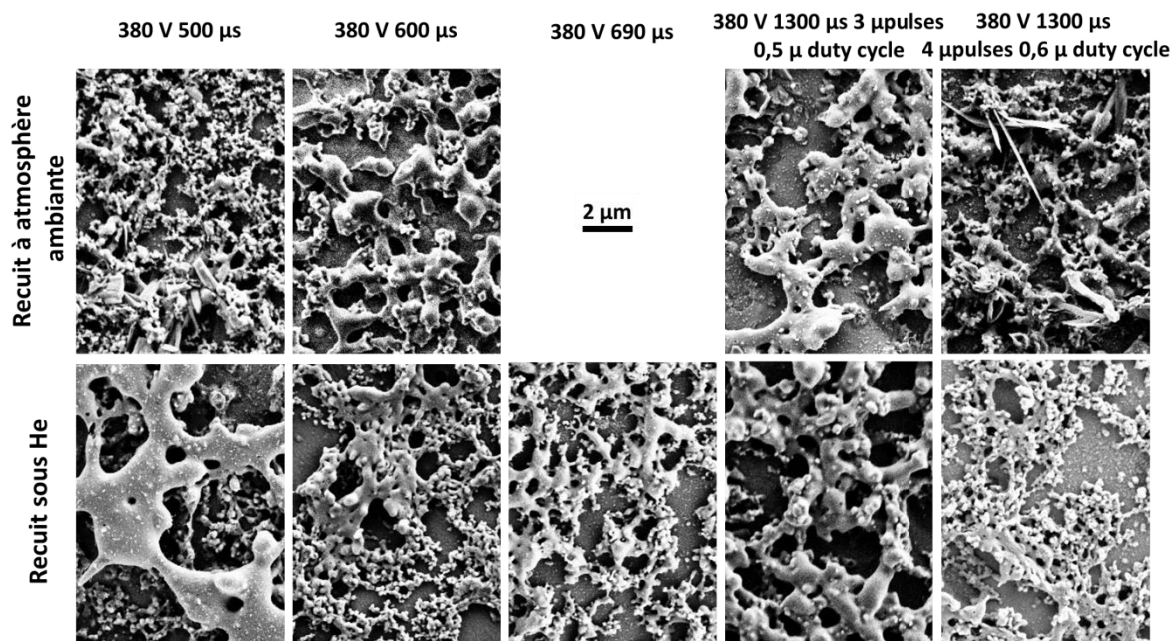


Figure 4.16 Echantillons de NP Si (*MeI3*) imprimées sur Al et recuits au Pulseforge 3200 à atmosphère ambiante et sous He

Les recuits montrent un frittage plus important à l'air que sous He. Cela est attribué à l'absorption du quartz de la chambre permettant les recuits sous atmosphère contrôlée. La microstructure est fortement hétérogène. **Dans le plan d'impression (plan xy), les nanoparticules de Si se regroupent en îlots.** De ce fait la moitié de l'électrode d'Al se retrouve visible. **Dans l'épaisseur (selon la direction z), une couche superficielle montre un frittage à un degré avancé (gros grains) alors qu'en s'approchant de l'électrode d'Al, en-dessous de cette couche superficielle, des nanoparticules sont toujours présentes.**

En effet, les nanoparticules en surface sont soumises à un pulse plus puissant que celles proche de l'électrode à cause de l'absorption des nanoparticules sus-jacentes. De plus, proche de l'électrode métallique, l'échauffement est rapidement dissipé par l'aluminium ( $\sim 200 \text{ W/mK}$ ) et le frittage des nanoparticules s'en trouve perturbé.

En l'état actuel, le recuit photonique ne permet pas de réaliser des couches continues avec une transition métallurgique comme le RTA. **Cependant, une optimisation du procédé de recuit et potentiellement l'utilisation de nanoparticules d'Al à la place d'une couche continue d'Al permettrait de limiter la dissipation de chaleur par la couche métallique. De cette manière, l'échauffement pourrait à nouveau avoir lieu permettant ainsi le frittage des NP Si.**

## 4.2.2.2 Etude de la formation du siliciure de molybdène

Le système Métal-Silicium M-Si est un système hors équilibre qui va évoluer afin de diminuer son énergie libre  $G$ . La formation d'un composé intermédiaire est énergétiquement plus favorable que la combinaison de deux éléments séparés. Sans apport d'énergie extérieur cette évolution vers le composé ayant la plus faible énergie libre peut prendre un temps très important (millions d'années) car la réduction de  $G$  est la seule force motrice du mouvement des atomes. Avec un apport énergétique extérieur, la diffusion des espèces se trouve exacerbée et la création de ces composés intermédiaires peut apparaître avec des temps de quelques minutes à quelques heures en fonction de l'énergie apportée. On obtient alors les siliciures. (Rivero 2005)

Le modèle idéal des étapes de formation d'un siliciure  $M_aSi_b$  à partir d'une couche métallique M déposée sur un substrat de silicium Si est représenté dans la Figure 4.17. La création du siliciure se réalise à l'interface entre le Si et le métal par interdiffusion. Une monocouche est créée où les espèces sont interdiffusées. Généralement, une espèce diffuse majoritairement (Table 4.2). Deux mécanismes peuvent avoir lieu pour la création de la couche de  $M_aSi_b$  : soit elle apparaît par nucléation à l'intérieur d'une région épaisse interdiffusée M+Si amorphe (Figure 4.17 c), soit elle croît par diffusion des espèces à travers cette monocouche (Figure 4.17 b). L'épaisseur de la couche intermédiaire de siliciure  $M_aSi_b$  augmente en consommant des atomes des deux phases avoisinantes jusqu'à disparition complète d'une des deux (Figure 4.17 d).

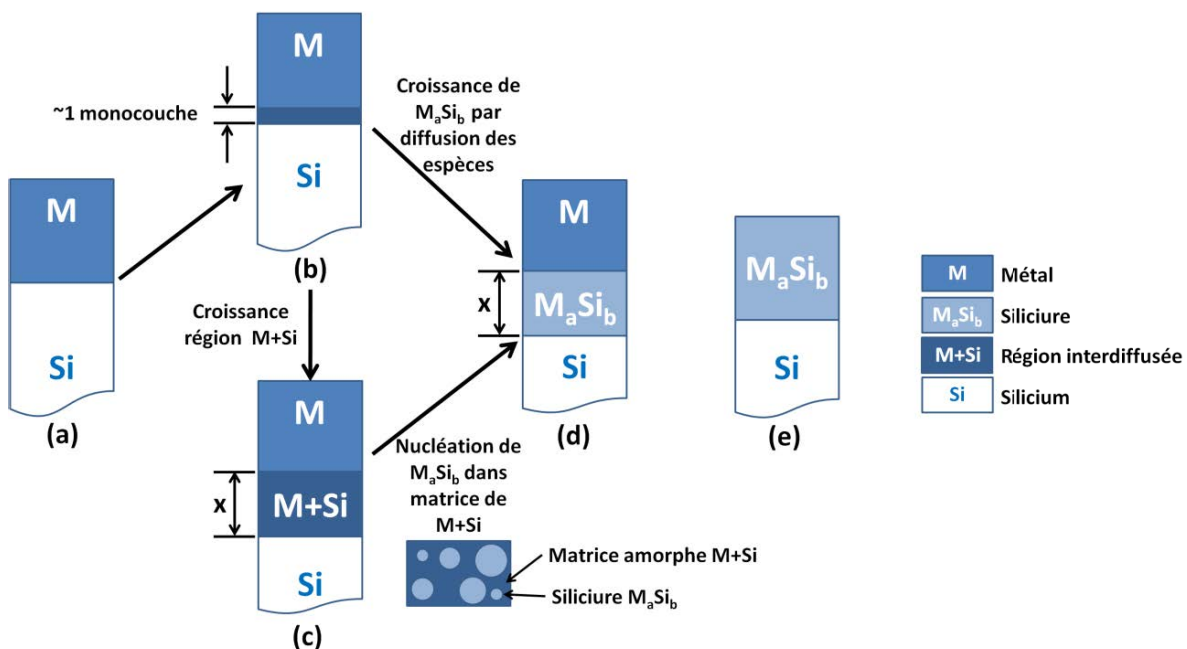


Figure 4.17 Réaction de formation idéale d'un siliciure

Les siliciures les plus communs en microélectronique sont le siliciure de titane  $TiSi_2$ , le siliciure de cobalt  $CoSi_2$  et le siliciure de nickel  $NiSi$ . Ils sont utilisés comme des couches de transition entre le silicium mono et polycristallin dopés et les métaux permettant les prises de contact sur les drains, grilles et sources des transistors. Ils permettent une bonne adhésion des métaux sur le silicium et une réduction des résistances de contact. La Table 4.2 présente les principales caractéristiques des siliciures les plus utilisés en microélectronique ainsi que le siliciure de molybdène étudié dans ce travail. Les valeurs sont données pour des couches de métaux déposées sur du silicium massif.

Table 4.2 Principales caractéristiques de quelques siliciures en couches minces (Drummond 1999; Maex and Van Rossum 1995; Rivero 2005). Le terme « unité » représente une valeur volumique.

Siliciure	$TiSi$ C54	$CoSi_2$	$NiSi$	$MoSi_2$
Température de formation (°C)	700-900	650-900	350-750	525
Température de fusion (°C)	1500	1330	900	2020
Unité de Si consommé par unité de métal	2,22	3,61	1,83	2,57
Unité de siliciure formé par unité de métal	2,44	3,49	2,01	2,60
Espèce diffusante majoritaire	Si	Co	Ni	Si
Résistivité ( $\mu\Omega.cm$ )	80	15	10-20	12-20
Travail de sortie (eV)	4,24	4,76	4,92	4,64

Le  $MoSi_2$  est largement utilisé comme élément chauffant dans les fours grâce à sa haute température de fusion et son excellente résistance à l'oxydation. Il est généralement obtenu sous forme massive par frittage de poudres de Si et de Mo à hautes températures. Il est aussi utilisé comme couche protectrice pour protéger les métaux de l'oxydation. Dans ce cas, il est généralement déposé par co-pulvérisation (Yao et al. 1999).

Sa résistivité ainsi que sa température de formation relativement basse en font un matériau à très fort potentiel pour la microélectronique. C'est aussi un bon candidat sous forme massive pour la thermoélectricité grâce à sa conductivité thermique ( $\kappa=66,2$  W/m.K à 23 °C et 28,6 W/m.K à 1423 °C) ainsi que sa résistivité électrique ( $\rho=35$   $\mu\Omega.cm$  à 23 °C et  $\rho=4.10^2$   $\mu\Omega.cm$  à 1700 °C) sur une large gamme de température (Martel 2011).

Le diagramme de phases du système Mo-Si montre la présence de trois composés :  $Mo_3Si$  (cubique  $A15$ ),  $Mo_5Si_3$  (tétragonal D8m) et  $MoSi_2$  (tétragonal  $C_{1ub}$  t- $MoSi_2$  et hexagonal  $C_{4o}$  h- $MoSi_2$ ) (Figure 4.18) (ASM 1973; Doland 1988).

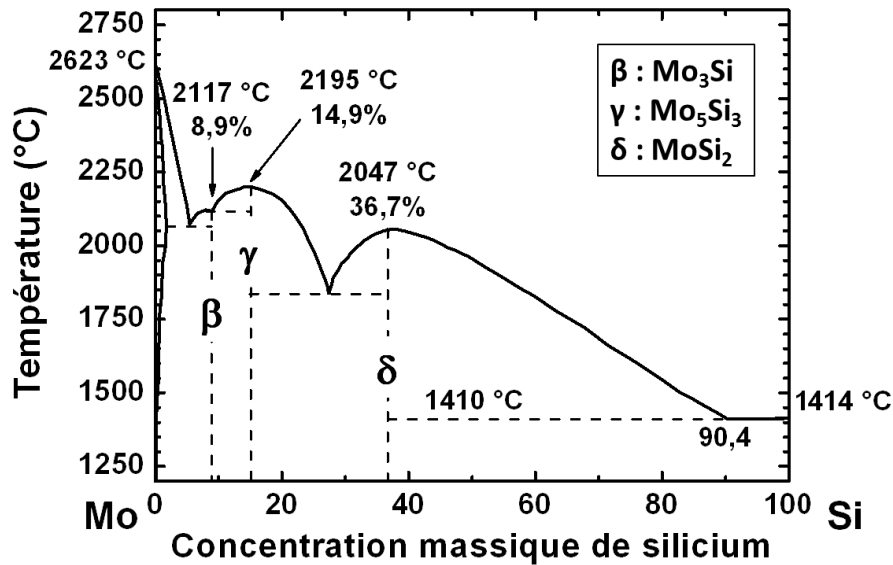


Figure 4.18 Diagramme de phase binaire du système Mo-Si

Le  $\text{MoSi}_2$  est connu sous deux formes cristallines : une forme tétragonale  $t\text{-MoSi}_2$  ( $a=b=3,203 \text{ \AA}$ ,  $c=7,855 \text{ \AA}$  et  $z=0,333$ ) et une forme hexagonale  $h\text{-MoSi}_2$  ( $a=4,613 \text{ \AA}$  et  $c=6,424 \text{ \AA}$ ). Des études sur ce matériau ont montré qu'avec l'augmentation de la température et/ou du temps la phase  $h\text{-MoSi}_2$  tend à se cristalliser en  $t\text{-MoSi}_2$ . Le  $h\text{-MoSi}_2$  semble donc être une phase intermédiaire avant la création de  $t\text{-MoSi}_2$ . (Doland 1988; Loopstra 1992)

Il est cependant peu utilisé en microélectronique à cause des fortes contraintes (jusqu'à 2 GPa pour des couches de 200-300 nm) dans les couches de siliciure provoquées par la différence de paramètre de maille entre le Si et le  $\text{MoSi}_2$  (tétragonal et/ou hexagonal). Des contraintes encore plus grandes sont attendues pour des couches plus épaisses. Elles pourraient provoquer l'apparition de fissures et l'écaillage des couches. (Loopstra 1992)

L'utilisation de couches imprimées de nanoparticules de Si pouvant accommoder la contrainte grâce à la porosité et aux mouvements de ces dernières ouvre donc de nouvelles possibilités qui sont exposées dans la suite de ce travail.

#### i. Motivation et objectifs

Les couches minces de molybdène sont utilisées comme électrodes face arrière dans les cellules solaires en CIS et CIGS. En effet, le Mo réagit avec le sélénium pour créer un séléniure et il est aussi un métal réfractaire qui supporte des recuits à température élevée (>500 °C) nécessaires pour la création des cristaux semiconducteurs de CIS/CIGS.

La siliciuration de couches minces (100 et 500 nm) de molybdène déposées par pulvérisation a été étudiées par MEB/EDX, Raman, DRX et DRX in-situ (UGent). Alors que le DRX et DRX in-situ permettent d'identifier facilement les phases créées à partir du moment où les volumes de ces dernières sont suffisamment importants, le Raman est sensible à la

création de composés M-Si sur une faible épaisseur depuis la surface. Enfin le MEB permet d'observer des changements de microstructure et d'identifier des phases en le couplant à l'EDX.

Peu d'études ayant été réalisées par Raman sur le siliciure de molybdène, l'identification de toutes les phases est malheureusement très difficile. Seul le  $\text{MoSi}_2$  est documenté (Doland 1988; Gesheva et al. 2000). Le spectre Raman (laser 488 nm) d'une référence en  $\text{MoSi}_2$  est montré Figure 4.19 et ses pics représentatifs sont identifiés. Les analyses  $\mu\text{Raman}$  ont donc été utilisées de manière comparative afin de vérifier si un composé avait été créé.

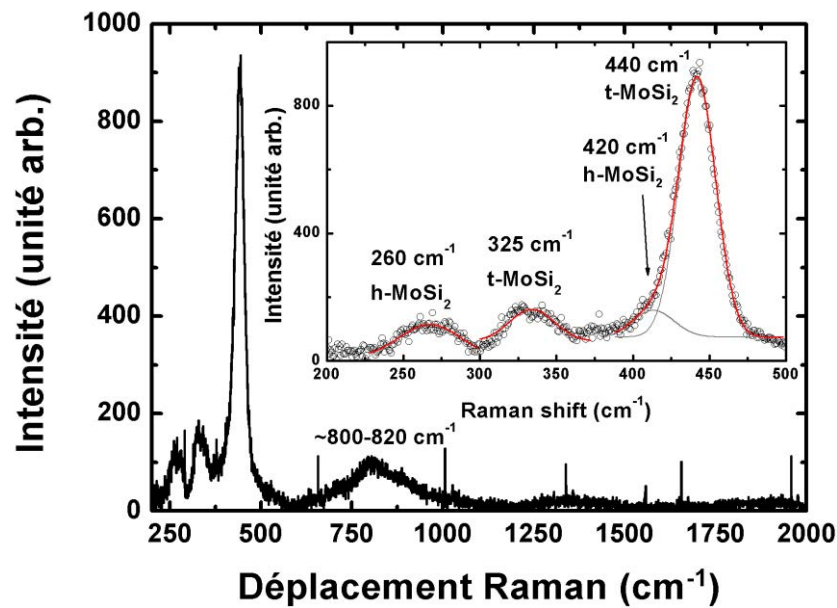


Figure 4.19 Spectre Raman (laser 488 nm) d'une référence en  $\text{MoSi}_2$

ii. DRX et étude Raman sur couches déposées par spin coating

Des nanoparticules de silicium ( $\text{AEI}$ ) ont été gravées au HF et dispersées dans l'éthanol par rinçages et centrifugations successifs. Elles ont ensuite été déposées par « spin coating » sur un morceau de plaquette de Si oxydée (200 nm) recouverte de Mo (500 nm). Elles ont finalement été recuites à 550 °C (dépassement à 600 °C quelques secondes) sous  $\text{N}_2$  au RTA 30 min (50 °C/s) (images MEB Figure 4.20). Le même recuit a été appliqué à des nanoparticules de Si non gravées au HF et donc oxydées ; pour référence.

On observe une **croissance de cristaux ayant deux formes différentes : des lamelles longues et des hexagones**. Pour l'échantillon gravé au HF les couches de Mo et de Si ont été consommées complètement. La croissance de ces cristaux sans orientations particulières, à priori de deux formes différentes, est originale concernant la création de siliciures. Elle résulte de l'absence de contrainte dans la couche de NP de Si et donc de la liberté totale que possèdent les cristaux pour croître.

Les expériences avec des nanoparticules oxydées ne montrent pas de croissance de cristaux. Des résultats dans la littérature semblent indiquer que l'oxyde natif autour de nanofils de silicium n'est pas une barrière de diffusion efficace (Lu and Tu 2007). **Il a été conclu qu'un oxyde plus épais ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{MoO}_3$ ) bloque la création du siliciure ou en tout cas la limite très fortement.**

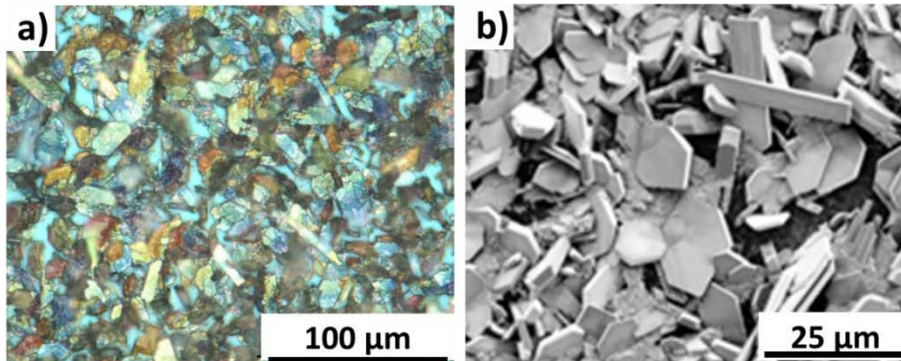


Figure 4.20 Images au microscope optique a) et au MEB b) de siliciure de Mo pour des NP de Si (AEI) gravées au HF.

Vu les tailles mises en jeu (plusieurs dizaines de microns), il est aisé de focaliser le spot laser du Raman ( $\sim 1 \mu\text{m}$  de diamètre) sur un seul cristal et donc d'observer la différence de réponse Raman entre les cristaux hexagonaux, en lamelle longue ou le substrat (Figure 4.21). Les spectres Raman des deux types de cristaux sont très ressemblants avec des pics à 116, 129, 158, 198, 217, 245, 283, 292, 337, 521, 665, 818 et  $996 \text{ cm}^{-1}$ , seule leur intensité relative varie.

Concernant l'échantillon gravé au HF le pic du c-Si à  $520,7 \text{ cm}^{-1}$  apparaît seulement quand le spot du laser est placé dans un espace entre deux cristaux (spectre Substrat de la Figure 4.21). Des analyses EDX montrent que la couche de Mo a été entièrement consommée et que l'espace entre deux cristaux correspond au substrat de c-Si oxydé.

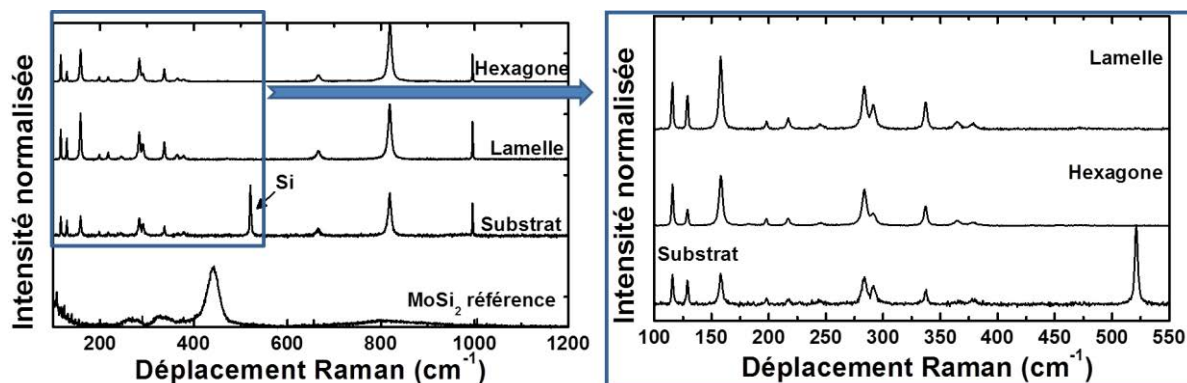


Figure 4.21 Spectres Raman de NP Si désoxydées au HF sur Mo (500 nm) recuites au RTA sous  $\text{N}_2$  à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  - 30 min ( $50 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ). L'encadré est un agrandissement dans la région  $100\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$  du spectre précédent.

Des analyses DRX sur l'échantillon gravé au HF confirment la présence de  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{SiO}_2$  (Figure 4.22). Les pics Raman observés correspondent donc très probablement à ces phases. Il est étonnant de ne voir apparaître aucun des pics Raman du  $\text{MoSi}_2$  de la littérature. Comme exposé auparavant les études sur la formation du siliciure de Mo se font généralement à partir de couches minces denses de Mo sur un mono ou polycristal de silicium. La grande surface de contact ainsi que la présence de contrainte dans les couches a une grande influence sur la croissance des siliciures. Ici les contacts sont ponctuels et la surface totale d'échange très faible. L'orientation cristalline préférentielle du Mo (101) en z peut aussi provoquer l'apparition de certaines orientations cristallines plus favorables pour le siliciure de molybdène.

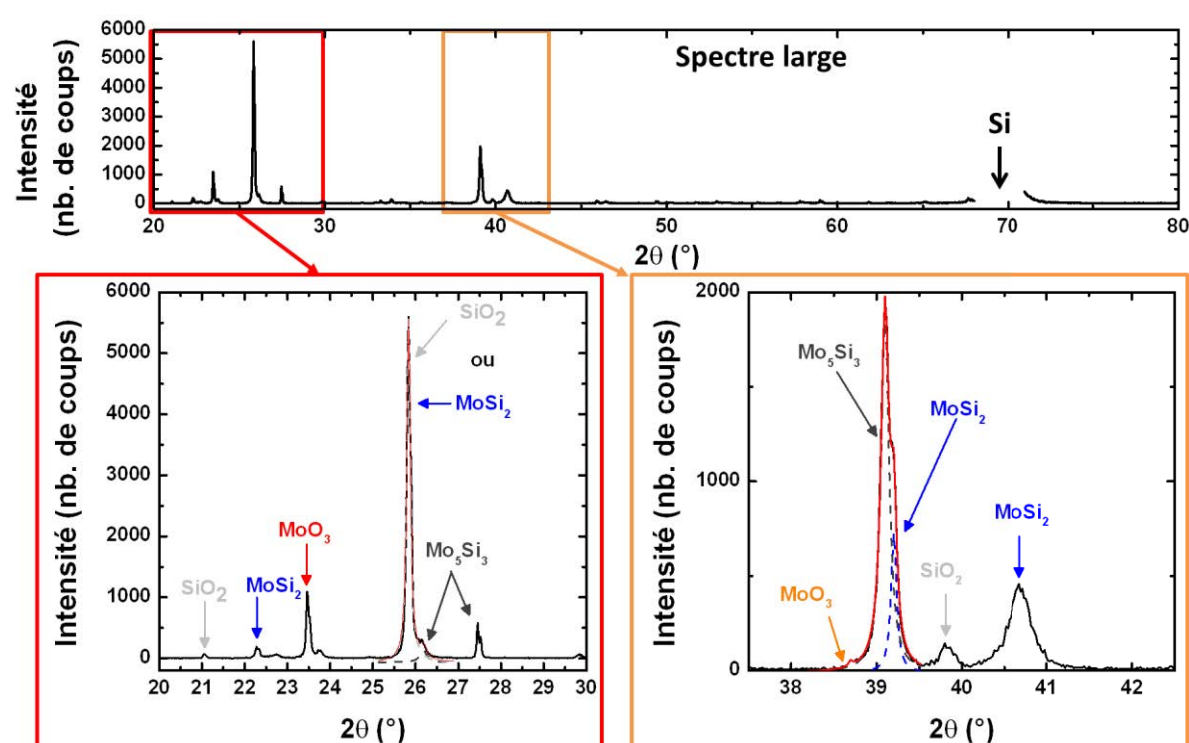


Figure 4.22 a) Spectre large DRX d'une couche de NP de Si sur Mo (500 nm) recuite à 550 °C 30 min sous  $\text{N}_2$  au RTA. Le pic de Silicium à 70° a été extrait. b et c) Agrandissements et identification des pics.

La siliciuration a été aussi réalisée par recuit microondes. Des recuits sous  $\text{N}_2$  à différentes températures : 500, 525, 550 et 600 °C, sans palier et rampes d'environ 50 °C/min. Des analyses Raman (488 nm) et MEB ont ensuite été réalisées sur les échantillons (Figure 4.23). Ces analyses confirment la création de composés entre 525 et 550 °C. Les pics visibles sur le spectre de l'échantillon recuit à 600 °C sont aussi présents dans la Figure 4.21 à une intensité bien plus faible comparée aux autres pics. Cela semble indiquer que ces pics représentent une étape de nucléation sur les grains initiaux de Mo comme le confirment les images MEB.



Ces couches de grains nanométriques ont une couleur dorée qui permet d'identifier le changement de microstructure à l'œil.

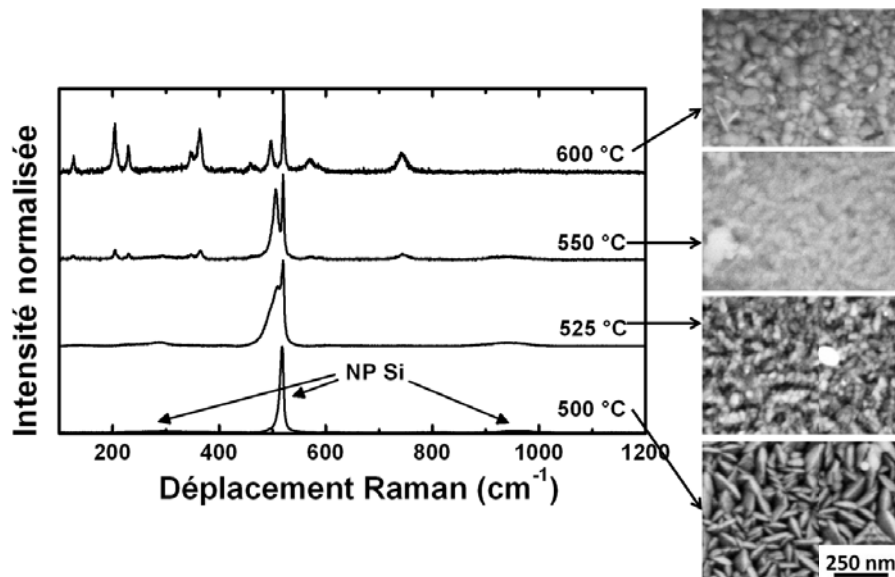


Figure 4.23 Spectres Raman (488 nm) et images MEB correspondantes de couches de NP Si oxydées déposées par « spin-coating » sur une couche mince de Mo (500 nm).

### iii. Etude par diffraction par rayons X in situ de nanoparticules de Si imprimées

La siliciuration de couches minces de molybdène déposées par PECVD après dépôt de NP Si par « spin coating » montre un potentiel intéressant mais la gravure HF préalable de ces dernières est essentielle afin de permettre ou d'améliorer la cinétique de siliciuration. Le recuit microonde semble être une solution alternative dans le cas où les particules sont oxydées.

La **physico-chimie de surface des nanoparticules semble donc encore être un paramètre essentiel à prendre en compte**. Il est donc nécessaire d'étudier la siliciuration des couches imprimées afin d'observer l'impact des composants de l'encre. L'encre  $MeI_3$  (encre intrinsèque et montrant un frittage à basse température) a été imprimée sur des couches minces de Mo déposées par pulvérisation sur des substrats en quartz.

Les analyses DRX avant recuit confirment la présence de grains de Si de taille nanométrique avec des pics de faible intensité à  $28,4^\circ$ ,  $47,3^\circ$  et  $56,1^\circ$ . La phase majeure est celle du Mo d'orientation (110) à  $40,5^\circ$  (deuxième pic à  $59,6^\circ$ ). Etant donné la difficulté à fabriquer un siliciure de molybdène riche en silicium ( $MoSi_2$ ) l'étude a été menée principalement sur des couches minces de Mo de 100 nm.

La création de siliciure de Mo est attendue à des températures comprises entre  $500^\circ C$  et  $600^\circ C$  (Maex and Van Rossum 1995; Rivero 2005). Les expériences menées dans le chapitre 3 montrent que la coalescence des nanoparticules de Si commence à ces températures mais qu'il est nécessaire de les recuire à une température plus élevée pour obtenir de meilleures

conductivités électriques et des couches plus denses. En prenant en compte le fait que de l'oxyde se développe pour  $T > 800$  °C, les mesures DRX in situ ont donc été réalisées entre  $T_{amb}$  et 800 °C. De plus, des recuits à ces valeurs sont compatibles avec l'utilisation de substrats en verre spéciaux (verre). Une rampe lente de 5 °C/min a été appliquée jusqu'à un palier de 800 °C pendant 1 h sous He.

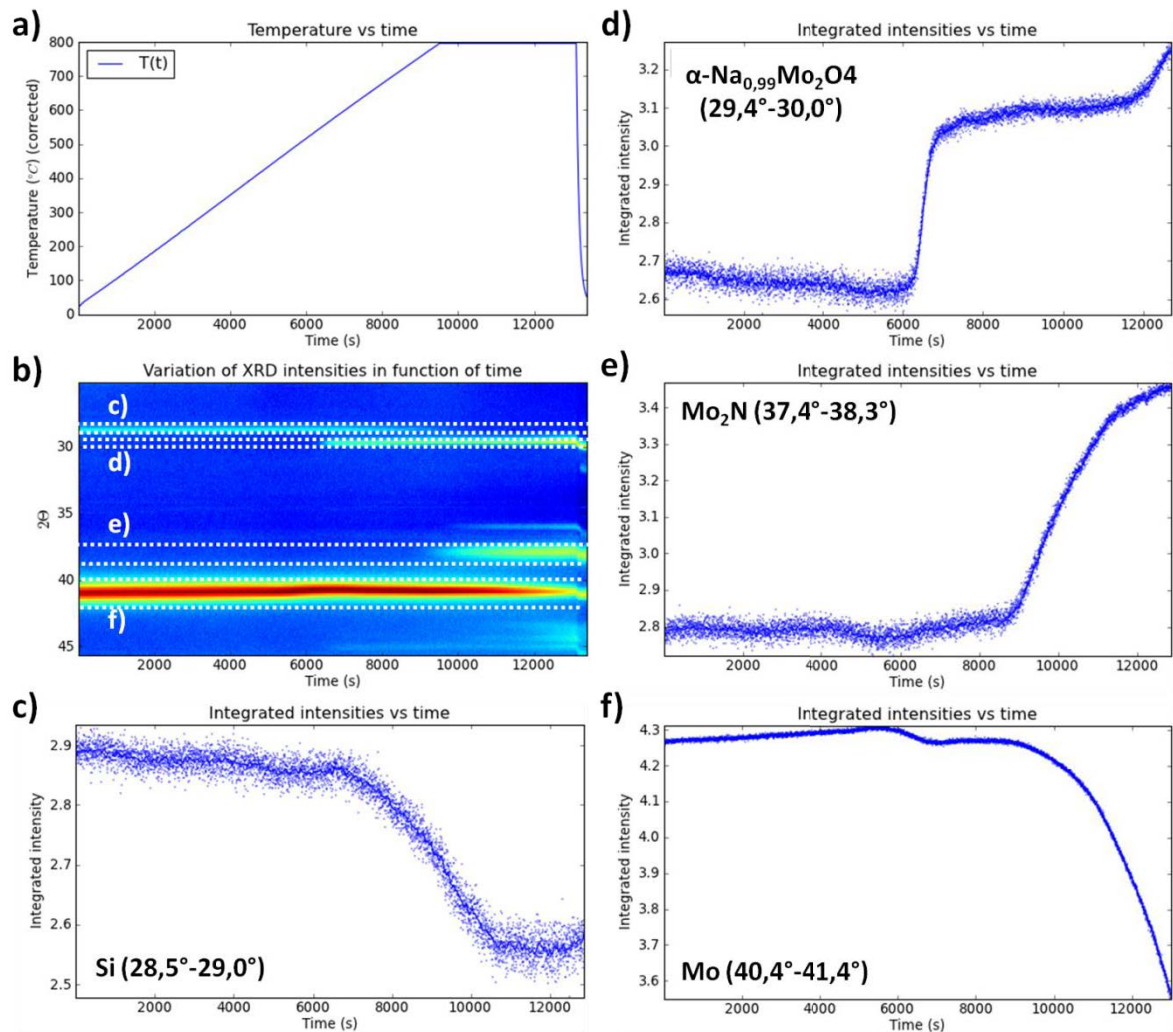


Figure 4.24 NP Si imprimées sur Mo (100 nm) et avec le profil de température montré en a) 800 °C 1h – 5 °C/min. b) Variation des intensités diffractées en fonction du temps. Les pics de c) Si, d)  $\alpha\text{-Na}_{0,99}\text{Mo}_2\text{O}_4$ , e)  $\text{Mo}_2\text{N}$  et f) Mo sont repérés entre tirets. (Expériences réalisées à UGent)

Un composé  $\alpha\text{-Na}_{0,99}\text{Mo}_2\text{O}_4$  (Figure 4.24 b et d) apparaît à environ 500 °C (6000 s) provoquant une première diminution de l'intensité du pic de Mo situé à  $40,5^\circ$  (Figure 4.24 f). A plus haute température, un nitrure de molybdène ( $\text{Mo}_2\text{N}$ ) est formé. L'azote n'étant pas présent initialement dans l'échantillon, il doit être inséré lors du séchage à 150 °C au RTA. Il faut donc veiller à éviter ce gaz lors du recuit du Mo afin de ne pas créer de nitrure. Une quantité importante de Mo est consommée pour la création de ces deux composés

provoquant une diminution importante de l'intensité du pic de Mo. Malheureusement dans notre cas aucun autre gaz inerte n'est disponible et il est donc probable qu'une couche de nitrure de molybdène soit formée.

La Figure 4.25 de l'échantillon analysé par DRX in situ semble montrer qu'à plus haute température (800 °C – 1 h – 5 °C/min) le Mo et le Na se trouvent majoritairement dans certaines zones où se trouvent des paquets de cristaux. En dehors de ces zones, le silicium et l'oxygène sont majoritaires.

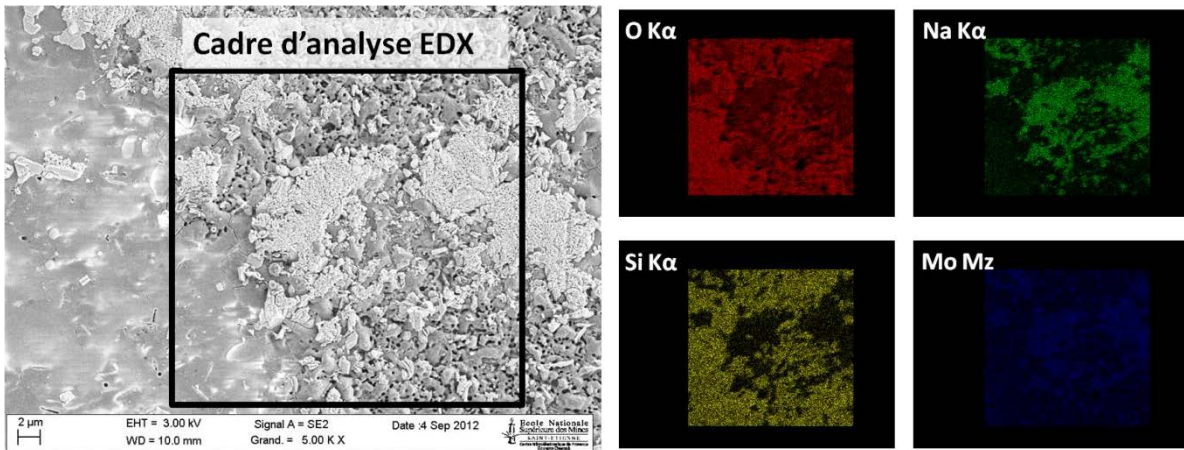


Figure 4.25 Analyse EDX à 3kV de l'échantillon après analyse DRX in situ à 800 °C 1h – 5 °C/min.

Il est important de noter que l'intensité du pic de Si à 28,6 ° diminue autant que celle du pic de  $\alpha\text{-Na}_{0,99}\text{Mo}_2\text{O}_4$  augmente. Malgré l'utilisation de gaz inerte (He) durant l'expérience un spectre plus large post-DRX in situ indique que du  $\text{SiO}_2$  a été formé (Figure 4.26).

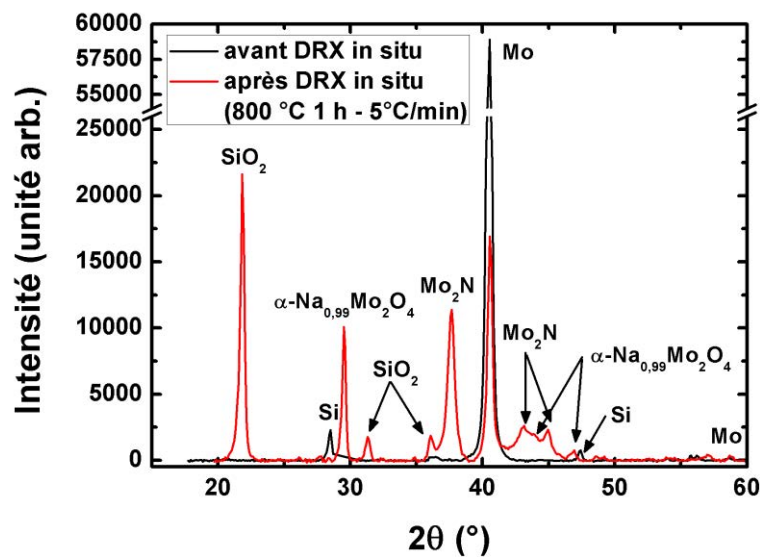


Figure 4.26 Analyse DRX avant et après DRX in situ à 800 °C 1h – 5 °C/min

Cette oxydation du silicium sous atmosphère inerte confirme une fois de plus que **les composants de l'encre agissent comme des oxydants à partir de cette température**. En raison de la rapidité du pulse lumineux, l'échauffement des NP Si menant au frittage ne dure que quelques ms au maximum. La cinétique d'oxydation nécessitant un certain temps pour avoir lieu, la création d'oxyde est très réduite.

Des analyses EDX d'un échantillon ayant subi une rampe rapide (5 °C/s) et un palier de 90 min à 550 °C montrent que le sodium se situe préférentiellement entre la couche de Mo et les NP Si. Le Na semble donc diffuser à basse température en dehors du Si et former un composé de  $\alpha\text{-Na}_{0,99}\text{Mo}_2\text{O}_4$  qui forme une barrière pour la création d'un siliciure de molybdène. A plus haute température, 800 °C – 1h (rampe 50°C/min) sous  $\text{N}_2$ , l'analyse MEB/EDX montre que **le sodium et le molybdène ségrégent aux joints de grains de Si** (Figure 4.27). Ce point est particulièrement important et sera discuté dans la conclusion générale. Un siliciure de molybdène continu n'ayant pu être formé, les propriétés électriques des couches n'ont pas été étudiées.

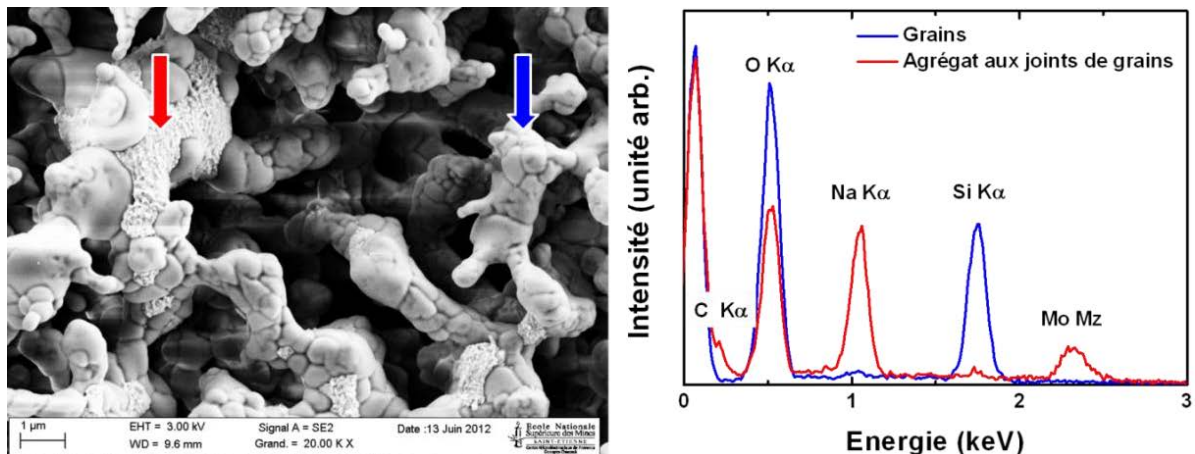


Figure 4.27 Image MEB et analyse EDX (5kV) d'une couche de NP Si déposée sur Mo et recuit à 800 °C – 1h (rampe 50 °C/min)

#### iv. Résultats préliminaires : formation de siliciure par recuit photonique

Le recuit photonique (Pulseforge 3200) a été évalué pour la formation de l'interface NP Si/Mo. Des recuits à atmosphère ambiante et sous hélium ont été réalisés (Figure 4.28).

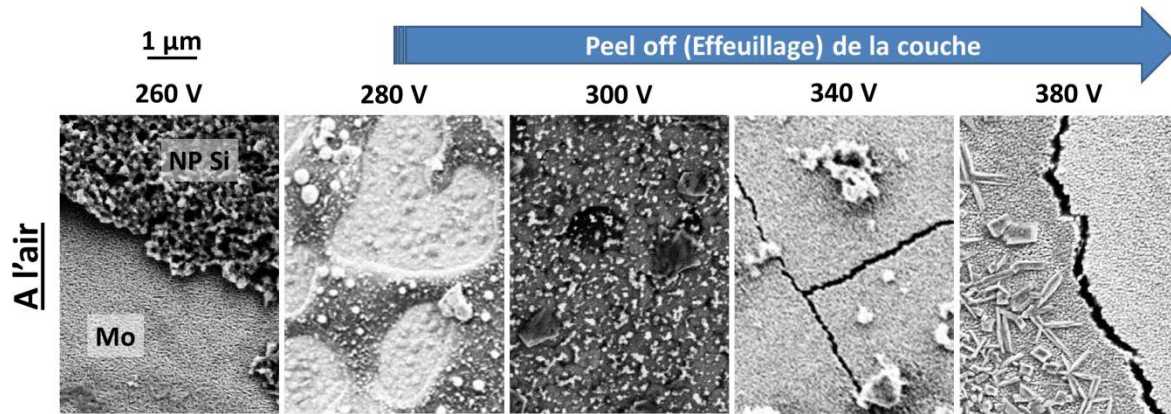


Figure 4.28 Recuit photonique (durée 500  $\mu$ s) à l'air d'une couche imprimée de NP Si ( $MeI_3$ ) sur Mo (500 nm) sur quartz

L'amplitude du pulse (Figure 3.29) s'avère être un paramètre essentiel. Pour des pulses plus intenses que 280 V, la couche est arrachée complètement du substrat en quartz alors que pour des pulses de 260 V, aucun changement morphologique n'est observé que ce soit pour le Mo ou la couche de NP Si (Figure 4.28). Entre les deux, la morphologie de la couche est modifiée et elle commence à se détacher du substrat. En observant l'arrière des couches détachées on observe un changement de forme et une croissance de la taille des grains de Mo (Figure 4.29). Une analyse EDX confirme que cette structure est essentiellement composée de Mo avec quelques traces de Si.

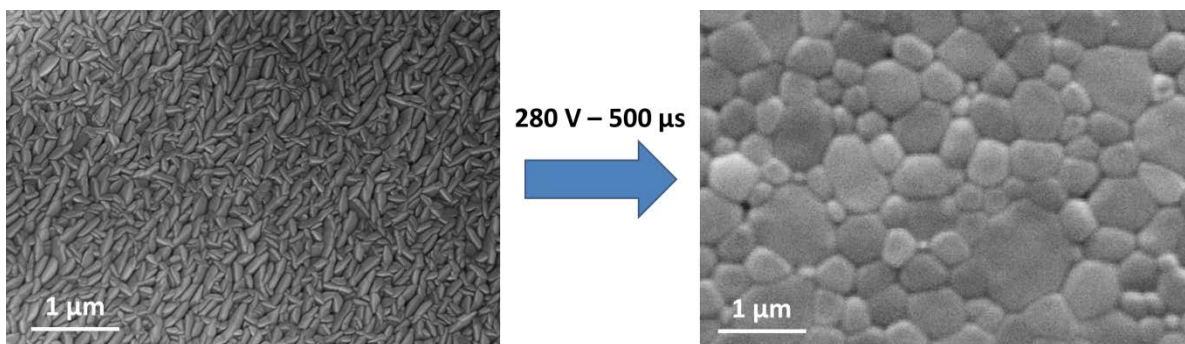


Figure 4.29 Images MEB d'un film de Mo déposé par pulvérisation cathodique (gauche) et l'arrière de ce film après recuit photonique à l'air 280 V – 500  $\mu$ s

Le siliciure de molybdène est connu pour être fortement contraint (Loopstra 1992). Sa formation peut donc expliquer l'effeuillage des couches par la présence de fortes contraintes en plus d'une mauvaise adhérence de la couche. Une analyse EDX confirme que les couches sont composées de Si, O, Na, Mo et C quelle que soit l'atmosphère du recuit (Figure 4.30).

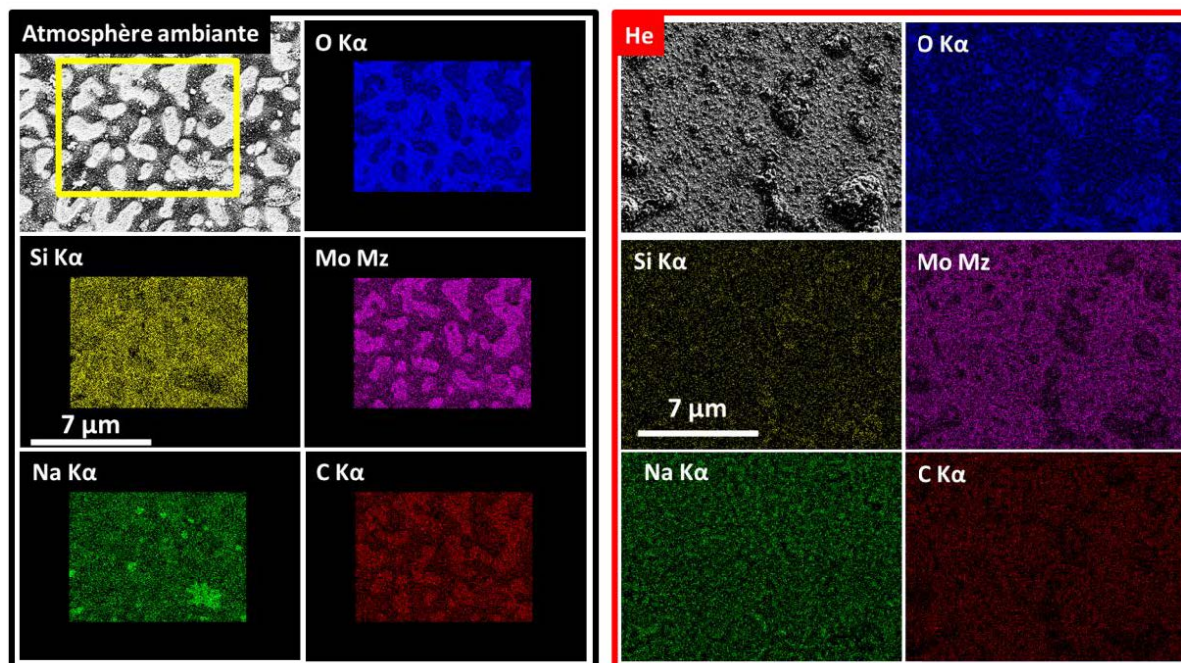
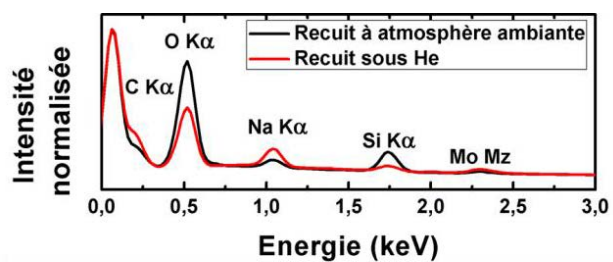


Figure 4.30 Analyse EDX des échantillons de NP Si (*MeI3*) imprimées sur Mo (500 nm sur quartz) et recuits au Pulseforge 3200 avec un pulse de 280 V - 500  $\mu$ s en atmosphère ambiante (noir) et sous He (rouge).

Les cartographies EDX (Figure 4.30) montrent la présence de différentes phases riches en Mo ou Si. Des agglomérats de Na sont aussi observés. **Cependant sous He, la composition chimique des couches semble bien plus homogène.** Des analyses  $\mu$ Raman ont été réalisées sur ces différentes zones afin de rechercher si du  $\text{MoSi}_2$  a été formé (Figure 4.31).

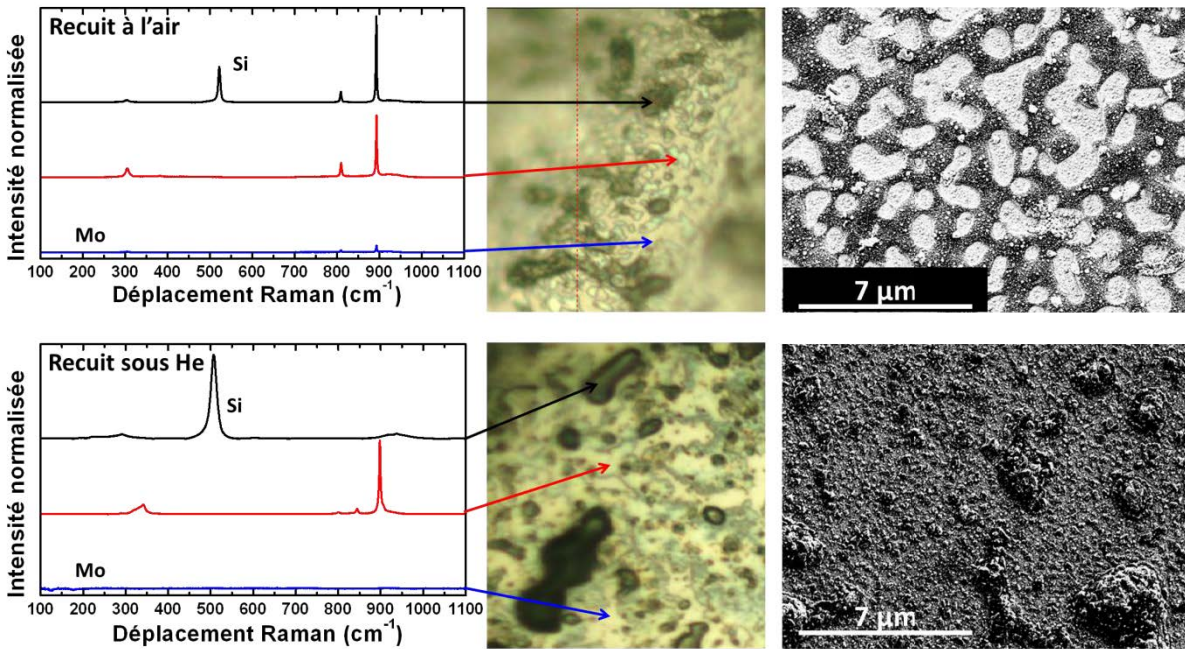


Figure 4.31 Spectres Raman et images optiques et MEB des échantillons recuits au PulseForge 3200 à l'air et sous He avec un pulse de 280 V – 500  $\mu$ s

Ces mesures ne permettent pas de confirmer la formation de  $\text{MoSi}_2$ . Les zones riches en Mo dans les cartographies EDX n'entraînent pas de déplacement Raman et sont donc attribuées à l'électrode de Mo. Les agglomérats marron sur les images optiques sont principalement du Si. Finalement la dernière phase est composée de Si, Na, C, Mo et O mais les pics n'ont pu être identifiés par Raman.

Il a été vu précédemment que la présence de composants de l'encre, notamment du Na, empêche la formation de siliciure de Mo par une plus grande affinité du Mo avec ces espèces qu'avec le silicium. **La cinétique très courte du recuit photonique provoque un comportement très différent et une distribution des espèces plus homogène, notamment sous He.** Dans l'état actuel il est impossible de conclure sur la formation de siliciure de Mo ; des mesures DRX s'avèrent essentielles. Cependant, l'effeuillage des couches révèle le fort degré de contraintes dans la couche ce qui est cohérent avec la création d'un siliciure (Loopstra 1992). Si tel est le cas, il faudra travailler sur l'adhérence des couches car la formation de siliciure de Mo pourrait provoquer leur délamination. Le potentiel du recuit photonique paraît donc intéressant mais doit encore être approfondi.

### 4.3 Réalisation et caractérisation des dispositifs

Deux méthodes de fabrication ont été menées en parallèle : une méthode de dépôt couche à couche et une méthode de collage.

---

La première, couramment utilisée pour la fabrication de cellules solaires dans les bâtis sous vide, a été adaptée à la technologie du jet de matière. Elle consiste dans l'impression d'une couche de nanoparticules de silicium sur une électrode métallique ou TCO, l'application d'un recuit, puis le dépôt de l'électrode supérieure.

La deuxième méthode de dépôt est innovante et tire parti des avantages du jet de matière.

Concernant la première approche, plusieurs cellules ont été fabriquées par une **méthode de dépôt couche à couche** sur deux électrodes face arrière différentes (Mo ou Al), l'encre ( $MeI_3$ ,  $ICGn$  ou  $ICPp$ ), la température (600, 700, 800 ou 900 °C) et le temps (1 ou 5 min) de recuit. Après pulvérisation cathodique de l'électrode supérieure en ZnO:Al, les cellules ont été testées électriquement sous obscurité et éclairément AM<sub>1.5</sub> (expériences réalisées à l'IRDEP dans le cadre du projet Inxilicium). Les dispositifs se sont avérés présenter soit de faibles résistances (court-circuit entre les deux électrodes) soit des résistances énormes ne permettant pas le transport des charges photo-crées. La porosité importante des couches, leur non-continuité, la forte rugosité et/ou la présence de fissures sont autant de possibilités pour la création de courts-circuits entre les électrodes supérieure et inférieure. Pour résoudre ce problème, il serait nécessaire d'imprimer des encres plus concentrées en NP Si et/ou augmenter le nombre de passes d'impression. Concernant les énormes résistances, elles sont caractéristiques d'un manque de frittage des NP Si, ne permettant pas le transport des charges.

Concernant la deuxième approche, elle vise à lever les limitations liées au bilan thermique. Par bilan thermique est l'énergie thermique totale apportée au matériau durant l'élévation de température. Les procédés de fabrication microélectronique sont guidés par la maîtrise des coûts mais aussi par des considérations thermiques. Afin d'éviter d'impacter les matériaux déposés en premier (front end), les températures de recuit sont décroissantes au fil du procédé de fabrication.

Dans le cas d'une cellule solaire imprimée par jet de matière à base de nos NP Si, il a été vu que des températures élevées doivent être atteintes pour restaurer la conductivité électrique des couches par recuits thermiques et microondes. Ces températures sont supérieures aux températures de création du BSF (600-700 °C) ou de la siliciuration du molybdène (500-600 °C dans le cas idéal). Dans les techniques de dépôt sous vide ou procédés de fabrication CMOS le bilan thermique doit être respecté et impose l'ordre de dépôt des matériaux, les températures et temps de recuit et donc les propriétés finales des dispositifs. L'impression par jet de matière propose une grande versatilité dans ce domaine et de nouveaux horizons au niveau des procédés de fabrication.

L'impression par jet de matière permet de réaliser des impressions sur deux substrats différents, de les chauffer à différentes températures pour obtenir par exemple : une meilleure cristallinité de la couche, une bonne diffusion des impuretés, la formation d'une



interface entre une électrode métallique et la couche de silicium... Puis enfin de les mettre en contact physique et de les « coller » pour réaliser un dispositif final.

Un procédé de ce type est décrit ici pour la réalisation d'une cellule solaire Mo/NP Si imprimé/ZnO:Al ou Al/NP Si imprimé/ZnO:Al.

#### 4.3.1.1 Procédé de fabrication

Des couches minces de NP Si ont été imprimées (chapitre 2) à partir des encres *ICG<sub>n</sub>*, *ICG<sub>p</sub>* et *MeI<sub>3</sub>* décrites dans la Table 2.2 sur une électrode transparente (ZnO:Al déposé sur quartz) et sur des électrodes métalliques (Mo et Al). Afin de respecter le bilan thermique des différents matériaux composant la jonction PN imprimée, il est nécessaire de connaître les températures limites de recuit de chaque matériau.

Les trois électrodes ont des températures de recuit limites différentes :

- Le ZnO:Al supporte des recuits à des températures élevées (>800 °C). Sa cristallinité et sa transparence en sont améliorées (Lee et al. 2007),
- L'aluminium fond à 667 °C et impose donc un recuit à plus basse température si l'on veut éviter la fusion. Dans la section 4.2.2.1, nous avons vu qu'une température de 600 °C suffit à la formation d'un BSF. Une fois le BSF formé, il faut éviter tout recuit à des températures supérieures à 577 °C.
- Le molybdène, un métal réfractaire, peut être recuit à de plus hautes températures ( $T_m=2623$  °C) sans changement de phase. En recuisant à plus haute température, les procédés de diffusion sont exacerbés et la formation de siliciure peut être accélérée. Une fois le siliciure MoSi<sub>2</sub> formé ( $T_m=2020$  °C), il faut éviter un recuit à une température supérieure à 2000 °C.

Les encres étudiées ont des comportements thermiques distincts et qui n'impliquent pas des recuits aux mêmes températures.

- L'encre *MeI<sub>3</sub>* nécessite des recuits à températures modérées (600-900 °C) des températures supérieures provoquant l'oxydation des couches.
- Pour obtenir une couche conductrice électriquement avec les encres de type p (*ICG<sub>p</sub>*) et n (*ICG<sub>n</sub>*) des températures très élevées doivent être atteintes (1100 °C).

**L'introduction d'une étape de collage permet la rupture de la séquence du procédé classique de fabrication et donc la levée d'une grande partie des limitations du bilan thermique évoquées ci-dessus. Un schéma explicatif est du procédé global de collage est donné dans la Figure 4.32.**

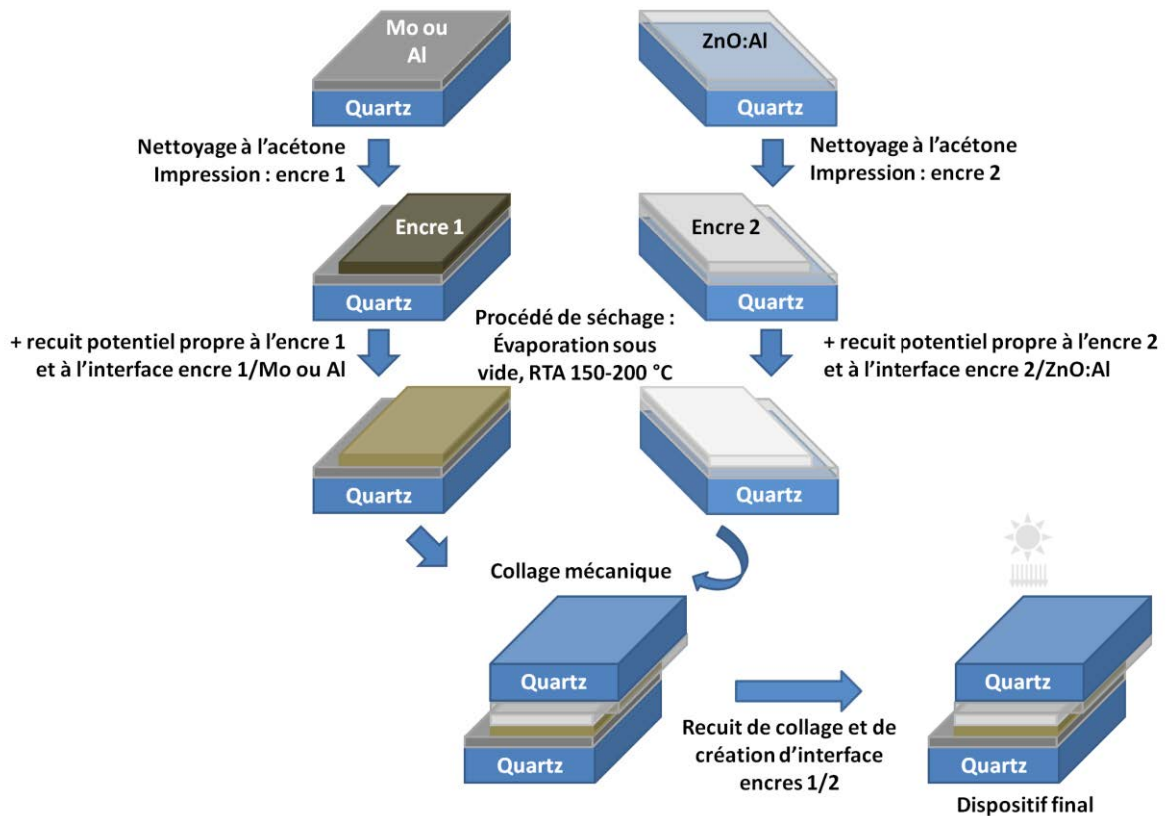


Figure 4.32 Procédé de fabrication par procédé de collage de couches imprimées par jet de matière d'une cellule solaire étape par étape

La grande force de ce procédé est qu'il permet des températures de recuit différentes en fonction des encres et des substrats utilisés. Plusieurs approches sont possibles et ont été testées. L'encre  $MeI_3$  a été imprimée sur les électrodes métalliques (Mo et Al) pour ses forts changements microstructuraux à température modérée et sa bonne interaction avec l'aluminium. Le ZnO:Al étant un oxyde transparent conducteur de type n, l'encre  $ICGn$  a été imprimée sur cette électrode afin d'éviter la création d'une jonction PN parasite en face avant de la cellule. Les encres  $ICGn$  et  $ICGp$  ne montrant pas de bonnes conductivités après recuit n'ont pas été combinées car la création d'une jonction PN demande de bonnes mobilités des porteurs.

Le procédé de fabrication peut varier largement en réalisant ou non un certain nombre d'étapes : séchage, recuit de chacune des impressions, collage sous pression... et en modifiant les paramètres de ces dernières. La Table 4.3 regroupe les différents procédés qui ont été testés dans cette étude. Une grande quantité de variantes sont encore à réaliser pour optimiser pleinement le procédé.

Table 4.3 Description des six différents procédés de collage réalisés

Procédé n°	Formation de l'interface encre $Mel_3$ imprimée / Mo ou Al	Formation de l'interface encre électrogravure type n imprimée / ZnO:Al	Etape de collage
1		Evaporation sous vide	Collage et recuit à haute température
2	Evaporation sous vide et séchage à 150 °C	Séchage à 150 °C	Collage et recuit à haute température
3		Séchage à 150 °C	Collage et recuit à haute température
4	Evaporation des solvants sous vide et recuit direct sans étape de séchage		Collage et recuit à basse température
5	Séchage à 150 °C et recuit direct sans étape d'évaporation sous vide		Collage et recuit à basse température
6	recuit direct sans étape d'évaporation sous vide ni séchage		Collage et recuit à basse température

Ces six procédés ont été réalisés et le procédé n°2 a montré une bonne tenue mécanique.

Des remarques générales sur chacun sont données dans la liste ci-dessous :

- 1) Le collage après l'évaporation des encres sur chaque substrat déforme les couches imprimées à cause du poids du substrat supérieur. Des courts-circuits sont observés pour les dispositifs fabriqués par cette méthode.
- 2) Ce procédé démontre de bons résultats mécaniques et électriques. Seules des étapes d'évaporation des solvants et de séchage ont lieu avant le collage. Un recuit à haute température (800 °C – 5 min) est nécessaire pour la création de la jonction mécanique et électrique. Ce procédé a l'avantage de limiter le bilan thermique. Il est cependant nécessaire d'utiliser une électrode en Mo plutôt qu'en Al. En effet, les essais réalisés avec une électrode face arrière en aluminium n'ont pas montré une bonne tenue mécanique.
- 3) L'application d'une pression mécanique lors du collage semble nécessaire à la création de la jonction.
- 4) Cette méthode est idéalement celle qui possède le plus grand potentiel. Cependant le recuit de collage à plus basse température que les recuits individuels des couches pose problème et ne permet pas de créer un lien physique suffisamment important. De plus ces premiers recuits peuvent créer une couche d'oxyde en surface rendant compliqué le collage. Deux solutions ont été envisagées : l'introduction d'une étape de gravure plasma ou HF de la surface des couches et l'utilisation d'une troisième

encre, dans de très faibles volumes, et de préférence avec des particules de très petites tailles (NP Si pyrolyse laser CEA<sub>3</sub>).

- 5) Idem que 4) mais l'introduction d'une étape de séchage plutôt que d'évaporation rend difficile la liaison physique. Encore une fois une pression mécanique pourrait s'avérer judicieuse.
- 6) Idem 4) mais encore plus rapide car pas d'étape d'évaporation des solvants.

La moitié de ces procédés de collage implique une étape de recuit des couches assurant une évaporation complète des composés de l'encre (dispersants et enrobage des nanoparticules). Ces derniers peuvent avoir un effet sur la difficulté à créer une bonne adhésion car ce système de collage rend plus difficile leur évacuation. Ils peuvent aussi créer des bulles dans la couche qui en explosant peuvent décoller les deux parties.

**Seuls les dispositifs fabriqués à partir du procédé n°2 ont une tenue mécanique qui a permis leur caractérisation électrique, le collage est réalisé après évaporation et séchage des couches puis l'ensemble est recuit à 800 °C.** Pour cela, de la laque d'argent a été déposée au pinceau entre la couche de ZnO:Al et le dos du substrat afin de pouvoir prendre des contacts ohmiques avec des pointes de prober.

#### 4.3.1.2 Caractérisation des dispositifs

Les caractérisations électriques  $I(V)$  réalisées montrent **un comportement redresseur** semblable à celui d'une jonction PN (Figure 4.33).

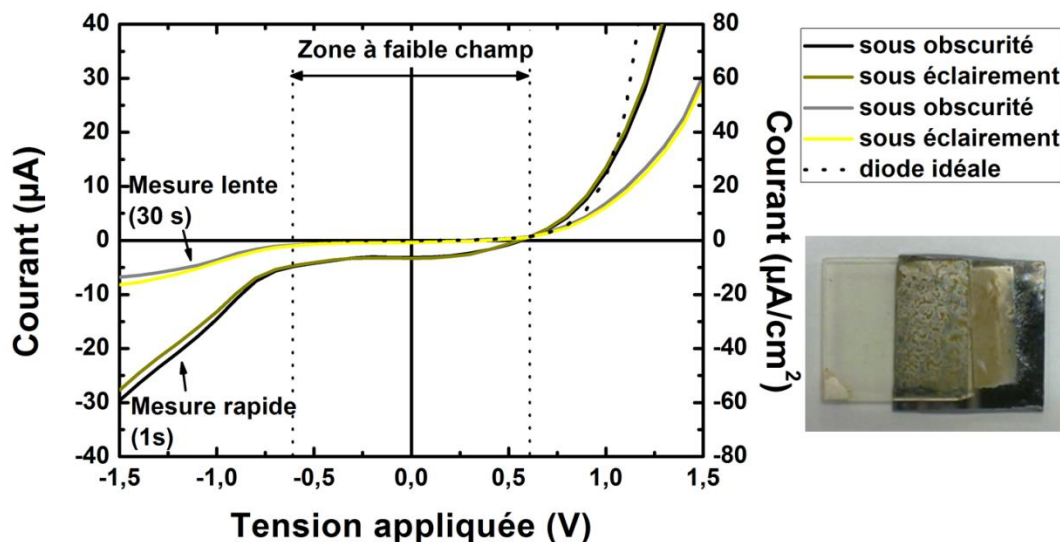


Figure 4.33 Mesures électriques  $I(V)$  rapides (1 s entre les mesures) et lentes (30 s entre chaque mesure) sous obscurité et sous éclairage d'un dispositif obtenu par collage (procédé n°2). La caractéristique de la diode idéale obtenue à partir de la mesure lente est indiquée en pointillés.

Quelques points notables sont à remarquer sur les courbes :

- le courant de fuite est très important (plusieurs  $\mu\text{A}$ ),
- la résistance d'accès est élevée ( $> \text{k}\Omega$ ) et limite le courant à forte polarisation ( $> 0,7 \text{ V}$ ) (différence entre la courbe de mesure lente et celle de la diode idéale obtenue par approximation de la zone exponentielle de la première courbe)
- des mesures sous éclaircissement (faisceau lumineux à travers l'objectif du microscope de positionnement du prober) montrent la création d'un photocourant dans les zones à fort champ ( $|V| > 0,6 \text{ V}$ ). La différence est notable par comparaison avec d'autres dispositifs créés. Dans la zone à champ faible ( $|V| < 0,6 \text{ V}$ ) les porteurs de charge ne sont pas évacués et le photocourant est perdu par recombinaison,
- une forte différence de courant est mesurée en fonction de la cinétique de mesure (mesures avec délais de 1 s ou de 30 s). Ce point dénote la difficulté pour le matériau à évacuer les charges probablement à cause de la présence d'une **grande quantité de défauts, par une oxydation partielle du silicium ou la présence de composants de l'encre** (NaPMA, éthylène glycol) qui n'ont pas été évacués lors du recuit.

Il est donc nécessaire de réaliser d'autres caractérisations afin de s'assurer que nous avons bien affaire à une jonction PN. Des mesures de capacité en fonction de la tension polarisation  $C(V)$  nous permettent de vérifier le comportement de la capacité de la jonction. Une mesure  $C(V)$  a été réalisée pour une fréquence de 100 Hz pour laquelle la mesure est fiable (Figure 4.34). La courbe  $1/C^2$  est représentée sur la même figure.

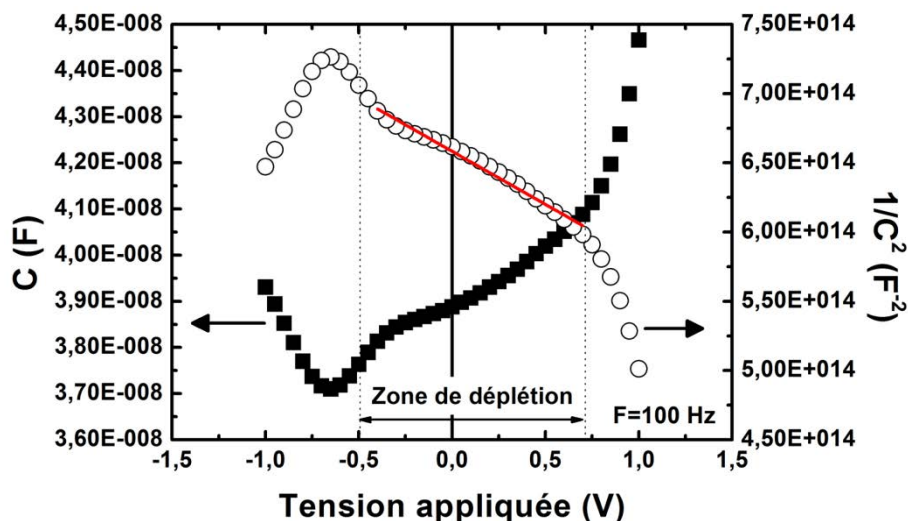


Figure 4.34 Courbes  $C(V)$  et  $1/C^2(V)$  mesurées à une fréquence de 100 Hz pour le dispositif de la Figure 4.33 en modèle parallèle

Les différents points suivants peuvent être observés et confirment la formation d'une jonction PN :

- Une décroissance de la capacité est observée quand la jonction est polarisée en inverse,
- La courbe  $1/C^2$  montre un régime quasi-linéaire (droite rouge sur la Figure 4.34) pour une tension de polarisation entre -0,5 V et 0,7 V, c'est la **zone de déplétion**. Cette zone correspond à celle de faible champ observée sur les mesures  $I(V)$ . La capacité de déplétion à 100 Hz vaut 38 nF,
- Pour des tensions de polarisation inférieures à -0,5 V, la mesure de capacité est perturbée par les fuites.

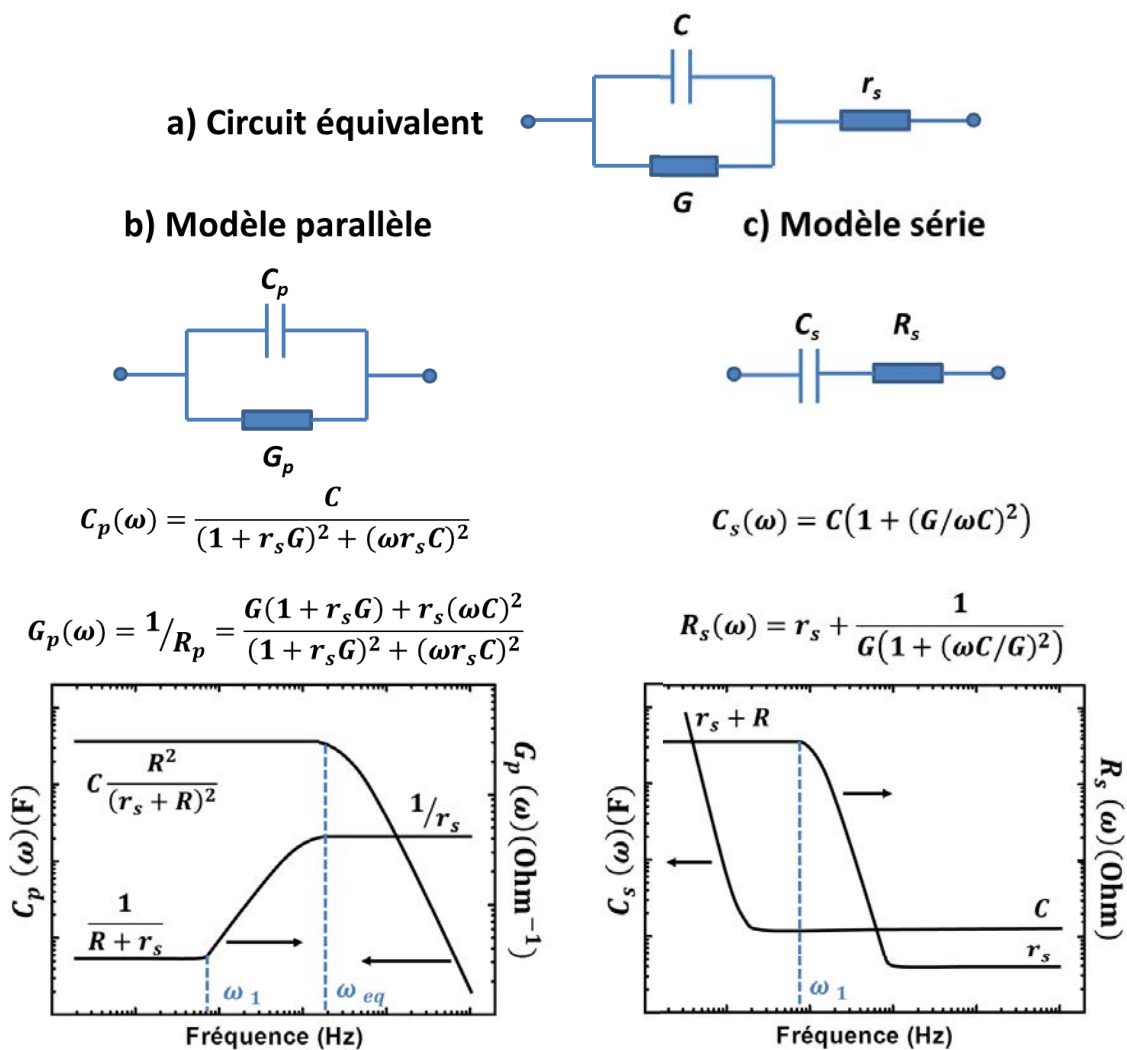


Figure 4.35 a) Modèle électrique d'une jonction PN ou diode Schottky + modèles : b) parallèle et c) série ainsi que comportement en fréquence

Une diode Schottky ou une jonction PN peuvent être approximées par une capacité de jonction  $C$  et une conductance de jonction  $G (=1/R)$  en parallèle avec une résistance série  $r_s$  en série (Figure 4.35a). Les mesures en fréquence permettent de caractériser ces paramètres par identification avec deux modèles équivalents (calculs présentés dans l'Annexe J) :

- le modèle parallèle (Figure 4.35 a) considère qu'une capacité  $C_p(\omega)$  est en parallèle avec une conductance  $G_p(\omega)$ ,
- le modèle série (Figure 4.35 a) considère qu'une capacité  $C_s(\omega)$  est en série avec une résistance  $R_s(\omega)$ .

Des valeurs remarquables sont calculables :  $\omega_{r=1/RC}$  et  $\omega_{eq}=R.r_s/(R+r_s)$ .

En réalisant des mesures en fréquence selon ces deux modèles (série et parallèle), les valeurs  $C$ ,  $G$  et  $r_s$  sont théoriquement mesurables. Afin d'estimer les capacités et résistances équivalentes du dispositif ces mesures ont été réalisées à trois tensions de polarisation différentes : -0,5 V, 0 V et 0,5 V, pour l'échantillon caractérisé dans la Figure 4.33.

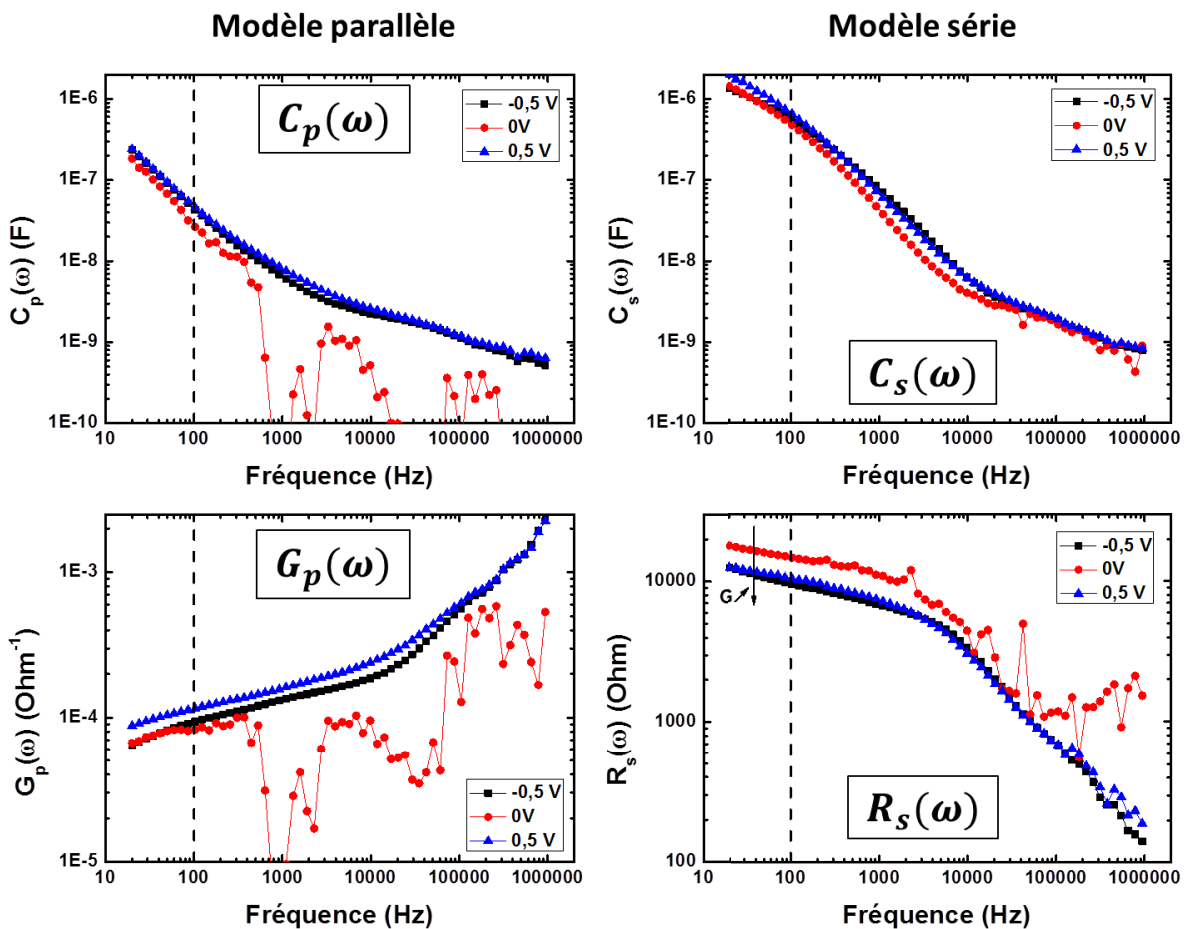


Figure 4.36 Mesures en fréquence de l'échantillon de la Figure 4.35 à différentes tensions de polarisation. La ligne pointillée indique une fréquence de mesure de 100 Hz pour correspondance avec la Figure 4.34

Les courbes en fréquence (20 Hz – 1 MHz) de la Figure 4.36 sont presque superposées sauf la courbe à polarisation nulle qui est très bruitée. A cette valeur, le champ électrique entre l'électrode métallique et l'oxyde transparent conducteur est trop faible pour balayer efficacement les charges. De ce fait, la mesure est bruitée et non fiable. Pour les autres mesures, aucune différence notable n'est observée. On observe une augmentation de  $G$  quand le champ électrique est suffisant. Cette variation est attribuée à une augmentation de la conductance des pièges qui est plus grande quand la tension de polarisation augmente en valeur absolue. De plus, il est fort probable que cette valeur de  $G$  dépende de la fréquence, ce qui explique qu'aucun plateau ne soit observé pour  $R_s(\omega)$  à basse fréquence. Il serait intéressant de mesurer effectivement la valeur de  $G$  par la méthode de Nicollian-Goetzberger (Nicollian and Goetzberger 1967).

Nous nous proposons de faire une estimation des différents paramètres de cette jonction PN imprimée et collée thermiquement **pour une fréquence de 100 Hz** (Table 4.4). Pour cela les valeurs numériques sont déterminées pour  $C_p(100 \text{ Hz})$ ,  $G_p(100 \text{ Hz})$ ,  $C_s(100 \text{ Hz})$  et  $R_s(100 \text{ Hz})$  sont comparées avec les différentes valeurs limites données dans la Figure 4.35.

Table 4.4 Données nécessaires pour l'extraction des paramètres et valeurs estimées depuis les mesures de la Figure 4.36 et la partie linéaire de la Figure 4.34 pour une fréquence de 100 Hz

<i>Données</i>		<i>Paramètres estimés</i>			
<i>Aire de la jonction</i>	$N_A$	$G=1/R$	$r_s$	$C$	$N_D$
$\sim 0,5 \text{ cm}^2$	$2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 10^{-4} \Omega^{-1}$	$\ll 10 \text{ k}\Omega$ ( $\sim 100 \Omega$ )	38 nF	$5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Le comportement à haute fréquence de la courbe  $R_s(\omega)$  nous permet de dire que  $R \gg r_s$ . Le comportement à basse fréquence du modèle parallèle donne donc une bonne estimation de  $C$ . En considérant la partie linéaire de la courbe  $1/C^2$  (régime de déplétion de la Figure 4.34), que l'encre de ICGn est dopée à  $N_A \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (donnée ICG) et une surface active de jonction de  $0,5 \text{ cm}^2$ , il est possible de calculer une concentration d'impuretés  $N_D \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Afin de compléter cette étude il serait nécessaire d'utiliser un équipement permettant de réaliser des mesures à des fréquences supérieures au MHz.

## Conclusion du chapitre 4

Ce chapitre final visait à montrer des réalisations de couches fonctionnelles, à base de NP Si imprimées par jet de matière, permettant la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Les couches fonctionnelles obtenues peuvent cependant aussi être implantées dans d'autres dispositifs micro et macroélectronique. Le choix de cette technologie pour l'obtention de couches minces de Si impose des limitations dans la structure du dispositif. Ces dernières



sont principalement dues à la taille des NP ne permettant pas à ce jour la réalisation de couches minces de contact à partir de NP Si dopées.

Dans un premier temps, une étude par simulation par éléments finis a donc été menée grâce au logiciel Silvaco. L'impact des différents choix de structure par rapport aux limitations du procédé de fabrication (épaisseur) et la disponibilité des matériaux (TCO de type p, NP Si de très petites tailles <5 nm,...) a été évalué. Théoriquement, la levée de ces limitations est essentielle pour la fabrication de dispositifs PV avec un rendement >8%.

Dans un deuxième temps, ce travail se concentre sur la couche absorbante en silicium imprimé et l'interface avec l'électrode métallique.

Les couches minces imprimées sur quartz et recuites au RTA sous N<sub>2</sub> ont été évaluées en termes de réponse optique. La transmittance de ces couches augmente avec la température et le temps de recuit. Du point de vue électrique, la résistivité des couches n'est pas modifiée sous éclairage lors des mesures  $I(V)$  (transport transversal).

Concernant l'interface métallique, deux voies ont été évaluées : la réalisation de siliciure de molybdène pour sa bonne résistance de contact, sa faible température de formation et sa bonne adhésion, ainsi que la formation d'un BSF par interdiffusion d'une couche d'aluminium et de NP Si imprimées. Dans le premier cas, l'oxyde s'est montré être une barrière pour la formation d'un siliciure de molybdène. En l'absence de cet oxyde en surface des NP Si (après gravure HF), une croissance incontrôlée de cristaux de MoSi<sub>2</sub> a été obtenue. Lors de l'utilisation de NP Si imprimées par jet d'encre la présence de contaminants et notamment de Na s'est avéré être un facteur très limitant pour l'obtention de siliciure par la formation d'un composé Na, Mo et O. Dans le deuxième cas, la formation d'un BSF à partir de NP Si imprimées sur une couche mince évaporée d'Al, les résultats s'avèrent prometteurs, notamment grâce à un degré de frittage plus avancé qu'en l'absence d'Al. Cela est attribué à l'utilisation de nano-objets permettant la création d'un eutectique à une température plus faible que pour des matériaux massifs. Cependant les épaisseurs de NP Si doivent être augmentées pour éviter les courts-circuits lors du dépôt d'une électrode supérieure sur ces couches comme il a été observé dans notre cas. De plus, l'aluminium agissant comme un catalyseur de cristallisation du silicium, le procédé de recuit doit être maîtrisé très finement si la nanostructure de la couche de silicium doit être conservée.

Dans un troisième temps, des dispositifs PV ont été fabriqués par deux voies distinctes : dépôt d'une électrode supérieure sur les couches étudiées auparavant ou collage de deux couches imprimées sur des électrodes différentes.

Concernant le procédé de fabrication couche à couche, la forte porosité de certaines couches, ajoutée à leur faible conductivité électrique font que les dispositifs fabriqués s'avèrent soit fonctionner comme des résistances à cause des courts-circuits entre les deux électrodes (couches poreuses ou diffusion trop importante de l'Al) ou comme des

---

capacitances (composé de Mo, Na, O bloquant l'interface Mo/Si ou conductivité trop faible de la couche de NP Si à cause de la présence d'oxyde).

Concernant la méthode fabrication par collage entre deux couches imprimées, elle permet d'éviter la création de courts-circuits entre les deux électrodes et offre de nouvelles perspectives pour la levée de limitations dues aux procédés de dépôt couches à couches. Plusieurs procédés de fabrication différents ont été testés. Un de ces procédés a permis la réalisation d'une diode ayant une réponse photovoltaïque à fort champ électrique.

Afin de continuer ce travail, il serait avant tout nécessaire d'utiliser des matériaux plus purs et mieux fonctionnalisés. La pureté est inévitable pour permettre la création de couches minces pouvant être utilisées en microélectronique et la fonctionnalisation est essentielle pour limiter l'oxydation et améliorer la stabilité des suspensions. La fonctionnalisation doit cependant être spécifiquement pensée en fonction du procédé utilisé. Par exemple, il faut veiller à éviter des fonctions à base de Na pour la formation d'un siliciure de Mo. Une fonctionnalisation par hydrosilylation (section 2.1.2.2) à base d'alcène pourrait être utilisée.

***Résultats clefs :***

- *Propriétés électriques et optiques des couches modulées par le frittage à partir de 600 °C,*
- *Le sodium empêche la création de siliciure de molybdène par un effet d'association avec ce dernier,*
- *La cristallisation du silicium est exacerbée à 600 °C grâce à une électrode d'Al sous-jacente à la couche de Si menant à des procédés d'interdiffusion,*
- *Un procédé de fabrication innovant de réalisation tirant parti des avantages donnés par le jet d'encre a été développé,*
- *Une jonction PN a été réalisée, pour la première fois à la connaissance de l'auteur, par ce procédé de collage.*