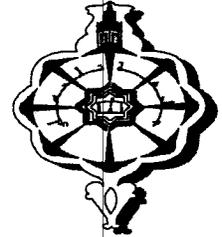


DO C/530-01/02



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID  
FACULTE DES SCIENCES



**THESE DE DOCTORAT D'ETAT**

Présentée devant l'université de Abou-Bakr BELKAID de Tlemcen  
Faculté des sciences  
Département de Physique

Pour obtenir

**LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT**

Par

Amaria OULD-ABBAS ep BENSOUOLA

07.09/03  
PH/1917/4

Inscrit Sous le No:  
Date le: 09 FEV. 2015  
Code: 815

Inscrit Sous le No:  
Date le: 23/02/2011  
Code: 4493

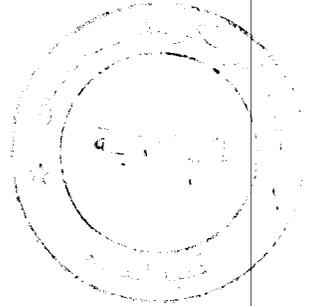
**ETUDE DU SILICIUM POREUX: ASPECTS  
FONDAMENTAUX ET PRATIQUES.  
APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES**

Soutenu le 15 juin 2003 devant la commission d'examen

Président: Mr B. BENYOUCEF  
Directeur de thèse: Mr N-E. CHABANE-SARI  
Examineur: Mr G. N-E. MERAD  
Examineur: Mr A-E. KADOUN  
Examineur: Mr K. GHAF FOUR  
  
Examineur: Mr D. BARBIER  
Examineur: Melle A. KAMINSKI

Professeur à l'université de Tlemcen  
Professeur à l'université de Tlemcen  
Professeur à l'université de Tlemcen  
Professeur à l'université de S.B.A.  
Maitre de Conférence à l'université  
de Tlemcen  
Professeur à l'INSA de Lyon  
Maitre de Conférence à l'INSA de Lyon

Année Universitaire 2002-2003



## Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de la Matière et des Energies Renouvelable (LMER) de la Faculté des Sciences de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, en collaboration avec le Laboratoire de Physique de la matière (LPM) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Monsieur le Professeur B. BENYOUCEF a facilité mon intégration dans le laboratoire LMER et a accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens à le remercier de la confiance qu'il m'a accordée et à lui témoigner ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur N-E. CHABANE SARI qui m'a confié cette étude et qu'il a suivi avec grand intérêt. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont en direction de Monsieur le Professeur G. GUILLOT, directeur du Laboratoire (LPM) de l'INSA de Lyon pour m'avoir permis d'effectuer mon travail de recherche au sein de son labo.

Je remercie Monsieur D. BARBIER le chef de l'équipe « micro-capteurs » et notre partenaire scientifique dans le cadre du CMEP, pour avoir facilité mon travail ainsi d'avoir accepté de l'examiner mon travail.

Je tiens tout spécialement à remercier l'équipe dirigée par le professeur A. LAUGIER d'avoir facilité mon intégration dans le groupe, constitué de Melle Anne KAMINSKI et Alain FAVE maîtres de conférence à l'INSA de Lyon, qui ont accepté l'encadrement d'une partie importante de ce travail, et que je remercie particulièrement pour leur contribution. Ainsi que pour les compétences et le soutien constant qu'ils m'ont apportée tout au long de mon séjour au LPM. Je tiens aussi à remercier Melle Anne KAMINSKI pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur le professeur G. N-E. MERAD pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie Monsieur le professeur A-E. Kadoun de l'université de Sidi Belabbes de m'avoir fait l'honneur de participer à la commission d'examen.

Je tiens à présenter ma gratitude à Monsieur K. Ghaffour d'avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à ma famille, mère, frères et sœurs ainsi qu' à mon mari, qui m'ont apporté un très grand soutien moral.

# SOMMAIRE

**SOMMAIRE**

**INTRODUCTION**

**I : FORMATION DU SILICIUM POREUX**

I. Conditions de formation du silicium poreux

I.1 – Electrolyte

I. 2 – Potentiel

I.3 – Cellules d'électrolyse

I.4 – Caractéristiques densité du courant-tension (j-V) du Si dans un milieu fluoré

I.4.1 – Si de type p (dopé au bore)

I.4.1.a. Polarisation cathodique

I.4.1.b. Polarisation anodique

I.4. 2 : Si de type n (dopé au phosphore)

I.4.2.a Polarisation cathodique

I.4.2.b. Polarisation anodique :

I.4.3 : Si de type n+ et Si dégénéré (dopé au phosphore ou à l'arsenic)

I.4.4 : Influence de la concentration en HF

I.4.5 : Influence du dopage

I.5. Mécanismes réactionnels – chimie de dissolution

I.6. Effet des conditions d'anodisation : Paramètres d'anodisation

I.6.1 Dopage

I.6.2. Influence des conditions de formation électrochimique sur la porosité et l'épaisseur du SiP

I.6.3. Le séchage des échantillons

I.7. Oxydation anodique

I.8. Multicouches de silicium poreux ou couches graduelles de SiP

II. Propriétés Optiques du silicium poreux

II. 1. Observation de la luminescence

II.1. Le modèle de confinement quantique :

II.2. Le modèle du silicium amorphe hydrogéné :

II.3. Le modèle moléculaire et le siloxène

II.4. Autres modèles

III. Etude expérimentale par photoluminescence du silicium poreux

III.1. Photoluminescence du silicium poreux non traité

III.2.- Effet du rafraîchissement dans l'acide fluorhydrique sur la luminescence :

III.3. Effet de passivation par oxydation sur la luminescence du SiP :

III.3.a. l'oxydation par anodisation :

III.3.b. l'oxydation thermique rapide

III.3.c. la nitruration du silicium poreux :

I.6.b. Croissance contrôlée par la cinétique de surface

II. Partie II.

II.1. Procédure expérimentale

II.2. Description du dispositif expérimental

II.3. Principe de fonctionnement

II.4. Programmes de température

II.5. Le choix des substrats

II.5.1. Substrat silicium monocristallin

III. Croissance de silicium par épitaxie en phase vapeur

III.1. Principe de base du dépôt CVD

III.1.a. Activation et transport des espèces réactives vers la surface

III.1.b. Transport à travers la couche limite:

III.1.c. Adsorption des espèces réactives à la surface du substrat:

III.1.d. Réactions chimiques:

III.2. CVD dans réacteur classique: cas du silicium polycristallin

III.2.1. Hydrodynamique des gaz:

III.2.2. Modèles réactionnels

III.2.2. Cinétiques de dépôt du silicium polycristallin:

**V : APPLICATIONS DU SILICIUM POREUX- APPLICATIONS AUX CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES**

I. Dispositifs d'affichage de grande surface

II. En qualité d'isolant dans les dispositifs microélectroniques

III. Applications aux capteurs chimiques et biochimiques

IV. Applications biomédicales (microcapteurs thermiques)

IV. Couches antireflet dans les cellules photovoltaïques

IV.1 Aspects techniques des cellules photovoltaïques

IV.2 Principe d'une cellule photovoltaïque



- IV.2.1. Type du matériau
- IV.2.2. Principales causes de limitation du rendement des cellules solaires
  - IV.2.2.a. Pertes de photons incidents
  - IV.2.2.b. Pertes de photons pénétrant dans le matériau
  - IV.2.2.c. Résistances parallèles et série :
  - IV.2.2.d. Recombinaisons des porteurs générés
  - IV.2.2.e. grandeurs caractéristiques
- IV.3. Nécessité d'un confinement optique dans les couches minces- Technologie et mesure de confinement optique sur des plaques minces industrielles
  - IV.3.1. Partie 1 : Etude théorique du confinement optique
    - A. Coefficient d'absorption
    - B. Indice de réfraction
    - C. Influence de l'épaisseur des cellules
  - IV.3.2. Les différentes méthodes de confinement optique
    - IV.3.2.1. Texturisation
      - A. Principes de la texturisation
      - B. Techniques de texturisation
    - IV.4.3. Texturisation chimique
      - IV.4.3.1. Texturisation alcaline
      - IV.4.3.3. Micro-texturisation et double texturisation
      - IV.4.3.4. Texturisation mécanique
- IV.4. Couches antireflets
  - IV.4.1. Couches antireflets classiques
  - IV.4.2. Couche antireflet en Si nanoporeux
- IV.5. Cellules photovoltaïques avec émetteur partiellement poreux
  - IV.5.1. Formation par voie électrochimique
  - IV.5.2. Formation par voie chimique
- IV.6. Propriétés antiréfléchissantes des couches poreuses :
  - IV.6.1. Effets de traitement de passivation
    - IV.6.1.1. Oxydation anodique
    - IV.6.1.2. Oxydation thermique rapide (RTO)

**VI : OPTIMISATION TECHNOLOGIQUE POUR LA REALISATION DE CELLULES SOLAIRES MINCES ET TRANSFERT SUR CERAMIQUE OU VERRRE**

I. Introduction

II. Procédure expérimentales

III. Résultats et discussions

III.1. Mesure de porosité par gravimétrie

III.2 Mesure de porosité par réflectivité

III.3 Analyse par ellipsométrie spectroscopique

III.4 Analyse par microscopie électronique à balayage.

III.5 Analyse par spectroscopie Raman.

III.6 Analyse par adsorption et désorption de gaz .

IV Réalisation de couches épitaxiées.

IV.1 Evolution de la structure poreuse avec la température

IV.2 Epitaxie sur Si poreux à 950°C

IV.3. Epitaxie liquide sur Si poreux à 1050°C

*IV.3.1* Croissance sur poreux monocouche

*IV.3.2.* Croissance sur Si poreux graduel

IV.4 Conditions d'élaboration de SiP et Programmes d'épitaxie

IV.5 Micrographies MEB des échantillons

IV.6 Décrochage

V. Croissance sur bicouche élaborées avec des concentrations de HF différentes

V.I. Etape d'élaboration des couches poreuses :

V.II. Etape d'EPL

VI. Réalisation de cellules solaires minces

VII. Réalisation de la cellule en utilisant le SiP comme réflecteur arrière

VII. a) Réflectivité et rendement quantique interne

VII. b) Densité de photocourant

VII. c) Cellules solaires texturisées

VIII. Conclusion



## INTRODUCTION GENERALE

Le silicium monocristallin est aujourd'hui le semi-conducteur de base de plus de 95 % des applications microélectroniques. Outre le fait qu'il soit le deuxième élément le plus abondant sur terre, il possède des propriétés électroniques et chimiques qui font de lui le matériau le mieux maîtrisé en technologie des circuits intégrés. Cependant les circuits électroniques deviennent de plus en plus denses et de dimensions de plus en plus réduites, leur complexité accrue impose de nouvelles limites à leur performance. Des études se développent donc autour de la possibilité d'interconnexions optiques, qui permettraient de résoudre certains problèmes d'intégrations. Dans ce cadre, le silicium est relégué au second plan car il possède des propriétés peu intéressantes (groupe indirect et faible), laissant la place à des matériaux plus onéreux et plus rares.

Dans le nouveau domaine de l'optoélectronique, il n'intervient que dans des structures mixtes, ce qui pose de multiples difficultés technologiques.

Or, dès 1990 l'espoir de réaliser une optoélectronique « tout silicium » est ravivée, lorsque le chercheur L.T. Canham découvre un phénomène de photoluminescence visible sur une forme particulière de silicium, le silicium poreux.

Ce matériaux a vu le jour pendant les premiers travaux par Uhlir sur la polarisation anodique du silicium de type p (dopé au bore) dans l'acide fluorhydrique datent de 1956 . La motivation primaire de trouver une méthode d'électropolissage du silicium a été rapidement oubliée lorsque Uhlir a découvert que la corrosion du silicium s'effectuait de manière localisée résultant en la formation d'une couche de nature inconnue à la surface du silicium. Par la suite Turner a constaté en 1958 que le seul composant solide dans la couche était le silicium. Pendant une vingtaine d'années l'intérêt pour ce nouveau matériau nommé Silicium poreux (SiP), a été focalisé sur la facilité de l'oxyde et donc pour son utilisation comme isolant dans les circuits électriques. Et comme nous l'avons cité précédemment (Canham 1990), la découverte de la photoluminescence du silicium poreux lorsque les films de SiP sont soumis à température ambiante, à des radiations bleues ou vertes, ils réémettent dans le rouge visible. Alors que le silicium n'émet lui même que dans le proche infrarouge, et quelques



semaines plus tard, une équipe grenobloise, dirigé par F. Gaspard rapporte l'obtention d'une électroluminescence dans le visible. Ceci fait du SiP un matériau d'un très grand intérêt pour toute application optoélectronique.

Depuis, de nombreux travaux ont été réalisés pour tenter de comprendre l'origine de la luminescence visible du silicium poreux. Ainsi, plusieurs explications ont été envisagées, mais l'on peut dire que l'hypothèse qui rassemble majoritairement la communauté scientifique est celle du confinement quantique des porteurs dans les nanocristallites de silicium qui se traduit par l'élargissement de la bande interdite (1,1 eV pour le silicium compact) rendant ainsi possible l'émission de lumière dans le visible. Cependant, dans des études plus récentes, certains auteurs suggèrent qu'une partie de la luminescence pourraient provenir d'états de surface radiatifs.

L'étude des différentes propriétés ainsi que le mécanisme de formation du SiP ont ensuite fait l'objet de nombreux groupes de recherches et les références qui y sont citées.

Même si actuellement le mécanisme réactionnel de la formation du SiP n'est toujours pas parfaitement compris. De nombreuses possibilités d'applications de ce matériau ont jusqu'à présent été étudiées, qui concernent d'autres propriétés du SiP.

L'application du SiP dans le domaine de photovoltaïque, sujet du travail présent, utilise les propriétés optiques, notamment une réflectivité réduite et une transmission plus élevée du SiP comparé au Si cristallin.

Prasard et Coll ont les premiers publié en 1982 la possibilité d'utiliser le SiP dans le photovoltaïque comme couche antireflets (CAR). Ils ont été les premiers à rendre poreux l'émetteur p<sup>+</sup> d'une jonction p<sup>+</sup>/n. Depuis, Lévy Clément et Coll en 1991 et Tsno et Coll en 1993 en étudie les capacités du SiP d'améliorer les performances des systèmes photovoltaïques. Les premiers pas sérieux vers une application du Si poreux aux cellules photovoltaïques ont été entrepris en 1994 par Bastide et coll. et en 1995 par Vazsnoy et coll. et Strehlke et Coll et en 1997 par Strehlke et Coll. et Bilyalov et Coll.

Notre travail a participé à l'étude de la faisabilité de l'introduction du SiP comme couche anti-reflet et ainsi comme couche sacrificielle formée de couches graduelles en porosité servant comme support à une couche épitaxiée.

Ceci nous a mené à suivre une étude minutieuse sur ce matériau qui va de sa formation jusqu'à son application photovoltaïque.

Dans le premier chapitre, nous rappelons la fabrication de ce matériau par voie électrochimique ainsi que l'influence des conditions expérimentales de traitement. La

microscopie électronique montre que la texture du film poreux formé à la surface de l'échantillon et la porosité des couches (pourcentage de vide qui varie de 10 à 90%) dépendent de la nature et du niveau de dopage de substrat de Si de départ, de l'orientation du matériau ainsi que des conditions de formation dont la concentration de HF dans l'électrolyte ou la densité de courant. L'épaisseur des couches dépend seulement de la durée de l'électrolyse.

Le deuxième chapitre est consacré dans une première partie à l'étude des mécanismes physico-chimiques de formation de pores en identifiant les paramètres influants. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux propriétés physique et optiques du silicium poreux. Dans cette partie, nous présentons les morphologies obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage des structures des couches poreuses en fonction des paramètres cités dans le chapitre précédent. Nous présentons comme propriétés optiques : la luminescence, la réflectivité ainsi que la transmission et absorption du silicium poreux. L'intensité de la luminescence se traduit par la hauteur du pic (paramètre important la déterminant). Les traitements d'oxydation des couches poreuses produisent un accroissement de l'intensité lumineuse, ainsi un traitement d'oxydation rapide (RTO) produit un blue shift c'est à dire un décalage du pic de luminescence vers les petites longueurs d'onde tout en augmentant l'intensité ; effet exploité récemment dans les cellules photovoltaïques par insertion d'une couche poreuse oxydée. Le rendement quantique interne de la jonction  $p/n^+$  Si oxydé augmente alors de quelques pour cent dans tout le domaine spectrale.

Par ailleurs nous remarquons un virement progressif de couleur de luminescence du rouge vers la couleur verte quand on passe d'un milieu ambiant sec ( $\epsilon_r = 1$ ) à un solvant dont la constante relative est supérieure à 80. Phénomène utilisé dans le chapitre suivant.

Le troisième chapitre étudie les applications du silicium poreux résumées comme suit:

- 1/- Les dispositifs d'affichage qui se repose sur le phénomène de luminescence du SiP dans des milieux de constantes diélectriques différentes.
- 2/- Les applications photovoltaïques, le SiP peut être utilisé comme couche antireflet ainsi comme couche sacrificielle dans les cellules solaires minces.
- 3/- Les microcapteurs chimiques et biochimiques
- 4/- Les microcapteurs thermiques

Dans le quatrième chapitre, nous rappelons quelques techniques de caractérisation comme la spectroscopie Raman qui nous renseigne sur la taille des cristallites, l'ellipsométrie en plus de la détermination de l'indice de réfraction, elle permet de mesurer la porosité ainsi que l'épaisseur des couches poreuses par application de la théorie de Bruggmann.

Le cinquième chapitre, sachant que le but de notre travail est la réalisation de couches poreuses graduelles forte porosité en profondeur et une faible porosité en surface sur laquelle nous réaliserons une couche épitaxiée de silicium, dans ce chapitre nous allons étudier la technique d'épitaxie en phase liquide et nous résumons l'épitaxie en phase vapeur.

Dans le sixième chapitre, notre étude porte sur l'optimisation de la réalisation de double couches poreuses graduelles, forte porosité en profondeur et faible en surface et ceci aussi bien pour le Si de type p (100) que pour le Si-p (111). La première servira au détachement et la seconde prête à recevoir une couche mince d'EPL de silicium. Plusieurs essais ont été réalisés, que nous analysons par la suite avant et après traitement thermique (étape importante dans l'EPL), par microscopie électronique à balayage, spectroscopie Raman, ellipsométrie et méthode d'adsorption et désorption de gaz.

Toutes ces étapes nous ont conduit à envisager la réalisation de cellules photovoltaïques par transfert de couches mince (couche épitaxiée sur du SiP) sur substrat économiques en l'occurrence les céramiques ou les verres. Les cellules ainsi réalisées présentent des rendements de l'ordre de 13% et des coûts relativement faibles.

## Chapitre I

### FORMATION DU SILICIUM POREUX

C'est en étudiant l'électropolissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique que Uhlirs [1] découvre en 1956 une forme microstructurée du silicium sous la forme d'un film noir à la surface des wafers. La nature poreuse de ce film est avancée par Turner [2] puis confirmée par les travaux de Watanabe et al. [3].

#### I. Conditions de formation du silicium poreux

La surface d'une électrode de travail en Si massif sous polarisation anodique en milieu fluore se dissout partiellement dans certaines conditions. Le résultat est la formation d'un matériau poreux, SiP, formé de silicium appelée surface spécifique dont le caractère cristallin est maintenu et d'un pourcentage élevé d'air appelé porosité.

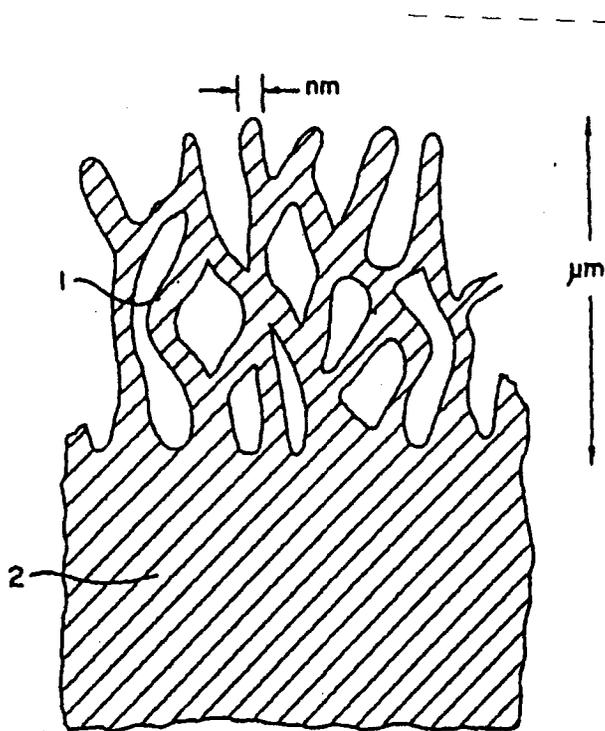


Figure I.1 : Représentation schématique d'une couche de silicium poreux sur un substrat de silicium cristallin

Les conditions de formation du SiP en fonction du type de matériau seront discutées dans la section suivante à travers les caractéristiques densité de Courant tension ( $j-v$ ) avec ( $j$ : densité de courant= $I.S$ ) du Si dans une électrolyte acide hydrofluoridrique HF.

### I.1 – Electrolyte

Fréquemment, le HF utilisé dans une solution aqueuse est le HF (50%). Le HF est dilué dans l'eau désionisée ou dans l'eau ultra pure. Connaissant son caractère hydrophobique à la surface du Si, l'éthanol est additionnée à la solution aqueuse afin d'augmenter sa mouillabilité à la surface du SiP car les solutions éthanoïques s'infiltrent dans les pores contrairement aux solutions de HF pures. C'est un paramètre important pour l'homogénéité et l'uniformité des couches de SiP en profondeur. En plus, les bulles de gaz d'hydrogène qui se dégagent pendant la réaction électrochimique quittent la surface de SiP en présence de ce surfactant. La dissolution des bulles de gaz d'hydrogène peut être aussi possible en utilisant certaines cellules d'électrolyse. Cependant, aussi, pour diminuer l'inhomogénéité latérale et la rugosité de la surface de SiP, il suffit d'augmenter la viscosité de l'électrolyte soit en diminuant la température ou en introduisant le glycérol à la composition de la solution HF [4].

### I. 2 – Potentiel

La dissolution est obtenue soit en contrôlant le courant anodique ou le potentiel. Généralement, il est préférable de travailler en courant constant car il permet un meilleur contrôle de la porosité, de l'épaisseur ainsi que la reproductibilité des couches poreuses.

### I.3 – Cellules d'électrolyse

La cellule électrochimique utilisée la plus simple est faite en téflon (fig.I.2). La plaque de Si forme l'anode, la cathode est en platine (Pt), matériau conducteur et résistant au HF.



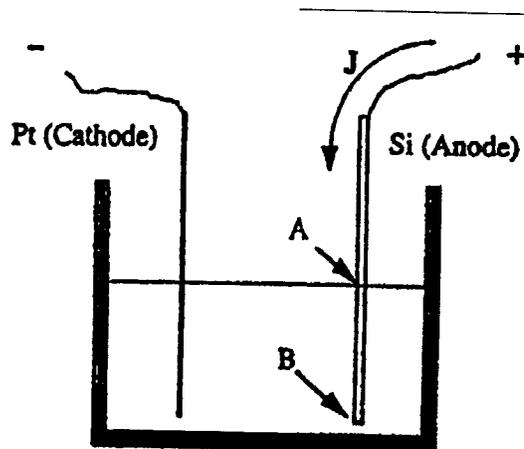


Figure I.2 : Cellule d'anodisation à simple réservoir

En utilisant cette cellule, le SiP est obtenu sur toute la surface de Si exposé au HF. Son avantage est la simplicité et la facilité de cet équipement. Son inconvénient est l'obtention de couches de SiP non homogène, car il existe une différence de potentiel entre le haut (point A dans la fig.I.2) et le fond (point B dans la fig.I.2), donnant des valeurs de densité de courant différentes.

Le second type de cellule d'anodisation est montré dans la figure I.3. Dans cette cellule la tranche de Si est placée sur un disque en métal scellé à l'aide d'un joint en viton, donc seulement sur la surface de Si exposée à l'électrolyte va se former la couche de SiP. Quand le Si utilisé d'une grande résistivité (qq  $m\Omega/cm$ ), une haute dose d'implantation sur la surface arrière du Si est souhaitable afin d'augmenter le contact électrique entre la tranche et le disque en métal. Cette étape est importante pour obtenir des couches de SiP homogène.

Le troisième type est la cellule d'anodisation à double réservoir, les 2 électrodes sont en platine immergées dans HF constituant ainsi le contact arrière humide (fig. I.4). La solution de HF s'incluant par pompage de telle manière à ce que les bulles d'hydrogènes soient déplacés et la concentration en HF reste constante. Une meilleure uniformité est obtenue en utilisant des électrodes en platine avec une large surface. Ainsi, le courant circule de l'une vers l'autre à travers la plaque de Si, l'arrière de Si agit comme une seconde cathode où la réduction de protons apparaît et dégagement d'hydrogène. Tandis que le côté face avant du Si joue le rôle d'une seconde anode où le silicium poreux est obtenu.

L'avantage de cette cellule, est qu'elle ne nécessite pas une métallisation (contact arrière), mais dans le cas de l'utilisation des échantillons de Si de haute résistivité, une implantation d'une grande dose est nécessaire. L'uniformité des couches obtenues sous ces conditions est comparable à celui de la cellule avec un seul réservoir à contact métallique qui résout le problème des échantillons de Si à haute résistivité. Si besoin d'illumination est rencontré, le matériau utilisé est le plexiglas, qui est transparent et résistant au HF (jusqu'à HF à 15%). Avec cette cellule, les deux côtés peuvent être illuminés.

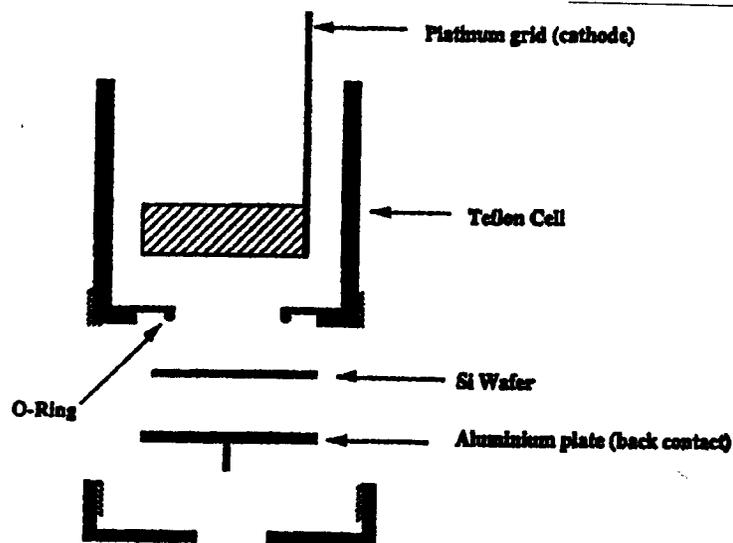


Figure I.3 : Cellule d'anodisation latérale

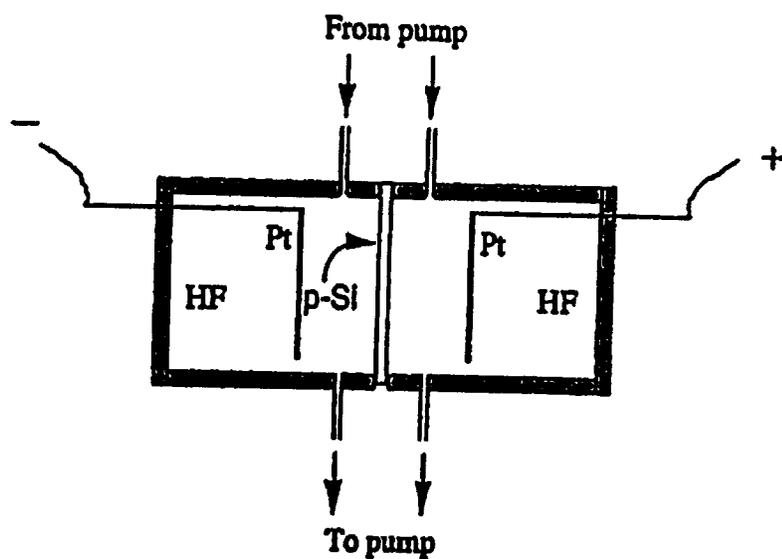


Figure I.4: Cellule d'électrolyse à double réservoir

Une suggestion récente est d'utiliser la géométrie latérale pour la formation du SiP. Un contact électrique est déposé sur la même surface où le SiP est formé. Cette méthode, ne permet pas la formation du SiP en profondeur mais en direction latérale. De très minces interfaces SiP/Si sont donc réalisées.

La dissolution anodique du silicium présente, à fort potentiel, un plateau de polissage (systématiquement pour le Si de type p ou n<sup>+</sup>, seulement sous fort éclairage pour le type n, précédé d'une région à faible potentiel où le courant augmente rapidement avec le potentiel).

### **I..électrochimie du Si en milieu fluorure dilué : région de polissage.**

Le plateau de polissage observé pour le silicium fluorure est lui-même fort complexe. On observe en fait deux plateaux ; le premier, très étroit, est séparé du second par un maximum de courant assez large. La corrosion localisée apparaît entre 4 et 10 V, suivant le type d'électrolyte, mais la forme qualitative du voltammogramme reste la même dans une large gamme de pH (0-8) et de concentration en fluorure (10<sup>-2</sup>M-10M) [5]. Une étude sur électrode tournante a montré que le processus faradique est sous contrôle mixte, et les courants cinétique et de diffusion ont pu être séparés [6]. Le courant de diffusion apparaît essentiellement gouverné par l'apport d'espèces fluorées (F<sup>-</sup>, HF, HF<sub>2</sub><sup>-</sup>) à l'électrode. Le courant cinétique présente une dépendance plus marquée en fonction totale de la concentration en fluorure c<sub>f</sub> (J<sub>k</sub> ~ c<sub>f</sub><sup>α</sup> avec α > 2 dans une assez large gamme) et un maximum vers pH=3, suggérant que l'espèce HF<sub>2</sub><sup>-</sup> joue un rôle important (mais non exclusif) (Fig.I.5) dans le mécanisme.

Un aspect particulièrement surprenant de ce système électrochimique est le comportement électrique de l'interface dans la région du deuxième plateau. Le voltammogramme présente des petites oscillations de courant sur le trajet de retour du balayage. En fait, en présence d'un courant constant, le système atteint un régime stationnaire caractérisé par un courant constant. Toutefois, en présence d'une petite perturbation de potentiel, le courant présente un comportement oscillant qui s'amortit lorsque la perturbation n'est plus appliquée [5]. La fréquence caractéristique de l'oscillation amortie varie avec la composition de l'électrolyte, en restant proportionnelle au courant stationnaire.



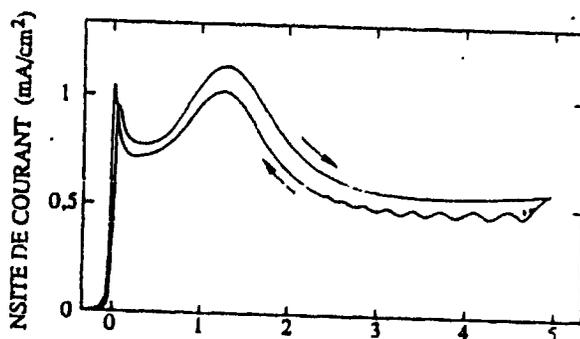
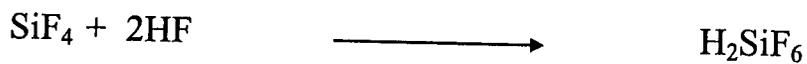
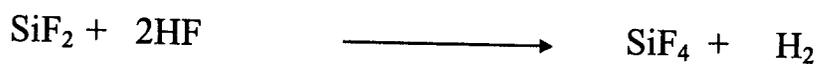


Figure 1.5 : Voltammogramme typique de Si-p en milieu fluoruré (ici 0.95M NH<sub>4</sub>Cl + 0.025M HF + 0.025M NH<sub>4</sub>F). Vitesse de l'électrode tournante 300 tours/minute.

## 2. Electrochimie du Si en milieu fluorure à faible potentiel : formation du silicium poreux (PS):

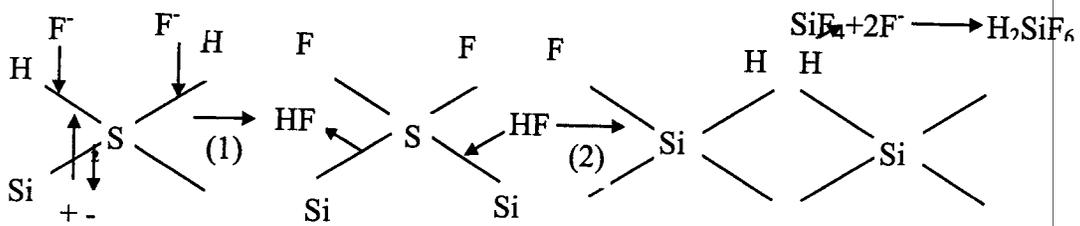
### a. Chimie de dissolution :

La chimie de dissolution exacte du Si reste imparfaitement comprise. Turner, Memming et Schwarz ont proposé la réaction de dissolution du Si [2,6] suivante :



où h<sup>+</sup> et e<sup>-</sup> sont le trou et l'électron échangés respectivement, β est le nombre de charges échangées durant l'étape élémentaire.

Plus récemment, Lehman et Gösele et Foll [7] ont proposé un autre mécanisme de dissolution basé sur le schéma d'oxydation avec capture de trou et en conséquence injection d'électron, ceci mène à un état d'oxydation de Si divalent comme on le voit ci dessus :



Nous pouvons remarquer que la dissolution de Si nécessite un apport de trous  $h^+$  et durant laquelle il y a dégagement de gaz de  $H_2$  qui provoque une inhomogénéité dans la profondeur et la surface de la couche de Si. Pour éliminer ce problème nous utiliserons un surfactant qui est l'éthanol.

***b.Mécanisme d'échange de charge et formation sélective du PS :***

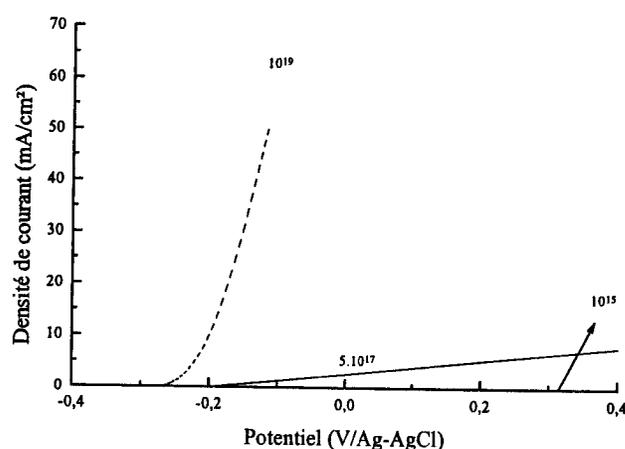
Les figures I.6 et I.7 montrent les courbes caractéristiques du courant-voltage (I-V) pour les échantillons de type p et n respectivement pour différentes concentrations de dopants dans une solution HF il en ressort que :

- Les courbes I-V ne dépendent pas de l'épaisseur de la couche de PS
- Une représentation logarithmique de ces courbes mène à une variation linéaire avec une pente de Tafel de 59mV/décade, indiquant une émission thermoionique de l'échange de charge durant la formation du PS [5].

Un important trait de ces caractéristiques est le décalage du potentiel cathodique quand la concentration du dopant augmente, Ce décalage a été quantitativement modélisé par Gaspard et al. [8] et a été attribué à une augmentation dans le potentiel à travers la couche d'Helmholtz quand la concentration du dopant augmente.

Cette dépendance entre I-V et le niveau de dopage peut être utilisée dans la formation sélective du PS. En fait, si on anodise un échantillon de Si de concentration de dopage d'environ  $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$  avec la présence de régions fortement dopés ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), le potentiel nul donne des densités de courant de  $50 \text{ mA/cm}^2$  et  $0 \text{ mA/cm}^2$  dans les régions fortement et faiblement dopés respectivement (Fig.6).

La figure 7 permet de prédire la formation préférentielle du PS pour différents types de dopage. Par exemple, p<sup>+</sup> peut être préférentiellement anodisé que p ou n et n<sup>+</sup> s'anodise préférentiellement que p<sup>+</sup>, p ou n etc .



*Fig.I.6: Caractéristique courant-voltage anodique du Si-n dans HF à 3 différentes concentrations de dopage [5].*

#### **I.4 – Caractéristiques densité de courant-tension (j-V) du Si dans un milieu fluoré**

Lorsque le Si est en contact avec un électrolyte, la jonction semiconducteur-électrolyte (SC/HF) se comporte comme une diode de Schottky [9,10]. Les caractéristiques j-V d'une diode schottky comporte deux domaines distincts. Le premier est celui où la direction de polarisation de la jonction correspond à la diminution de la barrière d'énergie dans la zone de charge d'espace (ZCE) du SC. Dans ces conditions, l'échange des porteurs de charges majoritaires du SC à travers l'interface Si/HF est facilité. Il est la cause d'un courant à l'obscurité, qui augmente avec le potentiel appliqué à l'électrode. Ceci est le cas pour le domaine des potentiels cathodiques pour le Si de type n (dopé au phosphore ou à l'arsenic) et les potentiels anodiques pour le Si de type p. Dans le domaine des potentiels, où les porteurs de charge minoritaires sont transférés à travers l'interface vers l'électrolyte, de direction de polarisation de la jonction Si/HF correspond à une barrière supplémentaire conduisant au domaine de blocage de la diode. Ceci se traduit par l'absence de courant à l'obscurité sous polarisation anodique pour Si de type n et cathodique pour Si-p, respectivement. Un photo courant dans le domaine du blocage peut être obtenu par l'éclairage de la jonction. En milieu aqueux dans le domaine cathodique, le courant est dû à la réduction des protons H<sup>+</sup> provenant de l'électrolyte, à la surface de l'électrode de travail ( $2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$ ). Il dépend donc de la concentration de HF et l'agitation de la solution. Alors que l'électrode de

Si est stable vis à vis de cette réaction, elle subit une réaction électrochimique avec changement de son état d'oxydation dans le domaine de polarisation anodique.

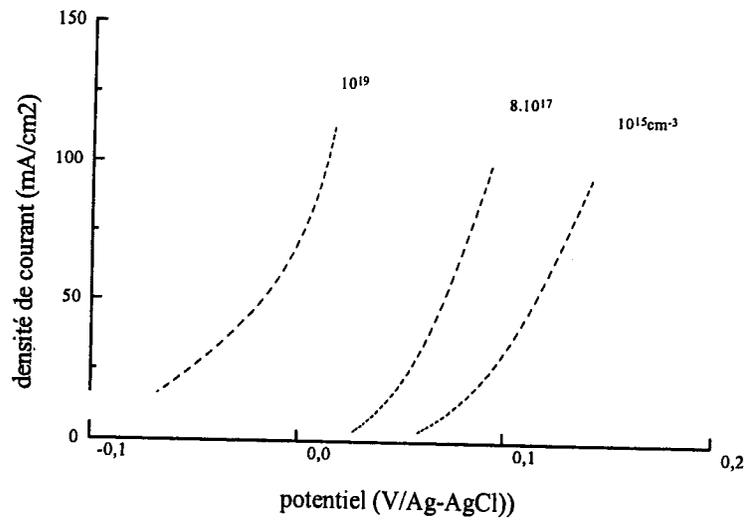


Fig.I.7: Caractéristique courant-voltage anodique du Si-p dans HF à 35% avec différentes concentrations de dopage [5].

Les phénomènes observés dans le domaine anodique des caractéristiques j-V du Si dans HF, ne dépendent pas seulement de la concentration de HF, mais aussi des propriétés du Si massif, tels que le type et le taux de dopage (fig. I.8).

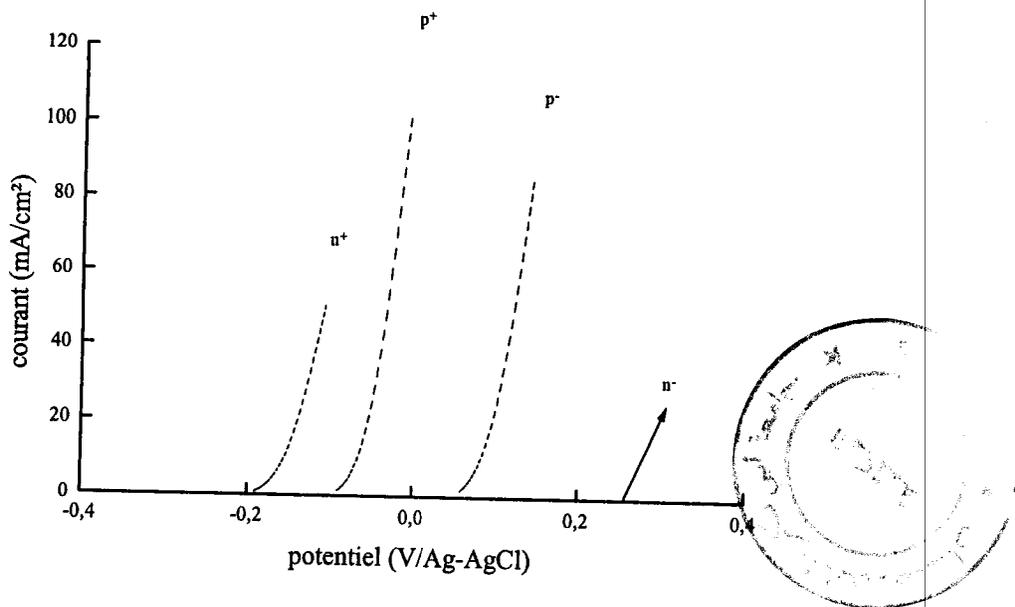


Fig.I.8: Comparaison des caractéristiques courant-potential obtenues pour Si-n et p dans HF à 35% pour différents niveaux de dopage (n<sup>+</sup> et p<sup>+</sup> : 10<sup>19</sup>, n<sup>-</sup> et p<sup>-</sup> : 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>)

#### I.4.1 – Si de type p (dopé au bore)

La figure (I.9) montre la courbe  $j$ - $V$  d'une électrode de travail en Si de type p à l'obscurité (a) et sous illumination (b).

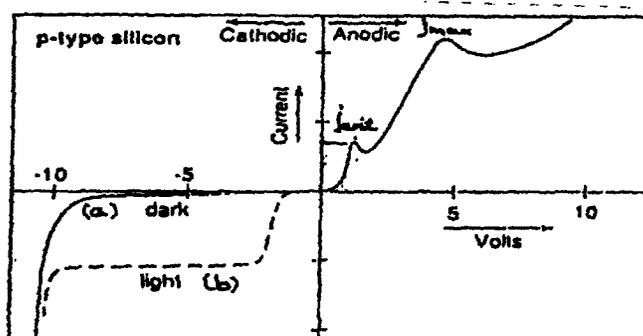


Figure I.9 : Caractéristiques  $j$ - $V$  du Si de type p à l'obscurité (a) et sous illumination (b) d'après [9]

#### I.4.1.a. Polarisation cathodique

Le domaine cathodique est caractérisé par un très faible courant à l'obscurité dû au blocage de la jonction sous illumination, le photo courant augmente exponentiellement en fonction du potentiel appliqué dû à la réduction des protons en hydrogène élémentaire qui se dégage sous forme gazeuse.

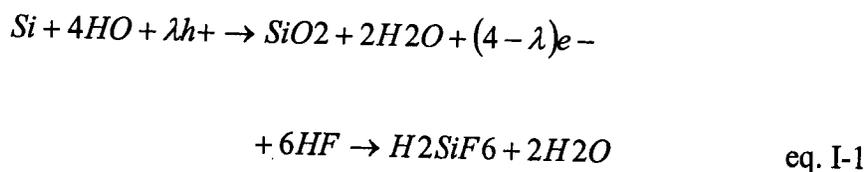
#### I.4.1.b. Polarisation anodique

Le comportement sous polarisation anodique est indépendant de l'éclairage et montre trois régions différentes. Dans la première région ( $j < j_{crit}$ ) aux faibles potentiels, le courant est relativement faible et augmente jusqu'à ce qu'il atteigne un maximum relatif ( $j_{crit}$ ). A des potentiels pour lesquels  $j$  est inférieur à  $j_{crit}$  a lieu la formation du Si poreux. La région de forte augmentation du courant observée à partir des potentiels élevés pour lesquels  $j$  est plus grand que  $j_{crit}$  jusqu'à ce qu'il atteigne un deuxième maximum ( $j_{max}$ ) est celle de l'électropolissage du Si [9]. Pour des potentiels très élevés des oscillations du courant ont été observés (caractéristiques de la formation anodique d'oxyde et de sa dissolution chimique).

Puisque la réaction de la formation du SiP dans la première région est limitée par le transfert de charge à travers la zone d'appauvrissement du Si et que celle de l'électropolissage

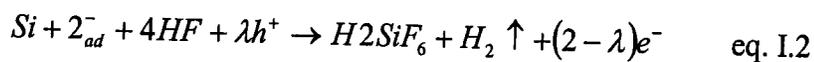
est limitée par le transfert de matière (HF) de l'électrolyte vers la surface de Si, ces deux régions sont donc séparées par une région de transition [10]. Le courant en fonction du potentiel appliqué et le potentiel auquel  $j$  est égal à  $j_{crit}$  dépendent du dopage et de l'orientation cristallographique du silicium de la concentration de HF et de l'agitation de l'électrolyte .

L'électropolissage ( $j > j_{crit}$ ) est décrit par une suite de deux réactions qui correspondent à la formation de l'oxyde suivi de sa dissolution chimique par HF (eq I-1) .



$h^+$  étant les trous et  $\lambda$  le nombre de charges élémentaires, nécessaires pour la dissolution électrochimique d'un atome de Si. La dissolution de l'oxyde est la réaction la plus lente. Elle limite donc la vitesse de la réaction totale d'électropolissage qui dépend de la concentration de HF.

La réaction correspondant à la région de la formation du SiP ( $j < j_{crit}$ ) est réduite par la dissolution de Si d'après l'équation I-2 [11] :



On considère que  $\lambda$  est égal à 4 pour l'équation I-1. Pour l'équation I-2,  $\lambda$  est égal à 2 dans la région de  $j < j_{crit}$ . Dans la région de transition, la réaction I-2 a lieu avec passage progressif de  $\lambda$  de 2 à 4.

#### I.4. 2 : Si de type n (dopé au phosphore)

Les caractéristiques  $j$ - $V$  du Si de type n avec un faible taux de dopage ( $N_D \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) à l'obscurité (a.) et sous illumination (b) sont présentées dans la figure I-10.

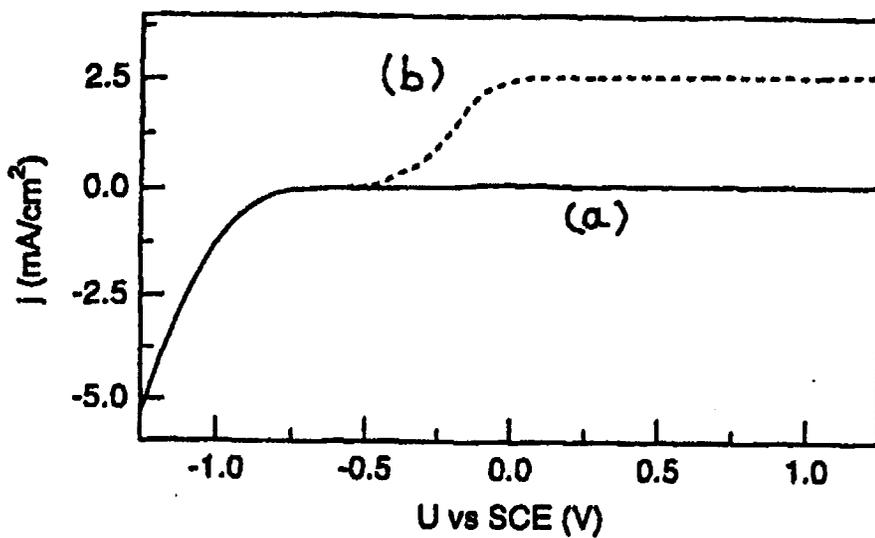


Figure I.10 : Caractéristiques  $j$ - $V$  de type  $n$  à l'obscurité (a) et sous illumination (b) d'après [12]

#### I.4.2.a. Polarisation cathodique :

Le courant dans la partie cathodique, dû à la réduction de l'eau ( $H^+$ ) au gaz hydrogène ( $H_2$ ) n'est pas influencé par l'éclairage à cause de la polarisation dans le sens direct de la jonction.

#### I.4.2.b. Polarisation anodique :

A l'obscurité, un très faible courant de l'ordre de quelques  $\mu A/cm^2$  est observé dans une large région de potentiel jusqu'à 6-15V. A partir de là, le courant augmente exponentiellement à cause du claquage de la jonction [9].

Sous illumination, le photocourant est de l'ordre de quelques  $mA/cm^2$  mais contrairement à la région cathodique, où le comportement du Si- $n$  à l'obscurité et celui de Si- $p$  sont comparables, celui de Si- $n$  polarisé anodiquement sous illumination est différent de celui du type Si- $p$  à l'obscurité.

Le photocourant s'établit à une valeur constante sous forme d'un plateau dans une large gamme de potentiels appliqués (6-8 V). La valeur du photocourant dans cette région dépend de la concentration de HF, de la puissance d'illumination, du taux de dopage et de l'orientation cristallographique du substrat [13]. La courbe n'est pas caractérisée par un événement quelconque désignant des régions différentes de formation de SiP ou d'électropolissage, seule une illumination de très forte intensité permet de retrouver les trois régions connues du SiP dans la courbe [14].

### I.4.3 : Si de type n+ et Si dégénéré (dopé au phosphore ou à l'arsenic)

Les caractéristiques j-V du Si du type n+ ( $N_D > 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) ou dégénéré ( $N_D > 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) sont très similaires à celles observées pour Si-p. Un courant à l'obscurité considérable de l'ordre de quelques mA/cm<sup>2</sup> est obtenu pour de faibles potentiels appliqués (-200 à -100mV)

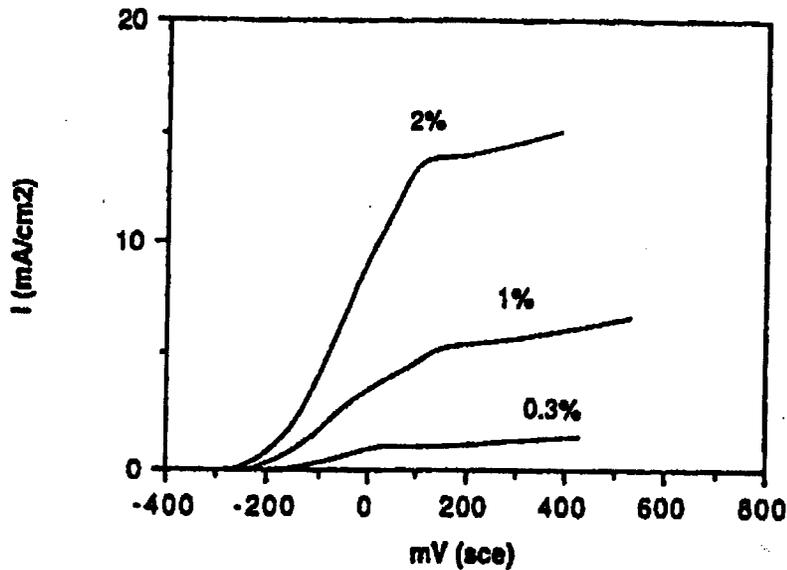


Figure I.11 : courant en fonction du potentiel anodique appliqué [ 2 mV/s ] au si de type n+ ( dopé As,  $N_D = 2.10^{19} \text{cm}^{-3}$  ) pour différentes concentrations de HF' d après [9].

Le courant augmente exponentiellement en fonction du potentiel (fig.I.11). Ce courant est dû à l'effet tunnel qui s'établit à la surface du Si pour des champs électriques supérieurs à  $3.10^5 \text{ V/cm}$  [15]. De telles valeurs sont atteintes quand la zone de charge d'espace de faible profondeur de courbure est très faible, ce qui permet aux électrons provenant des états en surface du Si d'être transférés dans la bande de conduction par effet tunnel. Le potentiel auquel l'effet se produit dépend du dopage de matériau. Pour Si de dopage modéré ( $10^{15} \text{cm}^{-3}$ ) l'application de 10–15 V sont nécessaires alors qu'un potentiel de -0,2V/SCE suffit pour Si fortement dopé ( $10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) [16]. Dans le cas de Si dégénéré le niveau de fermi est situé dans la bande de conduction (BC). En conséquence, l'état d'équilibre de l'interface Si/HF est caractérisé par une zone d'inversion avec un grand nombre de porteurs de charges disponibles dans le BC proche de l'interface Si/HF et dans des états de surface. Le courant à l'obscurité devient si important qu'il est pratiquement inséparable du photocourant, même en présence d'une illumination de forte intensité.

#### I.4.4 : Influence de la concentration en HF

Indépendamment du type de dopage, l'influence de la concentration de HF,  $C_{HF}$ , sur les caractéristiques j-V conduit au même résultat [10]. Pour une tension appliquée, le courant obtenu pour un potentiel donné est plus élevé lorsque la concentration de HF dans l'électrolyte est plus élevée. Cela veut dire que la valeur de  $J_{crit}$  augmente avec  $C_{HF}$  et que l'électropolissage apparaît pour des courants plus élevés. Ce fait devient important pour la formation du SiP sous conditions galvanostatiques, lorsqu'il est nécessaire d'appliquer des densités de courant très élevées, qui conduiront dans un électrolyte faiblement concentré à l'électropolissage, mais permettront toutefois la formation du SiP si on utilise une  $C_{HF}$  élevée. Un autre effet est observé sur l'allure des caractéristiques j-V en fonction de la  $C_{HF}$ . Le maximum  $J_{crit}$ , qui sépare les régions de formation du SiP et de l'électropolissage disparaît des courbes à partir d'une valeur  $C_{HF}$  critique qui est de 10% [10].

#### I.4.5 : Influence du dopage

Semblablement à l'influence de  $C_{HF}$  sur les caractéristiques j-V, celle du taux de dopage peut être discutée sans séparer les types de dopage. Généralement le courant à un potentiel *et* une  $C_{HF}$  donnés est plus élevé si le substrat est plus fortement dopé.

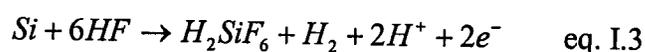
La différence entre Si-n et Si-n+ est beaucoup plus significative que celle entre Si-p et Si-p+. L'ordre de grandeur de l'intensité du courant obtenu pour Si-n+ est comparable à celui pour Si-p. Dans les mêmes conditions de potentiel,  $C_{HF}$  et intensité d'illumination, l'intensité de courant en fonction du dopage de substrat varie selon l'ordre suivant :  $n+ > p+ > p >> n$  [10].

#### I.5. Mécanismes réactionnels – chimie de dissolution

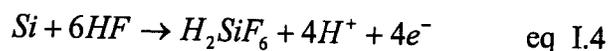
Les chimies de dissolution exacte de Si ne sont toujours pas parfaitement comprises.

Il est généralement accepté que les trous sont responsables de l'électropolissage et la formation des pores. Durant la formation du pore, deux atomes d'hydrogène se dégagent pour chaque atome de silicium dissout [17,18]. Le dégagement d'hydrogène diminue en s'approchant du régime d'électropolissage jusqu'à sa disparition pendant l'électropolissage et environ quatre électrons dans ce dernier [19,7].

Les demi-réactions anodiques globales peuvent être écrites :  
durant la formation du pore comme suit :



et durant l'électropolissage sera :



Le produit final et stable de Si dans HF et dans les deux cas est le  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ou bien ses formes désionisées.

Durant la formation des pores, seulement deux des quatre électrons participent à un transfert de charge interfaciale, pendant que les deux restants participent à la corrosion en libérant de l'hydrogène.

Au contraire, pendant l'électropolissage, tous les quatre électrons sont électrochimiquement actifs.

Lehmann et Gösele [7] ont proposé un mécanisme de dissolution qui est le plus accepté (fig. I.9). Il est basé sur un schéma d'oxydation à la surface de liaison du silicium, avec capture de trou et en conséquence injection d'électron qui donne un état d'oxydation de Si divalent.

Se référant à la figure I.12, les liaisons d'hydride de Si passivent la surface jusqu'au trou valable. Cette hypothèse est aussi supportée par l'observation expérimentale que le gaz d'hydrogène continue à se dégager du silicium poreux après « the release » le potentiel appliqué pour un temps considérable. En plus, plusieurs techniques spectroscopiques ont confirmé la présence des liaisons Si-H à la surface durant la formation du SiP [20,21].

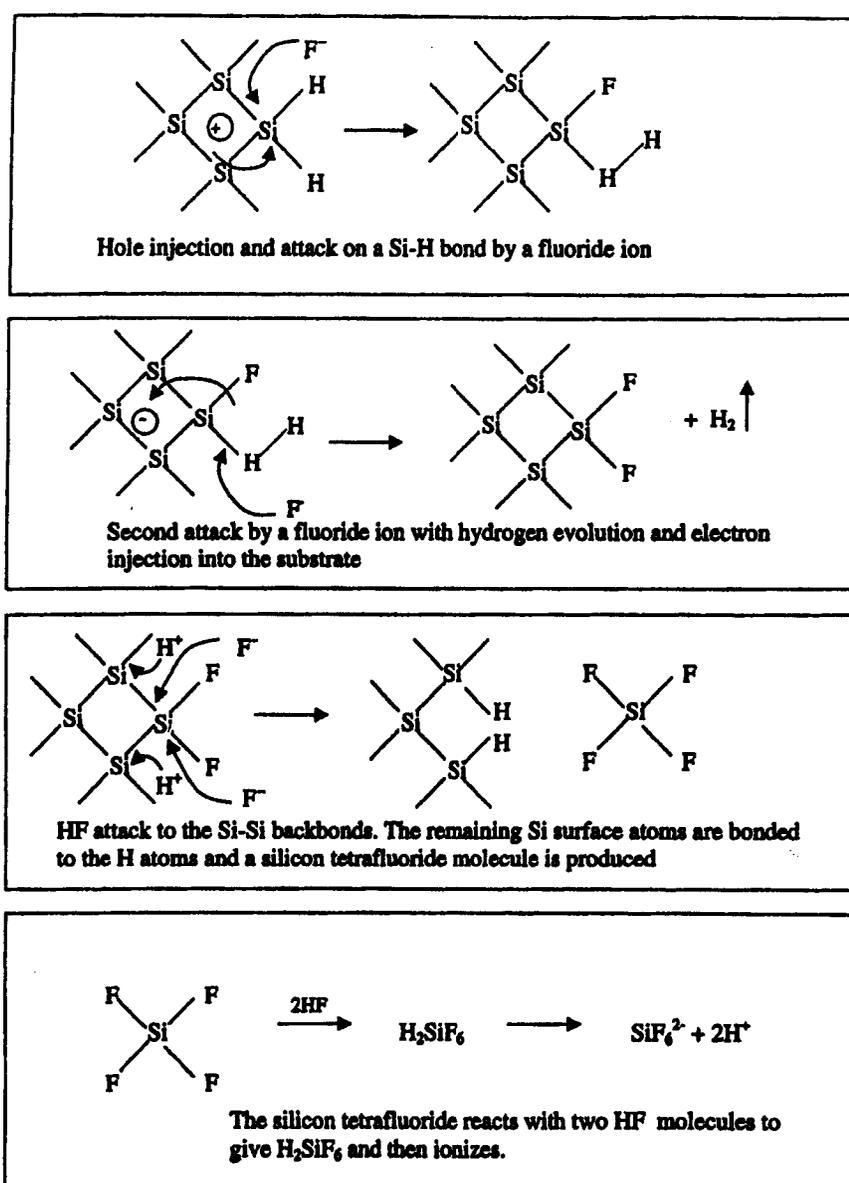


Figure I.12 : Schémas de dissolution du silicium proposés par Lehmann et Gösele

### I.6. Effet des conditions d'anodisation : Paramètres d'anodisation

Toutes les propriétés du SiP, telle que la porosité, diamètre du pore et microstructures dépendent des conditions d'anodisation. Ces conditions incluent la concentration de HF, la densité de courant, le type de l'échantillon et sa résistivité, la durée d'anodisation, l'illumination (principalement pour le type - n), la température, l'humidité ambiante et les conditions de rinçage (voir tableau 1). La porosité est définie comme le rapport de vide à l'intérieur des couches du SiP et peut être facilement déterminée par des mesures de masse.

L'échantillon est pesé avant l'anodisation ( $m_1$ ), juste après l'anodisation ( $m_2$ ), et après une rapide dissolution de la couche poreuse obtenue dans une solution KOH (3%) ( $m_3$ ). La porosité est donc donnée par l'équation suivante :

$$P(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)}$$

connaissant la densité  $\rho$  du Si, on peut déduire l'épaisseur de la couche poreuse

$$d = \delta M = m_1 - m_2$$

$$d = \frac{m_1 - m_2}{\rho S} = \frac{\delta M}{P \rho S}$$

avec S la surface de la couche poreuse, et la densité de silicium  $\rho = 2,321 \text{ g/cm}^3$ .

### I.6.1 Dopage

Pour les substrats de type p, et pour une concentration de HF donnée la porosité augmente avec l'augmentation de la densité de courant. Pour une densité de courant donnée. La porosité diminue avec la concentration de HF (voir Fig. I.13). En gardant la concentration de HF et la densité du courant fixées, la porosité augmente avec l'épaisseur et les gradients de porosité apparaissent.

Ceci se passe, car il y a une extra réaction de dissolution de la couche poreuse dans le HF. Plus le temps d'anodisation augmente plus l'épaisseur de la couche augmente c'est à dire maintenir le Si dans le HF pendant longtemps et plus il y a dissolution chimique de la masse silicium. Cet effet, est plus important pour le Si dopé faiblement que le Si dopé fortement, car la surface spécifique est plus faible. Pour le Si dopé n, la porosité en fonction de la densité de courant, représente un minimum à  $20 \text{ mA/cm}^2$  (fig. I.14) . Pour les densités de courant important la forme de la courbe est similaire à celle de Si de type p, tandis qu'aux faibles courants, la porosité n'est pas expliquée simplement par la dissolution chimique (avec une épaisseur donnée, densité de courant faible, le temps d'anodisation important), mais elle est due à la différence dans la microstructure. Pour le Si-type n, les couches obtenues à faible densité de courant présentent une structure fine donc elles sont plus luminescentes.

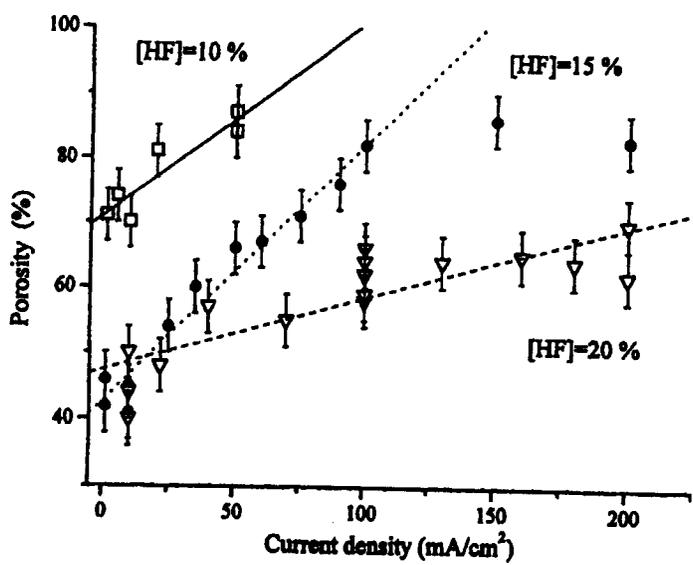
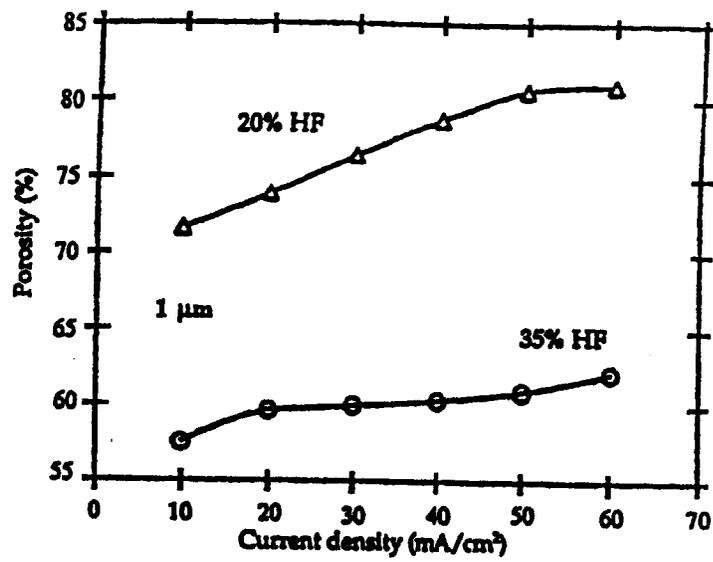


Figure I.13 : Courbes représentant la porosité en fonction des densités de courant pour différentes concentrations de courant de HF. Substrats de Si de type p (a) fortement dopé et (b) faiblement dopé [référence 24 et 24]

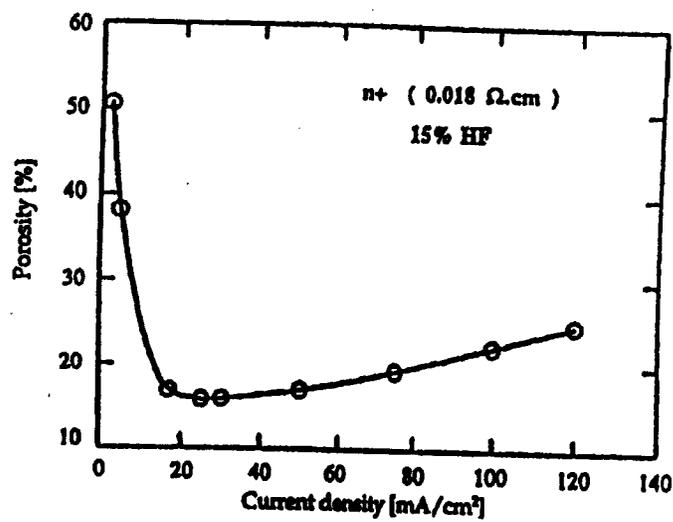


Figure I.14 : courbe de la porosité en fonction des densités de courant pour le substrat de Si de type n.

Table I.1 :

Effet des paramètres d'anodisation sur la formation du SiP.

Une augmentation	Induit	porosité	vitesse de traitement	Courant critique
Concentration de HF		Diminue	Diminue	Augmente
Densité de courant		Augmente	Augmente	
Temps d'anodisation		Augmente	Toujours constant	
Température				Augmente
Dopage du substrat (type-p)		Diminue	Augmente	Augmente
Dopage du substrat (type n)		Augmente	Augmente	

Afin d'obtenir des grandes porosités, avec des échantillons émettant dans les régions verte et bleue, un processus à deux étapes est proposée [25]. Les couches de SiP sont

préparées par anodisation standard qui est suivie par une illumination dans les conditions de circuit ouvert dans la même cellule d'électrochimie pour 0 -15 min.

La formation de SiP est sélective en respectant le dopage du substrat. Les régions fortement dopées sont toutes plus rapidement attaquées que les faiblement dopées. Dans le noir les régions dopées-n encastrées dans les régions dopées p ne sont pas attaquées.

A partir du contrôle des profils de dopage résulte un contrôle de la formation du SiP [18]. La dépendance de la formation du SiP des dopages des substrats de Si ont été exploités aussi pour les profils d'impureté [26].

### **I.6.2. Influence des conditions de formation électrochimique sur la porosité et l'épaisseur du SiP**

La variation de la porosité et de l'épaisseur, en fonction de la densité de courant de formation  $J_{SiP}$ , de la concentration HF,  $C_{HF}$ , et du temps d'anodisation  $t_{SiP}$ , a été étudié par Halimaoui [24]. Il a montré que la porosité de SiP de types p et p+ augmente en utilisant un électrolyte de concentration HF plus faible, et qu'elle augmente linéairement en appliquant des densités de courant plus élevées, tout en maintenant dans chaque cas les autres paramètres constants. Il a observé également que l'épaisseur des couches de SiP varie linéairement avec le temps d'anodisation. Par contre les couches formées avec des durées longues sont plus poreuses que celle formées avec des temps courts, pour une série de conditions données que Halimaoui explique ceci par une dissolution chimique d'une partie de SiP par la solution HF.

Pour le SiP de type n+, la relation entre la densité de courant et la porosité des couches n'est linéaire dans tout le domaine de courant utilisé (5-120 mA/cm<sup>2</sup>). Il observe d'abord une diminution de la porosité de 60 à 15 % dans la région de faible courant de 5 à 20 mA/cm<sup>2</sup> suivi d'une augmentation à 30% pour des courants < 20 mA/cm<sup>2</sup>. D'après Halimaoui [24] ce comportement réside dans une microstructure du SiP différente selon la densité de courant appliquée.

### **I.6.3. Le séchage des échantillons**

Le séchage des couches de SiP particulièrement ceux de grandes porosités, est une étape importante. Après la formation de la couche fortement poreuse ou d'épaisseur importante, quand l'électrolyte s'évapore à l'extérieur des pores, un « cracking » craquage de la couche est systématiquement observé. Un échantillon typique de ce phénomène est observé

dans la fig. I.15. L'origine de ce « cracking » est la forte capillarité avec l'exportation dans les pores.

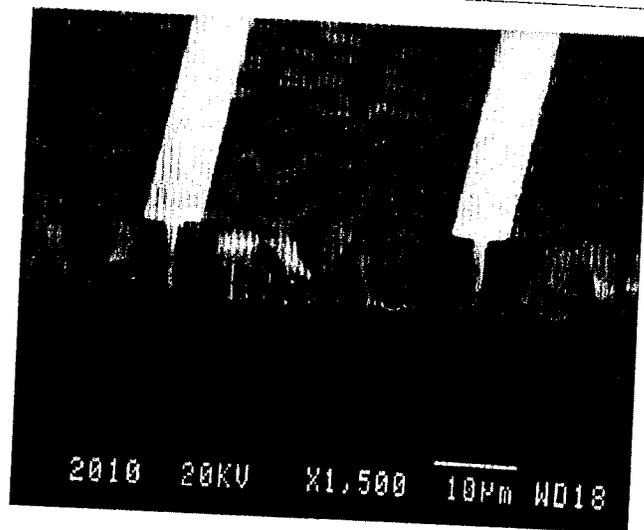


Figure I.15 : Images au MEB d'un schéma de craquage.  
Les lignes blanches représentent  
le Si cristallin restant.

Durant l'évaporation une interface gaz/liquide se forme à l'intérieur des pores et une différence de pression apparaît  $\Delta p$ .  $\Delta p$  est donné par l'équation suivante :

$$\Delta p = \gamma \frac{S \cos \Theta}{P}$$

Où  $\gamma$  est la tension de surface de ligne,  $S$  l'aire de l'interface,  $\cos \theta$  désigne la courbure de l'interface gaz/liquide, et  $P$  est la porosité,  $\Delta p$  mesuré en MPa. (voir fig. I.16 [27]).

Plusieurs méthodes ont été développées afin de réduire ou éliminer ce « stress » capillaire, en incluant du pentane dans le séchage, des séchages supercritiques séchage « Freeze » et de vitesses d'évaporation lentes. Le pentane est la méthode la plus facile à appliquer, car il possède une faible tension de surface, et ne montre pas d'interaction chimique avec le SiP (contrairement à l'éthanol). L'utilisation du Pentane comme liquide de séchage ne permet pas de réduire la tension capillaire, mais puisque l'eau et le pentane sont deux liquides non miscibles, on utilise l'éthanol ou le méthanol comme liquide intermédiaire.



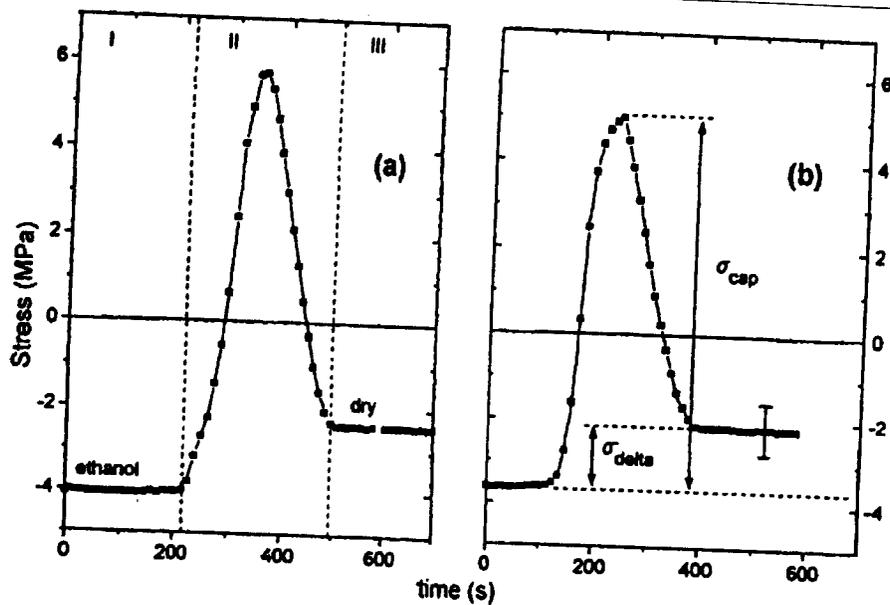


Figure I.16 : Evolution au cours du temps de la tension durant le séchage du SiP ; (a) et (b) représentent deux cycles. [réf. 27].

Cette technique de séchage n'a pas montré de craking sur des échantillons de Porosité > 90% et d'épaisseur > à 5  $\mu\text{m}$ . Le séchage supercritique est basé sur le fait que quand la pression est atteinte a l'interface entre la phase liquide/gaz devient instable et quand la pression est plus grande que la pression critique de l'interface (fluide supercritique). Cette méthode de séchage est la plus efficace. Dans une telle technique, la solution HF est remplacée par un « liquide » « suitable » comme le dioxyde de carbone sous haute pression [28]. Le système est donc « moved » « above » avant le point (31°) par atteinte de la pression et la température, comme schématisé dans la fig. I.17, path a-b-c . Donc le gaz est déplacé simplement par le liquide supercritique (fig. I.17, path c-d) . Cette technique permet de produire des couches de grande porosité ( 90% ) et d'épaisseur augmentant la «optical flatness » et l'homogénéité [29].

Cependant, le séchage supercritique est cher et compliqué à réaliser donc d'autres méthodes de séchage sont normalement employées.

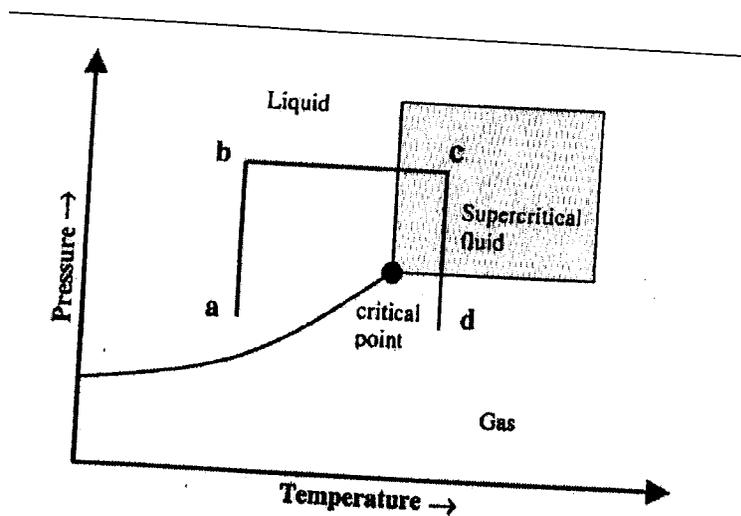


Figure I.17 : Diagrammes de phases montrant des phases pression- température dans le séchage supercritique [30].

### I.7. Oxydation anodique

L'oxydation est essentielle à stabiliser les propriétés du silicium poreux plusieurs méthodes existent. L'effet de l'âge dans l'air ambiant, l'oxydation anodique dans un électrolyte non fluoridrique, l'oxydation chimique et l'oxydation thermique.

Après la formation du SiP, et en gardant la couche humide, l'oxydation électrochimique est produite dans une solution de 1M  $H_2SO_4$  et méthanol 1 : 1 les densités de courant sont dans l'intervalle 1-10 mA/cm<sup>2</sup>. le contrôle du potentiel durant l'oxydation aide à évaluer le temps au bout duquel l'échantillon est entièrement oxydé. Le séchage au méthanol et/ou au pentane est évité après oxydation car il détruit la qualité optique des échantillons.

L'oxydation électrochimique apparaît préférentiellement près du fond des pores

Les forts courants produisent une meilleure homogénéité des oxydations. Une augmentation de cette dernière est réalisée en présence d'une assistance de la lumière, car l'oxydation anodique du silicium a besoin de trous. Le SiP est déplété en trous et sans illumination, seulement le fond des couches et l'interface Si/SiP est oxydé. Dans ce cas l'oxydation s'arrête quand une isolation de la couche est produite à l'interface, laissant du SiP non affecté [31]. Avec une illumination, les trous sont générés dans le SiP, et une oxydation



plus homogène se réalise. Le résultat final est la formation d'une couche d'oxyde qui couvre le squelette du SiP.

### I.8. Multicouches de silicium poreux ou couches graduelles de SiP

Les multicouches poreuses sont largement étudiées dans [32]. La possibilité de former des multicouches en utilisant le SiP de différentes porosités se base sur les caractéristiques du processus de traitement. Pour la formation des différentes couches, l'influence des paramètres de traitement est cruciale. Il existe deux types de multicouches de SiP, classés par la façon de passer d'une porosité à une autre, d'une couche à l'autre. Le premier type des multicouches est de changer la densité de courant durant l'anodisation [34], tandis que le deuxième type est déterminé par le changement en profondeur du niveau de dopage dans le substrat [35].

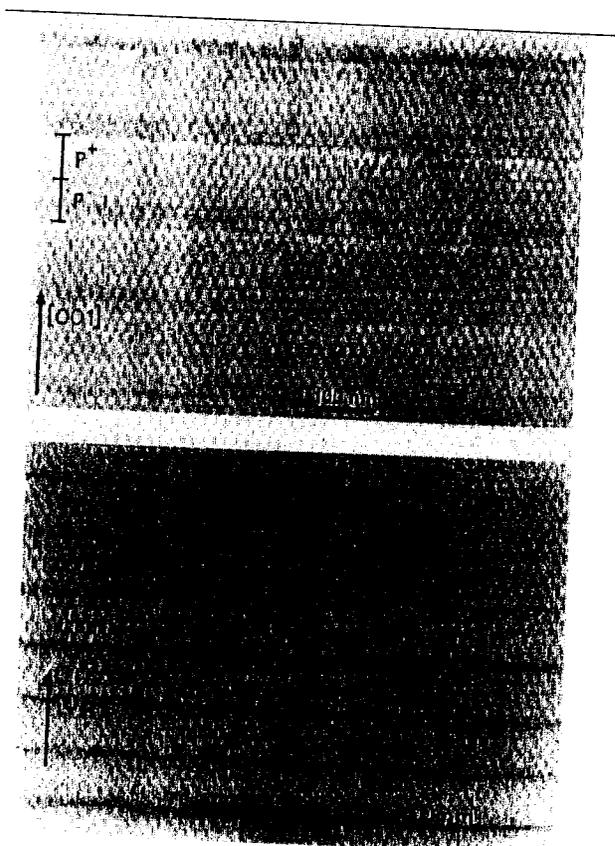


Figure I.18: Images au MEB de SiP à multicouches.  
Image d'en haut : échantillon obtenu  
sur substrat dopé périodiquement.



Ce dernier type produit des interfaces bien évidentes, tel que observé dans la figure I.18 [35], mais il reste moins commode que l'approche de la variation de courant, car il demande une croissance épitaxiale du substrat de Si.

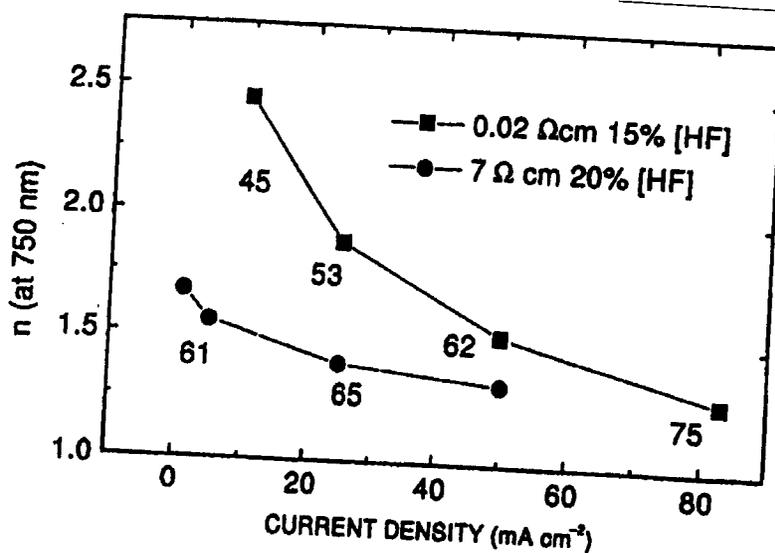


Figure I.19 : Indices de réfraction en fonction de la densité de courant et la porosité pour deux substrats de niveau de dopage différents.

Pour cette raison, le premier type des multicouches de SiP est plus traité dans la littérature [32]. Avec la première méthode, il est possible de varier la porosité, et par conséquent, l'indice réfractif seulement à la surface traitée par variation de la densité de courant durant la process d'anodisation. Dans cette façon une densité de courant arbitraire en fonction du temps est transféré dans une porosité en fonction de la profondeur la concentration de HF et le dopage du substrat sont choisi de telle manière à obtenir les variations de maximum de l'indice de réfraction (fig. I.19).

De plus grandes variations de l'indice de réfraction sont possibles pour des substrats fortement dopés p, ainsi que pour des grandes valeurs de la densité de courant critique et une large gamme de porosité obtenue avec des concentrations du HF données.

Cependant, la vitesse du traitement est importante et la surface profonde est faible pour les substrats de type p<sup>+</sup>, et en conséquence la dissolution chimique additionnelle due à la permanence dans le HF est toujours négligeable. Cependant l'indice réfractif et la vitesse de traitement pour une mono couche sont modifiés par la présence structure de monocouche, les



plus faibles valeurs que ceux déterminés pour les couches épaisses obtenues avec la même densité de courant ont été systématiquement observés pour l'indice de réfraction et la vitesse de traitement. Notons qu'il n'y a pas eu d'étude de ce phénomène apporté aux substrats de type n, à notre connaissance.

## II. Propriétés Optiques du silicium poreux

### II. 1. Observation de la luminescence

Contrairement au Si massif, le SiP émet de la luminescence dans le domaine visible du spectre ( 550 nm- 780 nm) sous excitation lumineuse (photoluminescence) [36] ou sous excitation électrique (électroluminescence) [37] (Fig. I.20).

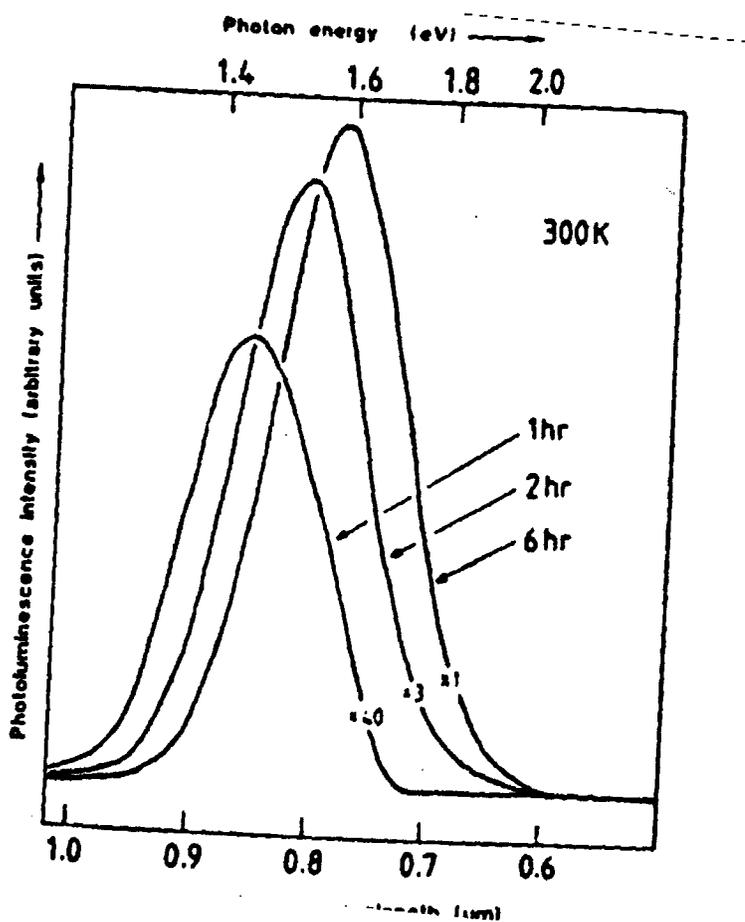


Figure I.20: Spectre de la photoluminescence du silicium poreux



Malgré des études extrêmement nombreuses sur l'origine de ce phénomène, on n'a pas à ce jour trouvé de preuve directe pour valider une des théories existantes. Celle qui est la plus acceptée jusqu'à ce jour, s'appuie sur un double effet de taille quantique entraînant un effet de confinement des excitons et de passivation de la surface du SiP probablement par l'hydrogène.

D'après ce modèle, la taille des particules dans certaines structures ( Si nanoporeux), entraînerait le confinement des excitons et une augmentation de l'énergie du gap direct du Si (1,12 eV) qui dépend de la taille des particules (< 5 nm) ou des filaments constituant le SiP. Selon la taille des particules, l'émission lumineuse est observée à une certaine longueur d'onde (800 nm- 550 nm), qui est autant plus courte que les particules sont petites.

La figure I.22 montre les propositions pour expliquer l'origine de la luminescence visible de SiP se trouvant dans la littérature [37].

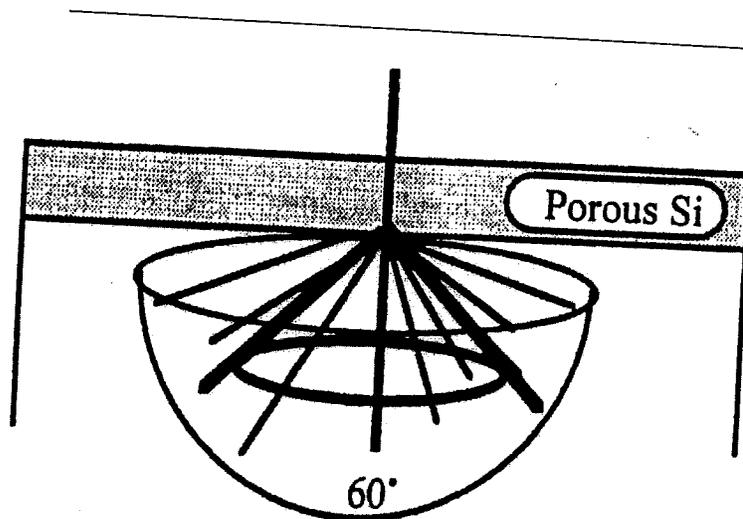
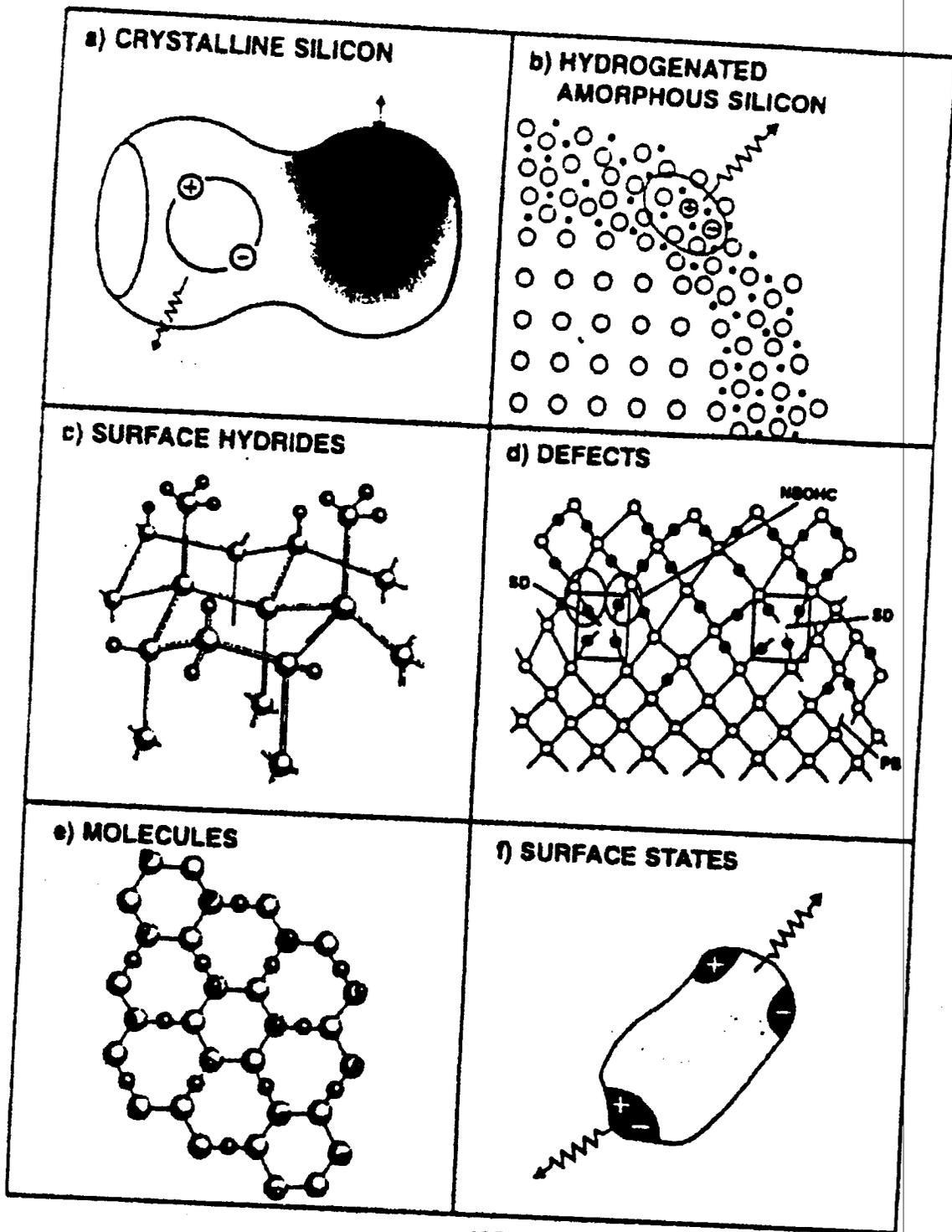


Figure I-21 : Le silicium poreux agit comme diffuseur de lumière parfait avec un cône d'entrée de 60° [37]





**KEY**

- - silicon atoms
- - oxygen atoms
- - hydrogen atom

Figure I. 22: propositions pour expliquer l'origine



### II.1. 1. Le modèle de confinement quantique :

Ce modèle a été le premier à être proposé après l'observation de la luminescence du SiP à température ambiante [35]. Dans ce modèle les effets de confinement quantique augmentent la largeur de la bande interdite des structures de Si nanométriques, donnant lieu à une luminescence dans le spectre visible. Des mesures de transmission optique réalisées par [7] ont aussi montré que le SiP possède une bande interdite plus large que celle du silicium massif.

Dans l'approximation de la masse effective, la bande interdite du SiP peut s'exprimer suivant l'équation suivante :

$$E_{gSiP} = E_{gSi-massif} + \frac{\eta^2 \pi^2}{2} \left[ \frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2} \right] \left[ \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right] \quad \text{Eq I-5}$$

Où  $m_c^*$  et  $m_v^*$  sont les masses effectives des bandes de conduction et de valence respectivement et  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  sont les dimensions de la région supposée être un cube où les porteurs sont confinés. Avec cette équation une énergie de transition aux alentours de 2 eV dans la partie rouge du spectre visible correspondrait à une taille approximative de 2 nm.

D'autres modèles tenant compte de la non-parabolicité de la bande de conduction, et des contributions excitoniques montrent que cette transition résulterait plutôt de cristallites de taille caractéristique entre 2 et 2,5 nm (figure I.23).



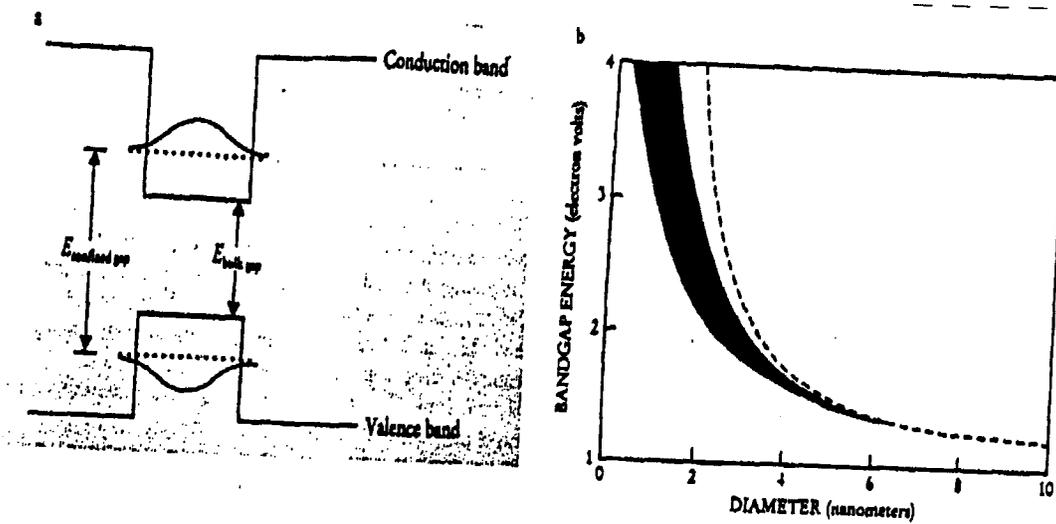


Figure I-23 : Le confinement quantique : (a) diagramme schématique d'un puits quantique à une dimension (b) bande interdite du SiP calculée par l'approximation des masses effectives (-----) et par des calculs complexes ( ) en fonction de la taille des cristallites d'après [38]

Les premières évidences de la validité de ce modèle ont été émises par Canham et coll. [35]. En effet, il a observé que la position énergétique du pic de photoluminescence du SiP augmentait avec le temps de formation de la couche poreuse.

Par des mesures d'absorption optique Sagnes et al. ont trouvé un décalage vers le bleu des coefficients d'absorption du SiP corrélé avec les variations des tailles de cristallites déduites par microscopie électronique.

Par une étude de photoluminescence (PL) par excitation sélective [39] a mis en évidence des transitions assistées par phonons dans la bande interdite du silicium, prouvant ainsi que les transitions optiques se passaient bien dans les cristallites de Si qui conservent bien les propriétés du Si massif (bande interdite indirecte).

Par des mesures de photoluminescence à pompage résonnant et de thermoluminescence à basse température (1,5 K à 20 K) Kovaloev et coll. ont pu mettre en évidence l'assistance de phonons dans la luminescence du SiP et que la majorité de cette luminescence venait des transitions à l'intérieur des cristaux de silicium [40].

### II.1.2. Le modèle du silicium amorphe hydrogéné :

Le silicium amorphe hydrogéné ( $a\text{-Si:H}$ ) est connu pour avoir une bande de luminescence dans le visible. Dans ce modèle la phase  $a\text{-Si:H}$  serait formée pendant la formation du SiP par anodisation. La variation de la position énergétique du pic de luminescence du SiP serait expliquée par les effets d'alliages qui pourraient faire intervenir des variations des quantités d'hydrogène ou d'oxygène dans le matériau. Par spectroscopie Raman, Perez [41] a observé la présence d'une ligne Raman à  $480\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la phase amorphe du silicium dans du SiP. Par des mesures de spectroscopie photoélectronique à rayons X, il a aussi observé une énorme quantité d'oxyde de silicium correspondante à une phase amorphe du silicium.

### II.1.3. Le modèle moléculaire et le siloxène

Le siloxène, un polymère à base de Si/H/O présente des propriétés ressemblantes à celle du SiP luminescent. Pour cela, il a été proposé comme agent luminescent du SiP [42]. Une proposition de suggère que la luminescence pourrait être la somme de celle des dérivés de siloxène et du confinement quantique après des mesures de photoluminescence (PL), transmission infrarouge, Raman et microscopie à force atomique (AFM) en fonction des conditions de recuit du SiP.

### II.1.4. Autres modèles

Beaucoup d'autres tentatives d'explication de la luminescence su SiP ont été présentées dans la littérature faisant intervenir les états de surface de la couche poreuse, les liaisons  $\text{Si-H}_x$  [43] ou bien les défauts pouvant exister dans le Si ou dans l'oxyde le recouvrant [44]( fig.I.24).

Néanmoins ces modèles ont plus ou moins été vite abandonnés pour le modèle du confinement quantique.



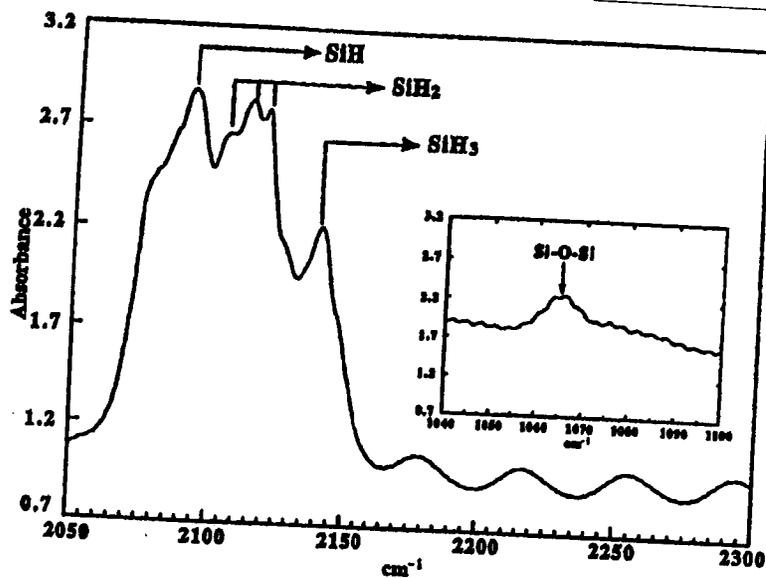


Figure I.24 : Spectre FTIR à transmission du SiP.

## II.2. Etude expérimentale par photoluminescence du silicium poreux

Nous reportons dans cette partie l'étude expérimentale du SiP par spectroscopie de photoluminescence (PL) se trouvant dans la littérature [45], afin d'avoir une idée sur la qualité optique de la couche poreuse et essayer de quantifier le rendement que pourrait apporter la luminescence du SiP au niveau d'une cellule solaire. L'étude a été principalement centrée sur les effets des différents procédés de passivation que subit la surface d'une couche de SiP

### III.2.1. Photoluminescence du silicium poreux non traité

La figure I-25 montre les spectres de PL de 2 échantillons de SiP non-traités. Le premier est formé sur un substrat de type p et le deuxième sur un émetteur fortement dopé n+.



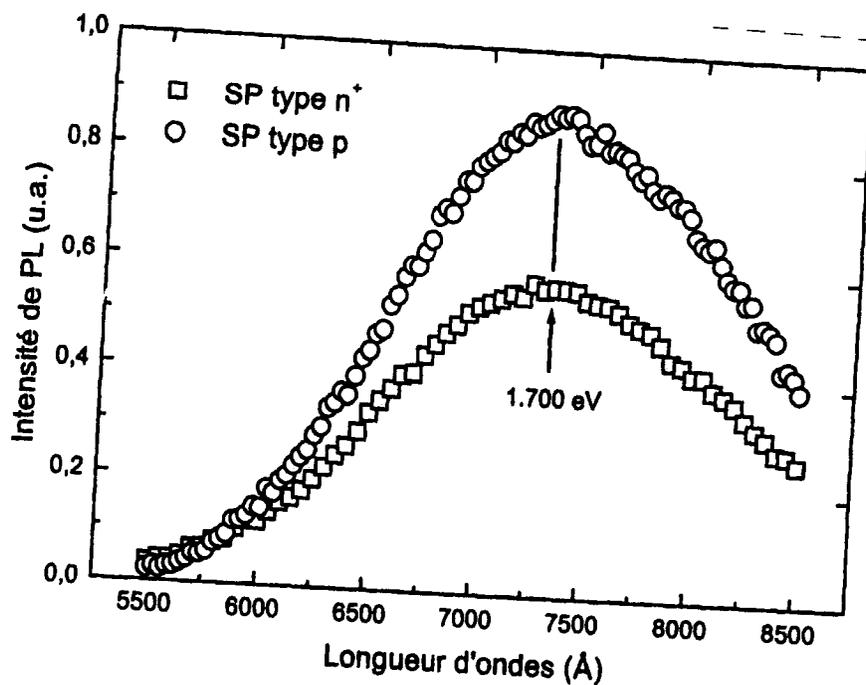


Figure I.25 : Spectre de photoluminescence sur deux couches poreuses non traitées de types différents : l'intensité est plus intense pour le SiP de type p

Sur cette figure nous pouvons voir la différence d'intensité de lumière émise par les 2 couches et remarquons qu'elle est plus faible pour l'échantillon de type n<sup>+</sup>. Cette différence est généralement affirmée dans la littérature sans explications concrètes entre les deux types à la disparité des morphologies des couches poreuses, en effet le SiP de type p est constitué plutôt de structures de type « dots » plus ou moins interconnecté tandis que les couches poreuses dopées n<sup>+</sup> présentent des structures colonnaires. De ce fait, un confinement de porteurs beaucoup plus important est créé dans la couche de type p pour une même intensité d'excitation de photoluminescence permettant alors un taux de recombinaison radiatives plus élevé. Ceci n'est pas le cas dans le type n<sup>+</sup>, en effet les structures colonnaires ont une surface plus grande ce qui permet aux porteurs photogénérés de se recombiner en surface (recombinaison non radiative). Par conséquent le taux de recombinaison radiatif est moindre dans ce genre de structures.

Les deux spectres présentent des pics de luminescence centrés sur une énergie aux alentours de 1,7 eV ce qui correspondrait à une taille de cristallite de 2,5 nm d'après l'équation [45]. Néanmoins cette valeur n'est qu'une valeur moyenne des tailles réelles des cristallites. En effet il est plus logique de se rapporter à la largeur à mi-hauteur (FWHM) du spectre de PL pour avoir une idée sur la distribution des tailles des cristallites. Des observations par microscopie électronique sur l'échantillon de type p confirment bien ce



résultat et révèlent une taille variant entre 2 et 3 nm (fig. I.26) . La même position énergétique pour les 2 types de dopage montre que le confinement quantique ne peut pas expliquer seul l'émission de lumière du SiP (différence en position énergétique) et que cette luminescence doit sûrement dépendre d'autres phénomènes de passivation de la surface du SiP. En effet le SiP de type n+ présente des structures colonnaires alors dans le SiP de type p, les cristallites sont plutôt des « dots ». Il existe alors beaucoup de recombinaisons non radiatives au niveau des cristallites du SiP de type n+.

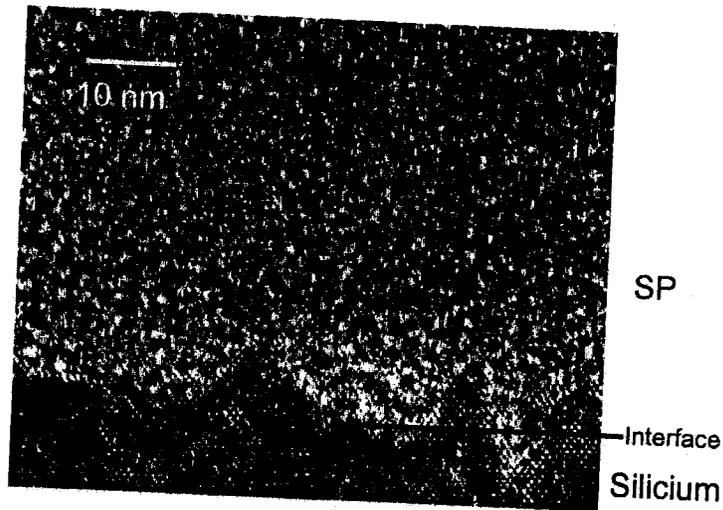


Figure I-26 : Image par microscopie électronique montrant la structure désordonnée des cristallites dans une couche poreuse de type p.

### II.2.2. Effet du rafraîchissement dans l'acide fluorhydrique sur la luminescence :

Un problème majeur de la luminescence du SiP est sa faible stabilité temporelle. Beaucoup de raisons sont cachées derrière cette chute drastique de l'émission de la lumière avec le temps Tishler [46] a observé que la PL du SiP se dégradait rapidement après que la couche soit illuminée dans différents environnements expliquant cela par l'introduction de processus non- radiatifs rapides des défauts en surface du SiP Fig (I-27)

Un autre phénomène important qui affecte la luminescence du SiP est la désorption des molécules d'hydrogène des liaisons Si-H<sub>x</sub> laissant des liaisons pendantes jouant le rôle de centres de recombinaison non- radiatives. Ce phénomène se produit juste en conservant les couches poreuses dans l'air ambiant.



Pour vérifier que les liaisons Si-Hx jouent un rôle important dans les mécanismes de luminescence du SiP nous avons alors passivé un échantillon de porosité 60% et une épaisseur de 160 nm formé sur un émetteur n+ pendant 30 s afin de restaurer les liaisons Si-Hx. En effet le HF élimine le dioxyde de silicium formé sur la surface du SiP et passive les liaisons pendantes existantes par des radicaux d'hydrogène. La première constatation après ce traitement de passivation est l'augmentation d'un facteur de 250 de l'intensité intégrée de PL de cet échantillon (fig I.27).

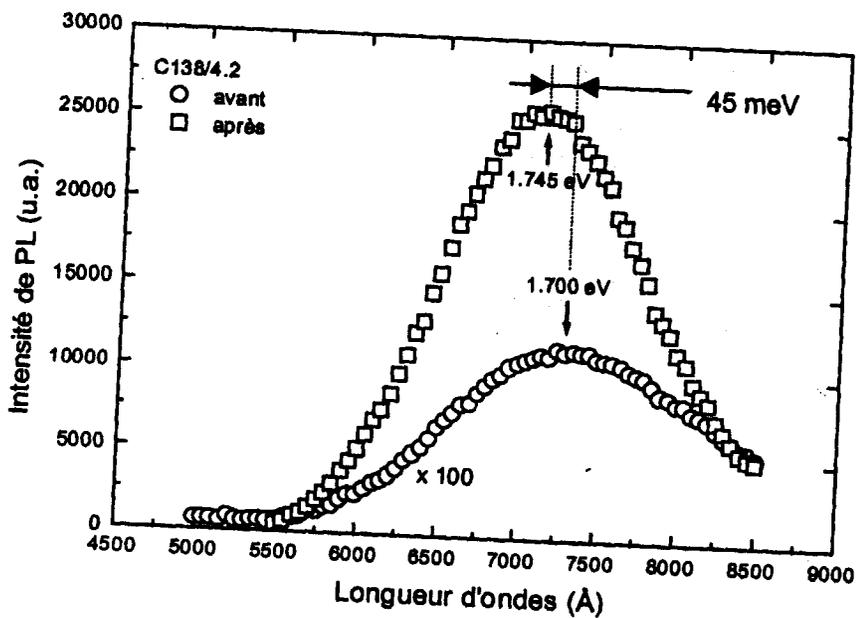


Figure I-27: Effet de l'hydrogénation de la surface du SiP par trempage dans le HF (10%) pendant 30 secondes sur sa luminescence : accroissement par un facteur 250

Ceci montre bien que la luminescence du SiP est aussi dépendante des liaisons surfaciques et qu'une bonne passivation de ces dernières augmenterait l'efficacité de cette émission de lumière. En effet ceci est confirmé par Salonen et coll. [47] qui observent une amélioration de l'intensité de PL quand les mesures sont réalisées dans un environnement d'hydrogène au lieu de l'air ambiant.

Nous avons aussi observé un décalage vers les hautes énergies de 45 meV (plus courtes longueurs d'ondes) du pic de luminescence après ce procédé de passivation. Nous expliquons cela par une réduction de la taille des cristallites. En effet, si on tient compte de l'auto- oxydation du silicium à l'air ambiante, la couche de SiO<sub>2</sub> formée serait alors gravée



pendant le trempage dans le HF ce qui réduirait la taille de la cristallite et par conséquent augmenterait l'énergie de la bande interdite du SiP (eq I-5).

### II.2.3. Effet de passivation par oxydation sur la luminescence du SiP :

Beaucoup d'auteurs ont étudié l'oxydation pour pouvoir maintenir une stabilité de la luminescence et contrecarrer l'effet du vieillissement de la couche poreuse en fonction du temps. Différentes techniques d'oxydation sont possibles : l'oxydation anodique, l'oxydation chimique, l'oxydation thermique etc...(fig.I.28)

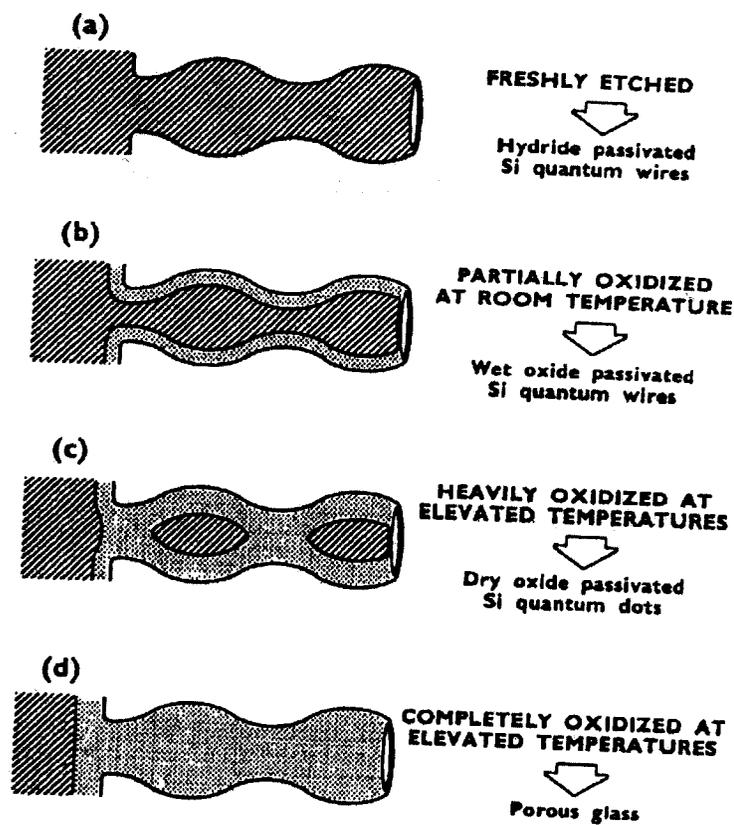


Figure I.28 : Oxydation du SiP sous différentes températures de traitement

#### III.2.3.a. l'oxydation par anodisation :

La figure (I- 29) montre le spectre de PL de l'échantillon ( $n^+$ ,  $p60\%$ ,  $ep=80$  nm,  $t_{HF}=4$  s).

Nous observons une luminescence assez intense de forme gaussienne centrée sur une énergie de 1,748 eV. La largeur à mi- hauteur est de 390 meV/ ceci correspondrait à une distribution de tailles moyennes entre 1,5 et 2,5 nm en utilisant l'équation I-5.

Nous pouvons donc dire que l'oxydation anodique conserve bien les propriétés structurales en passivant sa surface. Une augmentation et une stabilisation de l'émission ont aussi été remarquées par shih [48] après oxydation anodique.

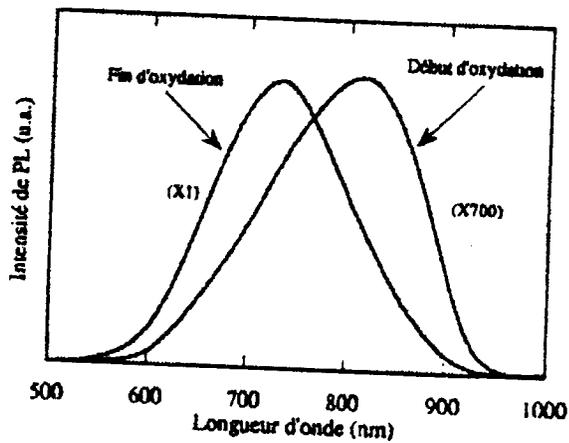


Figure I. 29: Spectre de PL d'un même échantillon SiPp+ avant et après oxydation anodique

Dans un second temps, nous avons confirmé ceci en comparant la luminescence de 2 échantillons, l'un oxydé anodiquement et l'autre sans traitement préalable. En effet, nous observons bien une augmentation de la luminescence après passivation par oxydation anodique.

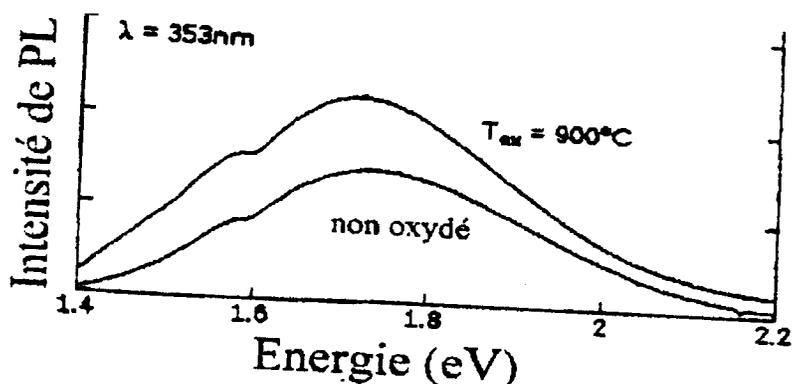
Néanmoins nous n'observons pas de décalage au niveau de la position énergétique du pic de luminescence ni un changement dans la largeur à mi-hauteur. Ceci peut être dû à un temps d'oxydation assez court laissant la couche poreuse inaltérée au niveau de la distribution de taille des cristallites. D'après l'éq.I-5 la distribution de taille serait toujours entre 1,5 et 2 nm avant et après oxydation.

### III.2.3.b. L'oxydation thermique rapide :

Les mesures de PL sur des échantillons oxydés thermiquement n'ont révélé aucun signal de PL.

Ceci est expliqué par une oxydation totale de la couche poreuse. En effet des mesures de XPS sur ces couches montrent que le SiP est totalement converti en SiO<sub>2</sub> après cette oxydation thermique rapide (RTO).

Dans une deuxième série d'échantillons nous avons détecté une luminescence assez faible sur quelques échantillons comme le montre les figures I.30 et I.32.



### III.2.3.c. la nitruration du silicium poreux :

Nous avons analysé une autre méthode de passivation du SiP basée sur le traitement par nitruration. Dans la littérature, très peu de travaux par nitruration [45] sont publiés sur la passivation de structures luminescentes par des oxynitrides.

#### III.2.3.c.1) dépôt d'une couche de nitrure sur le silicium poreux :

Nous avons étudié l'effet du dépôt d'une couche de nitrure de Si sur le rendement d'émission de lumière de la couche poreuse. Sur la figure I.32 nous observons une faible augmentation de l'intensité du signal PL. Nous l'attribuons surtout au comportement antireflet de la couche SixNy. En effet, le nitrure de Si est souvent utilisé comme couche antireflet pour les cellules solaires silicium. Nous remarquons aussi un décalage au niveau de la position énergétique du pic de luminescence. Nous supposons que ce changement est dû à une diminution de la taille moyenne des cristallites, générée par une légère oxydation du Si dû aux effets thermiques pendant le traitement.

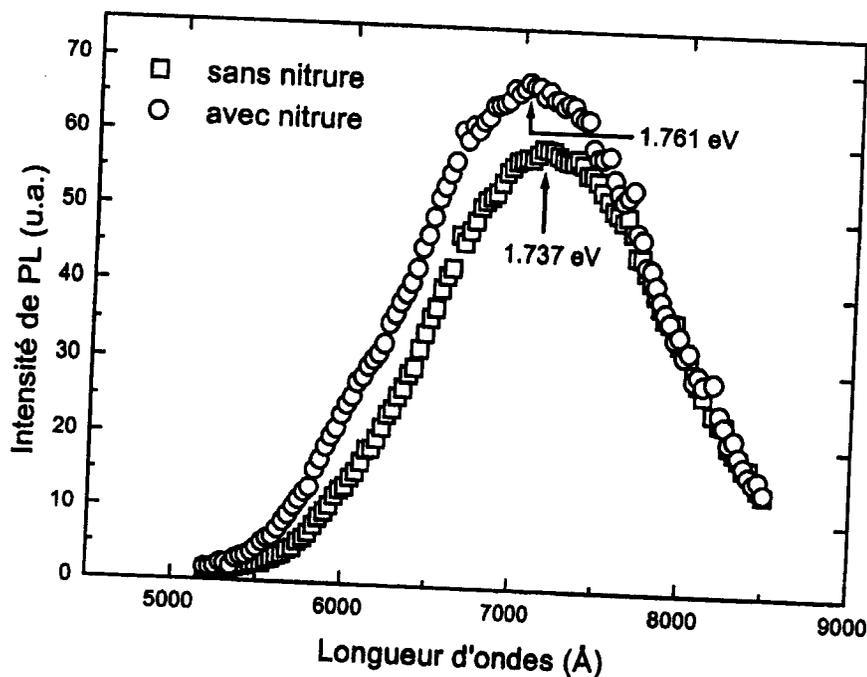


Figure I-32: Augmentation de l'intensité de PL du silicium poreux après dépôt d'une couche de nitrure sur sa surface.

#### III.2.3.c.2) Nitruration basée sur le traitement par radicaux d'azote :

L'apport de ce type de traitement est basé sur la grande réactivité de la surface du SiP dans un environnement plasma hydrogène- azote ( $H_2-N_2$ ). Deux systèmes réactifs de plasma ont été utilisés pour générer les espèces actives (DP) et (RP). Les mesures de PL sur l'échantillon de référence (sans traitement) montrent une luminescence assez intense observable à l'œil nu révélant la maîtrise de la formation de couches poreuses sur du matériau de type n+. Sur la figure I-33, nous montrons l'effet de cette nitruration sur l'intensité de PL du SiP. Nous observons une augmentation considérable de cette luminescence spécialement après un traitement RP. La différence en intensité de luminescence l'échantillon traité par RP est compréhensible si on tient compte de l'éloignement de la région plasma de l'échantillon dans ce dernier cas. En effet les ions énergétiques du plasma peuvent créer énormément de défauts surfaciques dans la SiP. Ces défauts jouent ensuite le rôle de canaux de recombinaison non-radiatives faisant chuter le rendement de luminescence du SiP.

Pour comprendre l'effet néfaste qu'introduit la nitruration DP sur la couche de SiP nitruré par DP en fonction de la puissance d'excitation du plasma. Nous montrons sur la figure I.34 les spectres de PL de trois échantillons traités par DP mais avec 3 puissances d'excitation de plasma différentes.

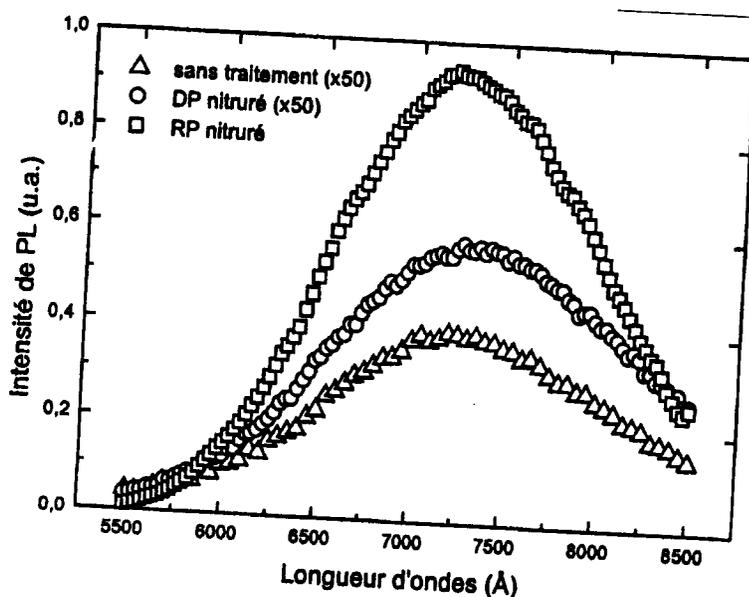


Figure I-33 : Effet d'une passivation par nitruration sur la luminescence du SiP : Noter l'augmentation drastique par le traitement RP.

Les spectres illustrent bien l'effet néfaste des ions énergétiques qui bombardent la surface du SiP pendant la nitruration en mode DP. En effet, une corrélation inverse est observée entre l'intensité de luminescence et la puissance d'excitation qui est expliquée par



une augmentation de la densité de défauts surfaciques. Par conséquent les recombinaisons non- radiatives deviennent plus importantes et diminuent ainsi le rendement radiatif du SiP.

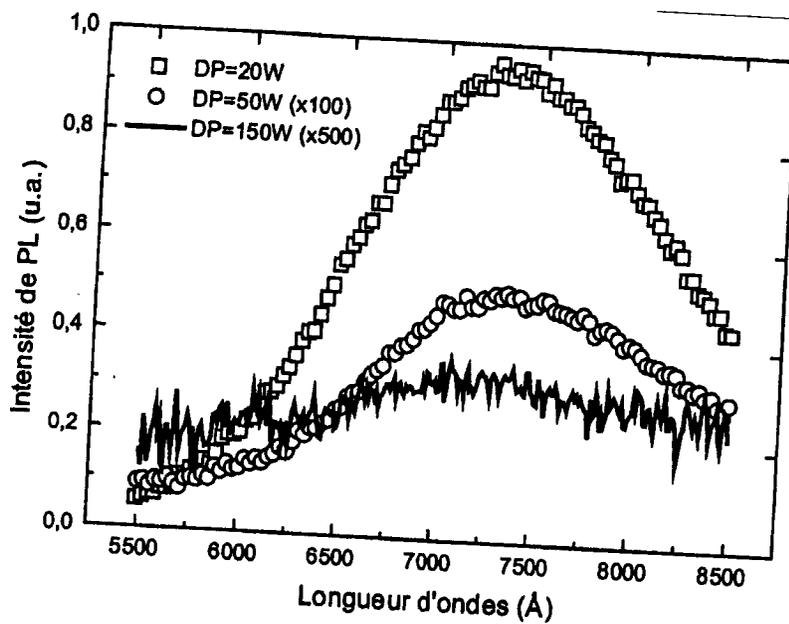


Figure I-34 : Effet de la puissance d'excitation DP sur l'intensité de PL : chute de luminescence pour les grandes puissances DP

### III.2.3.c.3)- Influence d'un recuit thermique sous mélange Azote- Hydrogène sur la luminescence du SiP :

Par souci d'améliorer l'intensité de PL de l'échantillon traité par DP, nous avons procédé à un recuit thermique à une température de 400°C sous « forming-gas » (N<sub>2</sub> 90% - H<sub>2</sub> 10%) de cet échantillon et aussi de celui passivé par RP pour comparaison. En effet ce type de recuit est supposé améliorer la passivation par nitrure du silicium en réduisant les défauts induits lors de la nitruration. Sur la figure I.35 nous observons un accroissement de l'intensité de luminescence émise par l'échantillon nitruré par le mode DP. Nous pouvons déduire que ce recuit nous a permis de réduire l'activité non- radiative des défauts induits lors de la nitruration en mode DP. Du fait qu'il est réalisé dans un environnement azote- hydrogène. Ce recuit peut aussi passiver les liaisons pendantes qui pourrait préexister à la surface du SiP. Dans le cas de l'échantillon en mode RP, nous observons une dégradation phénoménale de l'intensité de PL après le recuit. Cette observation assez difficile à expliquer, néanmoins nous supposons que l'échantillon était d'une très bonne qualité avant le recuit et que ce dernier l'a détérioré en introduisant des défauts dans la couche poreuse. Une désorption des radicaux d'azote et d'hydrogène est aussi envisageable pour expliquer cette chute de luminescence.



Nous observons aussi un décalage de la position énergétique vers le côté rouge/IR. Ceci peut être dû à une variation de la distribution de la taille des cristallites de petites tailles peuvent être détériorés par ce recuit ramenant la taille moyenne à une valeur plus grande. Ceci a pour effet de décaler l'émission vers les basses énergies.

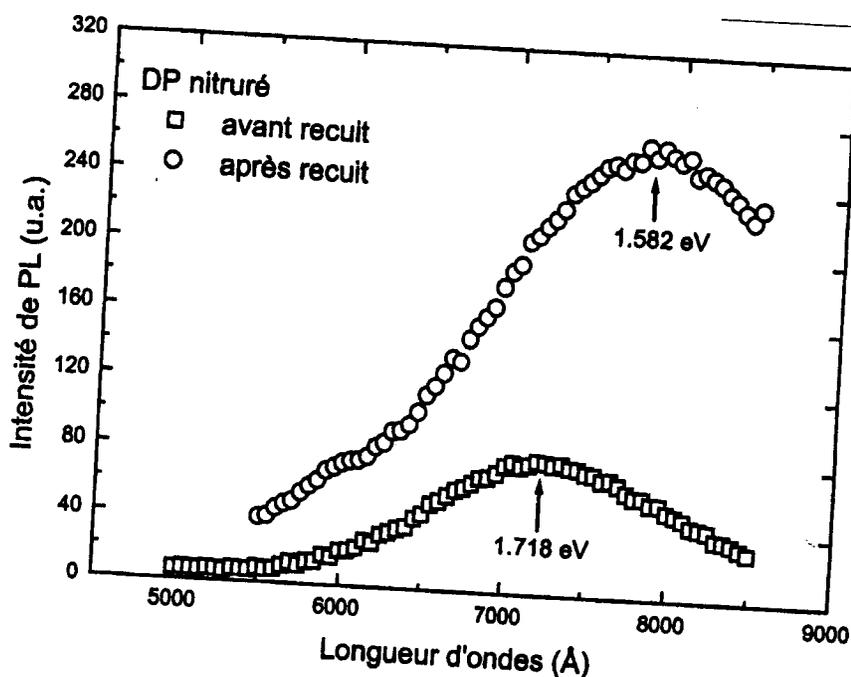


Figure I-35 : Effet du recuit sous environnement ( $N_2$  90% -  $H_2$  10%) sur l'intensité de luminescence de l'échantillon nitruré en mode DP. L'effet inverse est observé pour la nitruration en mode DP.

#### II.2.3.d/- Etude de la tenue temporelle de la luminescence du silicium poreux :

Pendant cette étude nous avons suivi l'évolution dans le temps de la luminescence émise par le SiP. Nous avons réalisé lors des mesures de photoluminescence espacées dans le temps pour suivre l'évolution de l'intensité de lumière émise par certains échantillons suivis. La figure I.36 montre l'évolution des mesures réalisées sur tous les échantillons suivis.

Dans un premier temps, nous remarquons la chute assez rapide de l'intensité de lumière émise par l'échantillon traité par rafraîchissement dans du HF. En effet, une stabilisation assez courte de 2 jours, de la luminescence, est suivie par une dégradation assez rapide. Dans le cas de la nitruration, l'effet du temps par rapport à celui de l'échantillon non traité. Nous observons une stabilisation temporelle importante dans le cas des traitements de nitruration en mode DP et RP avec une intensité plus grande pour le mode RP. Pour les échantillons recuits,



l'évolution en fonction du temps montre une dégradation rapide de l'intensité de luminescence avec une ressemblance de la chute assez forte à celle de l'échantillon, rafraîchi au HF. Nous expliquons cela par le fait que le recuit n'a fait que ramener les échantillons nitrurés à leurs états originaux en accélérant leur vieillissement

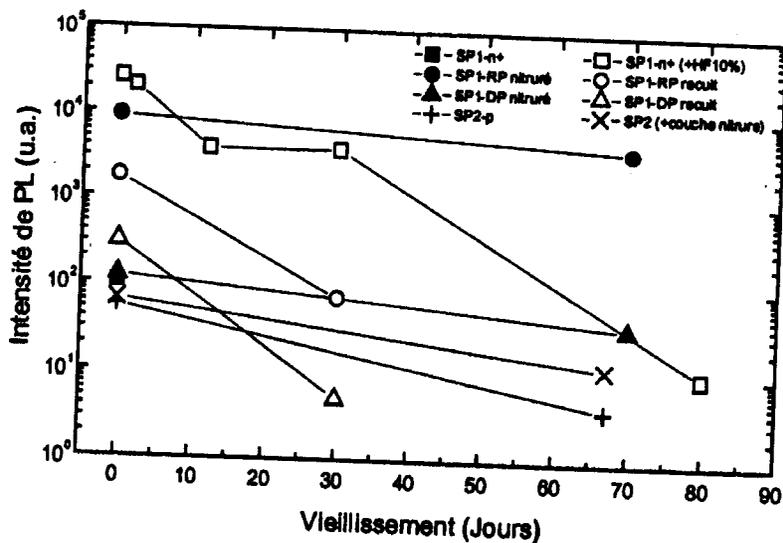


Figure I-36 : Evolution temporelle de l'intensité de PL sur quelques échantillons : la nitruration en mode DP est plus adaptée pour stabiliser la luminescence du SiP

En résumé, nous pouvons conclure que le traitement de nitruration en mode RP est le plus adapté pour augmenter la luminescence du silicium poreux et la stabiliser le plus longtemps possible.

Indépendamment de l'origine de la luminescence, il y a aussi un grand intérêt pour utiliser le SiP dans le domaine de l'optoélectronique, des détecteurs, mais aussi dans le photovoltaïque pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques.

L'énergie nécessaire pour produire l'effet de photoluminescence correspond au domaine ultraviolet du spectre (300 nm – 400 nm). Les photons dans cette région de longueur d'onde sont absorbés dans une cellule photovoltaïque en Si massif dans une zone proche à la surface. Dû à la configuration de la face avant d'une cellule photovoltaïque en Si massif la vitesse de recombinaison des porteurs de charge photogénérés est très élevée et empêche des le collectionner efficacement. L'intégration d'une couche SiP luminescente pourrait augmenter le rendement, par une transformation de la lumière UV absorbée en photons visibles, émis vers l'intérieur de la cellule. La nouvelle absorption de ces photons permettrait une meilleure collection des porteurs de charge et ainsi un plus grand photocourant par rapport aux photons absorbés.

### III. Réflectivité

Les propriétés optiques du SiP différentes de celles du Si massif sont particulièrement manifestées au niveau de son spectre de réflectivité (fig.I.37). L'indice de réfraction du SiP,  $n_{SiP}$ , est intermédiaire entre celui du Si massif,  $n_{c-Si}$  [ $= 1 - F(\lambda)$ ] d'après le modèle du milieu effective (EMA) dans l'approximation de Bruggeman. En fonction de la porosité du SiP,  $P$ , il couvre continuellement toute la région entre les deux indices ( $n_{air} < n_{SiP} < n_{c-Si}$  pour  $100\% > P > 0\%$ ).  $N_{air}$  étant une constante, la valeur de  $n_{SiP}$  est exclusivement déterminée par la porosité du SiP et toujours plus basse que le  $n_{c-Si}$ . Il diminue avec la porosité. Dans le domaine infrarouge où  $k_{c-Si} = 0$ , l'indice de réfraction du SiP,  $n_{SiP}$ , est donné par l'équation I.6

$$F_{air} = 1 - \left[ \frac{(1 - n^2)(n^2_{c-Si} + 2n^2_{SiP})}{3n^2_{SiP}(1 - n^2_{SiP})} \right] \quad \text{eq. I.6}$$

Avec  $f_{air}$  la fraction en volume de l'air dans le SiP ( $P$  en % =  $f_{air} \times 100$ ). Sa dispersion suit celle de  $n_{c-Si}$  comme le montre la figure I-11 pour SiP d'une porosité moyenne (60% correspondant à  $f_{air} = 0.6$ ). La réflectivité correspondant aux indices (sans tenir compte des effets d'interférence) est dans tout le domaine des longueurs d'ondes déduite par rapport à celle du c-Si.

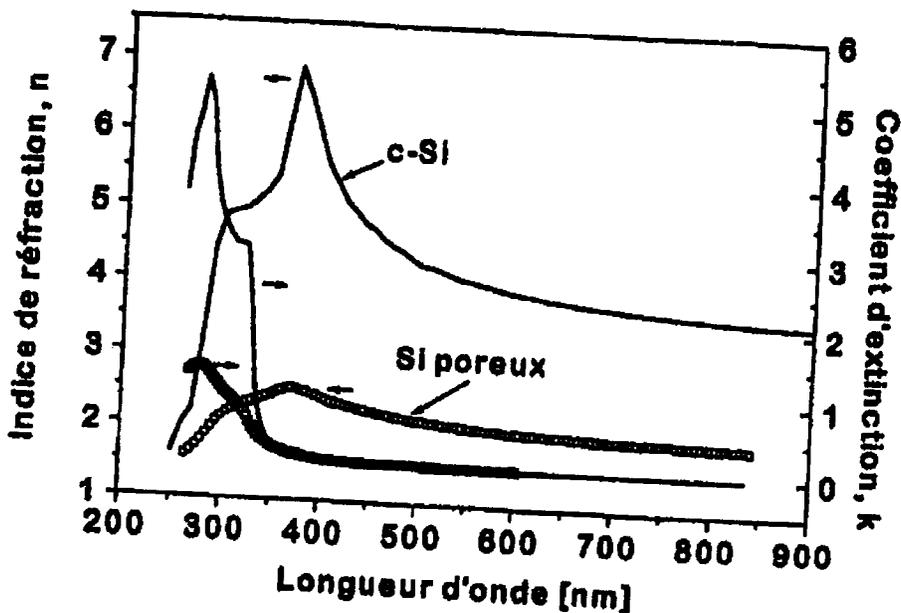


Figure I.37: Variation des indices de réfraction et des coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde du Si cristallin (c-Si) et d'un Si poreux de porosité moyenne (60%)

Il est donc évident qu'une couche de SiP peut être utilisée comme couche antireflet (CAR) sur la face avant des cellules photovoltaïques.

Une réflectivité réduite est également observée pour le Si macroporeux, qui par contre ne peut être considéré comme un milieu effectif. La forte orientation préférentielle des pores et leur diamètre de l'ordre de micron ne répondent pas aux conditions du milieu effectif (EMA). Par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente (300 nm – 1200 nm), le Si macroporeux avec un diamètre de pores entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$  n'est pas un mélange homogène. Un faisceau lumineux, qui rencontre l'interface air/Si macroporeux 'voit' l'existence de deux matériaux séparés. Une partie des photons pénètre dans les pores et rencontre le c-Si à l'intérieur du pore, l'autre partie des photons est absorbée directement dans les parois du c-Si séparant les pores. La réduction de la réflectivité d'une telle surface est basée sur le piégeage de la lumière. La réflectivité totale d'une telle surface est réduite sur une large région de la longueur d'onde, en général d'un facteur constant par rapport au c-Si. La plus forte réduction peut être obtenue pour un SiP macroporeux, avec une densité de pores élevée, des pores de large diamètre et avec une épaisseur faible des parois en silicium.

#### IV. Transmission et absorption

La transmission d'une couche SiP d'une épaisseur  $d_{\text{SiP}}$  est plus grande que celle d'un échantillon de Si massif de même épaisseur  $d_{\text{c-Si}} = d_{\text{SiP}}$ . Ceci est une conséquence de la plus faible fraction de c-Si dans le SiP qui est la composante absorbante dans le SiP. Correspondant à la fraction de l'air,  $f_{\text{air}}$ , la densité optique du SiP est réduite d'un facteur  $[(1 - f_{\text{air}}) = f_{\text{c-Si}}] < 1$ . Donc, la couche SiP avec une épaisseur  $d_{\text{SiP}}$  a une transmission équivalente à celle du Si massif avec  $d_{\text{c-Si}} \cdot f_{\text{c-Si}}$ , en supposant, que le coefficient d'absorption est celui du c-Si. Par conséquence, une couche SiP d'une dizaine de microns avec une très haute porosité peut être presque transparente, quasi non-absorbante et posséder une très faible réflectivité.

#### V. Conclusion

Les caractéristiques du matériau poreux ainsi que son domaine de formation dépendent essentiellement des paramètres d'anodisation (densité de courant, concentration en acide fluorhydrique ainsi que du type et niveau de dopage du substrat).



## Chapitre I : Formation du silicium poreux

---

Nous avons vu aussi dans ce chapitre comment varie la photoluminescence du SiP sous différentes conditions de traitement (oxydation anodique, oxydation thermique, nitruration,...).



## CHAPITRE II MECANISME DE FORMATION ET MORPHOLOGIES DU SILICIUM POREUX

Dans cette section nous décrivons le mécanisme électrochimique réactionnel de la formation du Si Poreux basé sur le transfert de charge à l'interface Si/HF au cours de la dissolution anodique. Il est généralement accepté que l'initiation du pore apparait aux défauts et aux irrégularités de la surface. La relance de dissolution au nombre de charges consommées (passant par un circuit extérieur) par atome de silicium dissout est un élément crucial pour la détermination des mécanismes réactionnels.

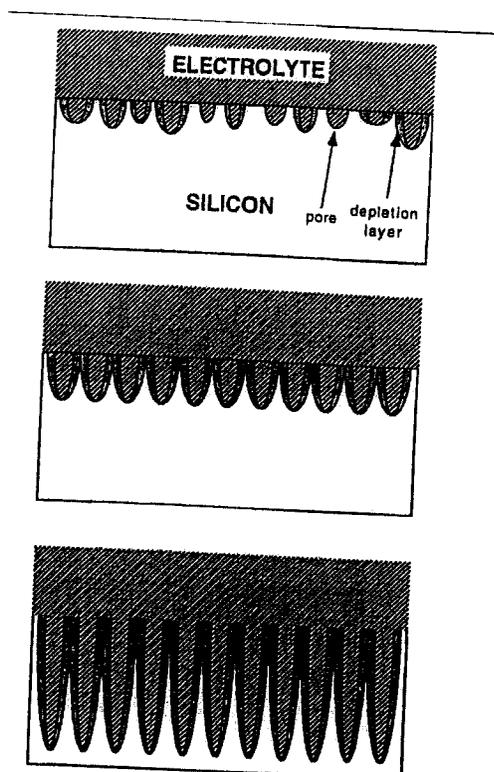
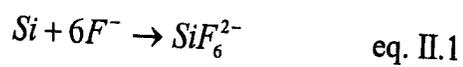
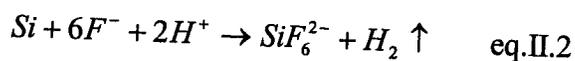


Figure II.1 :

En principe, la dissolution du Si est tétravalente, conduisant à la formation d'un produit SiP, stable en solution



Cette réaction bilan est rapporté par de nombreux auteurs dans le cadre d'expériences d'électropolissage qui trouvent par des mesures de coulométrie des valences de dissolution comprises entre 3, 6 et 4 [1]. Dans le cas de la formation de pores, on observe un dégagement d'hydrogène, associé à une dissolution de type divalente. Le bilan réactionnel est usuellement attribué à ce résultat est le suivant :



Si ce bilan fait l'objet d'un consensus dans la communauté scientifique, les étapes intermédiaires ne sont pour l'instant pas clairement définies [2]. L'intervention d'espèces divalentes semble nécessaire dans ce genre de mécanisme, mais aucun résultat ne donne d'information sur leur nature (  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiHF}_3$  ou autre... ).

Si l'obtention de structures poreuses est aisée sur des échantillons de type p, il en est différemment pour des substrats de type n. La formation du SiP nécessite un apport de trous par illumination.

Afin de caractériser les structures des couches de SiP, nous avons observé ces échantillons au microscope électronique à balayage et à transmission (M.E.B et M.E.T). Ainsi pour une bonne estimation de la taille et de la forme des cristallites, nous avons analysé le spectre de la lumière émise par des films de SiP (épaisseur  $\sim 100\mu\text{m}$  formés à partir de Si de type P de résistivité  $150 \Omega\cdot\text{cm}$ ) à l'aide de la spectroscopie Raman. Le spectre est pris dans les six configurations de polarisation afin d'identifier la structure.

Trois régimes sont observés lors de l'oxydation anodique du Si comme l'illustre la figure II.2 [2]. Aux très faibles densités de courant (région (I)), on note la formation d'une couche mince encore mal définie. Un régime très différent (région (III)) dit d'électropolissage s'opère à forte densité de courant et se traduit par une dissolution homogène du silicium cristallin (Si-c) sur toute sa surface. Concernant le domaine de formation du SiP, il est compris entre les deux régimes précédents (région (II)) et se produit suivant la première réaction électrochimique divalente du Si :

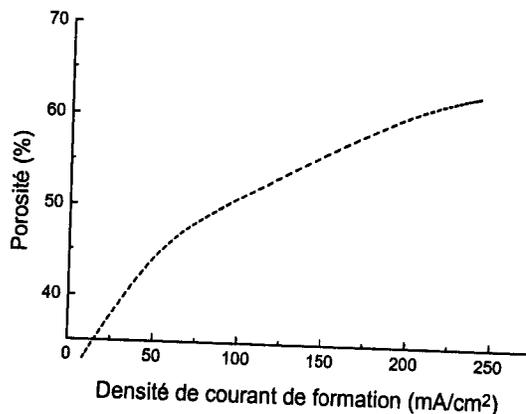




parviennent à franchir la barrière Schottky à l'interface Si-électrolyte. La hauteur de cette barrière va dépendre de la distribution du potentiel au voisinage de la surface, distribution qui est elle même fonction de la géométrie de l'interface. C'est ainsi qu'une petite concavité au niveau de la surface se traduira par une diminution de la barrière de potentiel d'où une augmentation de la concavité. Il suffit d'imaginer alors qu'au départ la surface de l'électrode est tapissée de minuscules inhomogénéités pour comprendre les mécanismes d'initiation des pores.

La morphologie du SiP peut être caractérisée par ses propriétés macroscopiques et microscopiques. Ces caractéristiques telle que la porosité, la texture et la taille des pores sont principalement liées à trois paramètres indépendants : la densité de courant imposée, la concentration en acide fluorhydrique ainsi que le type et le niveau de dopage.

En ce qui concerne la porosité, elle augmente lorsqu'on s'approche du plateau de polissage. Autrement dit, la porosité augmente lorsqu'on augmente le courant ou lorsqu'on diminue la concentration en HF (Fig. II.3 et Fig.II.4)[4]. Toutefois la variation de celle ci avec ces paramètres n'est pas simple et dépend du dopage du substrat.



*Fig.II.3: Evolution de la porosité d'un échantillon de silicium poreux de type P<sup>+</sup> en fonction de la densité de courant de formation dans HF 25%.*



courant et à une dissolution préférentielle dans cette région. Le transfert électrochimique est limité :

- soit par émission thermoionique au dessus de la barrière de potentiel**
- soit par effet tunnel dans le cas des substrats dégénérés.**

### **I.2. Modèle de diffusion limité (D.L.A)**

Smiths et Collins [5] proposent un modèle limité par la diffusion, selon eux, le transport des espèces électroactives (les trous), se fait par diffusion de l'interface silicium/électrolyte dans le matériau. La dissolution du Si est le résultat de la limitation de la vitesse de transfert à l'interface. Les morphologies obtenues par les simulations de ces mécanismes sont très voisines du silicium poreux.

### **I.3. Modèle de confinement quantique**

Canham [6] et Lehman et Gösell [7] expliquent quant à eux la formation des pores par une augmentation de la largeur de bande interdite, due au confinement quantique dans les parties de dimensions réduites. Cette augmentation de la hauteur de barrière est donc une diminution de la concentration des porteurs à l'intérieur du matériau poreux. Les « murs de silicium » subissant alors un appauvrissement en charges libres, ils jouent un rôle analogue à celui de la zone de déplétion du modèle de Beale. La dissolution de silicium ne s'effectue donc plus sur les bords des parois de Si restant, mais au fond des pores où l'injection de trous vers l'électrolyte est énergiquement plus favorable. Il résulte alors de ce mécanisme une attaque localisée au fond des pores.

### **I.4. Distribution de potentiel à l'interface Si/HF**

L'application d'un potentiel ou d'un courant à l'électrode de silicium en solution résulte dans la formation dans le Si d'une zone de charge d'espace (ZCE) [8]. On considère que l'étape d'une réaction électrochimique causant la plus grande chute de potentiel est l'étape la plus lente qui donc contrôle la vitesse de la réaction entière. Il en a été conclu que la formation des pores dans le Si est contrôlée par la distribution du potentiel dans la ZCE du Si à l'interface Si/HF électrolyte Zhang [9] et Searson [10] expliquant la prorogation des pores par un effet d'intensification du champs électrique à la base hémisphérique des pores [11] qui augmente la probabilité d'un courant tunnel à travers l'interface Si/HF électrolyte.



D'après leur modèle, les différentes morphologies du Si poreux en fonction du type de matériau (type et taux de dopage, orientation cristallographique) et des conditions de formation électrochimique appliquées, peuvent être prévues. Sous application d'un courant ou d'une tension à une surface, le champ électrique dans la ZCE peut varier d'un endroit à l'autre en fonction de la géométrie de la surface qui est en contact avec l'électrolyte. La probabilité du transfert des électrons par effet tunnel provenant des atomes de Si de surface vers la bande de conduction varie suivant la variation du champ électrique. Le champ électrique ainsi que la probabilité augmente en fonction de deux paramètres. La tension appliquée et la présence d'une interface courbée, soit hémisphérique, soit elliptique.

Le champ électrique à une surface plane,  $F_p$ , sous conditions de déplétion est donné par  $F_p = V_{zce}/W_{zce}$  avec  $V_{zce}$  la chute de potentiel dans le ZCE et sa largeur  $W_{zce}$ .  $W_{zce}$  augmente avec  $V_{zce}$  et diminue avec le taux de dopage,  $N_d$ , du substrat d'après l'équation II-1.

Eq. II.1

Pour une surface hémisphérique comme la base d'un pore ou un défaut cristallographique à la surface,  $v$  et  $W_{zce}$  est obtenue par la solution bidimensionnelle de l'équation de Poisson [12]

Eq. II.2

Eq. II.3

Il a été démontré que le champ électrique pour une chute de potentiel à travers un ZCE donnée et considérablement plus grand à une interface courbée qu'à une interface plane, lorsque le rayon de la courbure est proche ou inférieur à  $W_{zce}$  d'une surface plane. D'après ces calculs pour un Si dopé  $10^{17} \text{cm}^{-3}$  par exemple et  $W_{zce} = 5 \text{V}$ ,  $F_r$  à une distance de  $4 \text{nm}$  d'une surface (raisonnable pour un effet tunnel) et égale à  $1,35 \cdot 10^6 \text{V/cm}$  lorsque l'interface est courbée avec un rayon  $r_0 = 1/5 \cdot W_{zce} = 50 \text{ nm}$  ( $W_{zce} = 250 \text{ nm}$ ). Cette valeur est  $\sim 4$  fois plus grande que celle d'une interface plane avec  $F_p = 3,84 \cdot 10^5 \text{V/cm}$  [13].

En tenant compte que le champ électrique de claquage de Si est de  $3 \cdot 10^5 \text{V/cm}$  [14], le courant tunnel est donc considérablement plus grand d'un pore hémisphérique qu'aux surfaces planes. Pour cette même raison la valeur critique du taux de dopage à partir duquel, un courant tunnel se produit est abaissé en considérant, que l'effet tunnel devient possible



lorsque  $W_{zce}$  est inférieur de 8 nm. De telles valeurs sont obtenues pour une surface plane à partir d'un taux de dopage de  $2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [15], alors qu'à une surface courbée avec  $r_0=2 \text{ nm}$ ,  $W_{zce}$  peut devenir suffisamment étroite pour permettre le courant de tunnel à partir de  $N_D = 3,6.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [16].

Par ce même principe de l'intensification du champ électrique par la présence des irrégularités en surface, soit géométrique, soit dues au dopage, [17,18,19,20] Lehmann [21] et Föll [22] expliquent l'initialisation de la formation des pores.

Les premières irrégularités dans la densité de courant mènent à la formation de petits pores. Pendant la prorogation des pores dans le silicium massif, les lignes d'équipotentiel se déplacent vers l'intérieur de l'espace entre deux pores voisins jusqu'à ce que cet espace soit complètement déplété. Les lignes d'équipotentiel sont alors déplacées vers le bas des pores à l'interface du SiP/Si-massif (figure II-2), la largeur de l'espace entre deux pores correspond à  $2.W_{zce}$ , c'est à dire que les deux ZCE de deux pores voisins se sont recouvertes.

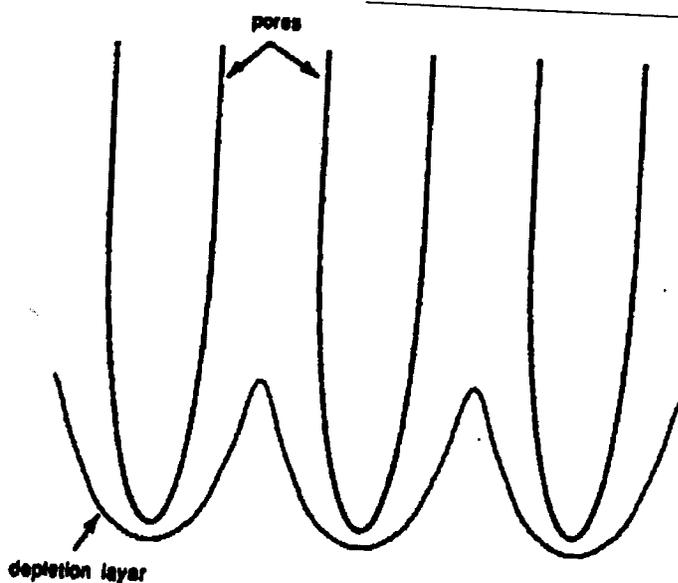


Figure II-5 : Schéma d'une ligne d'équipotentiel de la zone pour un ensemble de pores, se propageant parallèlement.

Par ce fait, la propagation des pores ou autrement dit la dissolution électrochimique du Si ne se fait qu'à la base des pores où le champ électrique et ainsi le courant sont plus élevés (fig.II.5)

Le diamètre et la forme spécifique d'un seul pore, la présence ou non des pores secondaires latéraux ainsi que l'existence d'une couche en surface avec une densité très grande de pores de diamètre plus petit que ceux formé dans la couche plus près du massif s'explique en distinguant deux régions à la base du pore [23]. La première est la pointe où le



rayon est le plus petit et la deuxième est constituée des bords hémisphériques où le rayon augmente continuellement jusqu'à ce qu'il atteigne pour la surface plane des bords latéraux du pore (fig. II.6) . La distribution du champs électrique entre les deux différentes régions résulte dans une distribution de la densité de courant telle qu'elle est  $j_1 = j_{crit}$  à la pointe et  $j_2 = j_{crit}$  dans la deuxième région.

Logiquement les réactions électrochimiques de la dissolution du Si dans les deux régions ont une vitesse différente. Le diamètre du pore et le rayon de la base s'adaptent pour qu'un état stable puisse s'établir pendant la propagation du pore dans le massif correspondant au courant total. Si  $(j_1 + j_2) < j_{crit}$ , l'état stable pour la propagation d'un pore ne peut plus être atteint et l'électropolissage a lieu.

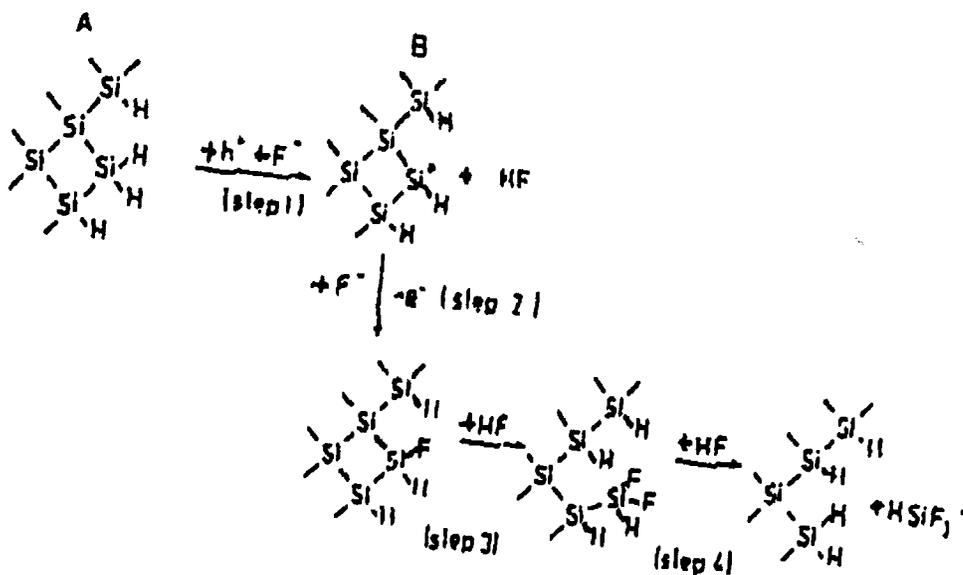


Figure II.6 : Mécanisme réactionnel bidimensionnel de la dissolution d'un atome de Si au niveau atomique d après [24]

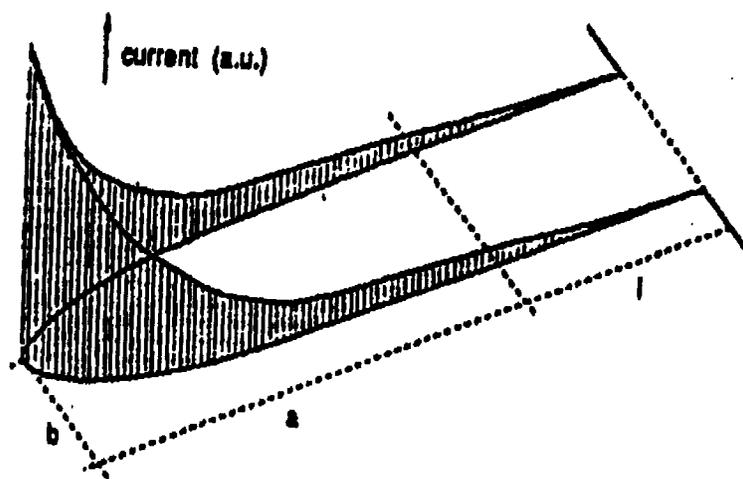


Figure II-7 : Distribution du courant autour d'un pore hémisphérique  $d$  après [25].

Donc, la densité et la morphologie des pores dans le Si massif, sont exclusivement déterminées par la distribution du potentiel à l'interface et par les propriétés du matériau qui seules résultent dans une certaine courbure de la base de pore et ainsi d'une certaine distribution de courant. Elles sont indépendantes de la densité initiale des pores. Le diamètre des pores diminue avec la concentration de HF et le dopage du substrat mais augmente avec la densité de courant. La vitesse de croissance de la couche est plus grande en utilisant une solution de HF plus fortement concentrée et en appliquant une densité de courant plus élevée mais devient plus petite quand le substrat est fortement dopé, à cause d'une densité élevée des pores [26].

## II. Morphologies du SiP

La porosité est un paramètre qui aide dans la discussion des tendances mais elle ne donne aucune information sur la morphologie des couches de SiP. Les informations sur les tailles et formes de pores ne sont pas faciles à obtenir elles peuvent être connues, en utilisant des différentes techniques expérimentales, en connaissant les paramètres à l'avance [27].

Une meilleure connaissance de la structure du SiP peut être exploitée si la forme, la taille de pores et une distribution topologique sont déterminés. Cependant, il n'existe pas encore



une compréhension de mécanismes qui détermine la morphologie, car le nombre important des paramètres qui entraînent ces variations. Une caractérisation par microscopie électronique à balayage et transmission nous renseigne sur la morphologie de ces couches poreuse.

Nous essayons de présenter les variations des morphologies du SiP, qui sont dépendantes des conditions de formation électrochimique et de l'orientation cristallographique du substrat et plus particulièrement pour les cinq groupes du substrat suivant :

Si-p avec un taux modéré	$N_A$	$10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Si-p+ fortement dopé	$N_A$	$10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Si-n avec un taux de dopage modéré	$N_D$	$10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Si-n+ fortement dopé	$N_D$	$10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Si-n+ dégénéré	$N_D$	$> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

### II.1 – SiP de type p ( $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )

Le SiP obtenu à partir d'un substrat Si-p attaque électrochimique à l'obscurité ( EC ), a une morphologie d'éponge. Il est fait d'un réseau de pores de diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$  et de silicium cristallin dont l'épaisseur entre les pores est, de même dimension que les pores. Par la convention de « international union of pure and applied chemistry » (IUPAC), ce type de SiP est appelé microporeux mais est communément cité dans la littérature comme nanoporeux. La distribution des pores de haute densité est régulière. Elle est sans orientation préférentielle. La morphologie est uniforme sur toute la profondeur (fig. II.8).





Figure II.8 : Section transversale d'un Si poreux de type p faiblement dopé ( $25 \Omega.cm$ ) de porosité modérée (52%) montrant sa morphologie d'éponge (d'après [28]) ( $C_{HF}=40\%$ ,  $j= 30 mA/cm^2$ ).

## II.2 – SiP de type p+ ( $N_A = 10^{18} cm^{-3}$ )

Les pores et les parois du Si dans le SiP obtenu à partir de Si poreux ont un diamètre et une épaisseur d'environ 50 nm. D'après l'IUPAC on appelle ce type de SiP nanoporeux. Comparé au SiP-p la distribution des pores est moins dense. Sa structure est fortement anisotrope, les pores se propagent dans la direction perpendiculaire à la surface du silicium, leur largeur peut atteindre une dizaine de nanomètres. Les pores principaux peuvent avoir des branchements latéraux avec un diamètre plus petit (pores secondaires) surtout dans la partie proche de la surface du SiP (fig. II.9)

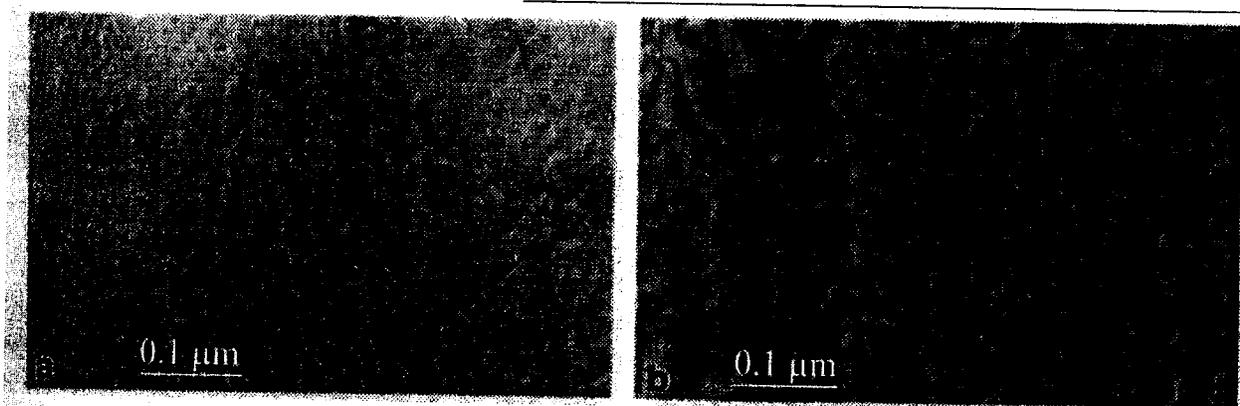


Figure II.9: Images MET du silicium meso-poreux, Morphologie colonnaire du Si poreux de type p+ ( $0.01 \Omega.cm$ ) en section a-: porosité 31%; b-: porosité 51% d'après [29]



Contrairement à son homogénéité en surface, le silicium poreux présente une inhomogénéité en profondeur, c'est à dire un gradient de porosité.

Ce gradient de porosité provient de la nature même du procédé d'anodisation. La plupart des échantillons de SiP présentent un gradient de porosité positif i.e la porosité augmente avec l'épaisseur de la couche et est maximale au fond de la couche. Des temps d'anodisation très longs, des électrolytes chimiquement agressifs accentuent le gradient de porosité dans la couche. L'appauvrissement de l'électrolyte en HF en profondeur est un phénomène connu pour augmenter la porosité [30], les ions Fluor et les bulles d'hydrogène diffusent mal dans la couche poreuse ce qui modifie les conditions électrochimiques et favorise la gravure du fond des pores.

Le gradient de porosité de la couche méso poreuse restreint son utilisation en couches épaisses. En effet, l'augmentation de la porosité en profondeur peut entraîner le décollement de la couche poreuse de son substrat (électropolissage) rendant impossible l'exploitation du matériau.

### II.3 – SiP de type ( $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) obtenu sous éclairage par PEC

L'attaque photo-électrochimique (PEC) du Si-n conduit à la formation d'un SiP, formé d'une double structure [31]. Une couche de Si nanoporeux [32] couvre toute la surface et peut atteindre une épaisseur de plusieurs  $\mu\text{m}$ . Elle est faite d'un réseau dense de pores de petit diamètre (50nm). Leur propagation directionnelle est quelconque, ce qui donne à cette couche en l'observant au MEB par exemple une apparence homogène. Le corps de la partie restante du Si (les parois) a pu être identifié par la microscopie électronique en transmission en haute résolution (HRTEM), comme étant fait de fibres. Le caractère cristallin du Si est maintenu dans les fibres.

La morphologie de cette couche ressemble à celle d'un SiP obtenu par EC à partir d'un substrat Si-p. En dessous de la couche nanoporeuse se trouve une couche macroporeuse. Les pores dans cette couche sont moins nombreux mais d'un diamètre plus large de 1 à plusieurs  $\mu\text{m}$ . Leur direction de propagation se fait préférentiellement selon la direction perpendiculaire à la surface du substrat (orientation  $\langle 100 \rangle$ ) ou diagonale (orientation  $\langle 111 \rangle$ ). Ils sont alignés



parallèlement avec peu de pores secondaires dans la partie supérieure. La distance entre les pores est de l'ordre de  $\mu\text{m}$  et égale à deux fois la largeur de ZCE ( $\sim 0,5 \mu\text{m}$  avec  $N_D = 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ).

Le fond des pores est concave. Le fond ne se trouve pas à la même hauteur dans le substrat pour tous les pores, certains pores grandissent plus que d'autres, montrant l'influence très grande de la distribution du champ électrique entre le Si macroporeux et le substrat.

L'intérieur des pores est entièrement recouvert d'une couche nanoporeuse, qui peut être dissoute dans des solutions de soude (NaOH), sans attaquer la couche macroporeuse.

Dans certaines conditions un critère de dissolution est formé en surface simultanément à la formation du Si poreux au cours de l'attaque PEC [33].

#### II.4 – SiP du type n++ ( $N_D > 10^{19} \text{cm}^{-3}$ )

La formation du SiP à partir d'un substrat dégénéré a été très peu étudié jusqu'à ce jour. Des couches très minces formées sous éclairage ambiant dans un substrat présentant en surface un gradient de dopage (dégénéré à la surface, puis Si-n+ et Si-n ont été étudiées par microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) [34].

Le SiP est nanoporeux avec une structure colonnaire. Les pores ont un diamètre de quelques dizaines de nm. Comme pour le SiP de type Si-n+ formé par voie EC, des nanoplaquettes de Si ont été trouvées à l'intérieur de pores.

Le tableau suivant résume les caractéristiques des morphologies du SiP obtenues avec différents substrats. Il indique les conditions dans lesquelles ils ont été obtenues.



**Tableau II-1 : comparaison de morphologie du SiP en fonction des conditions de formation et de substrat**

Type de Si	Conditions de formation	Structure de la couche SiP	Morphologie	Diamètre des pores
P	A l'obscurité	Uniforme	Microporeux	< 5 nm
P+	A l'obscurité	Uniforme	Mesoporeux	~ 5 nm
N	Sous illumination	Uniforme	meso + macroporeux	50 nm ~ 5 nm
N+	Sous illumination A l'obscurité	Double Double	Micro+macroporeux Meso+macroporeux	~nm/~ μm ~ μm
Dégénéré *	A l'obscurité Faible épaisseur Grande épaisseur	Uniforme Double	Mesoporeux Meso+macroporeux	5~ 50nm 50nm/~ μm

### III. Influence du substrat et des conditions électrochimiques sur la morphologie du SiP de type p et p+

La morphologie du SiP peut être caractérisé par ses propriétés macroscopiques et microscopiques. Ces caractéristiques telle que la porosité, la texture et la taille des pores sont principalement imposées, la concentration en acide fluorhydrique ainsi que le type et le niveau de dopage.

Pour des densités de courant plus faible que le seuil de courant au delà duquel l'anodisation est remplacée par l'électropolissage, les pores sont gravés dans le silicium.

Dans le cas d'une densité de courant élevée, la densité de trous en surface est importante. La gravure est limitée par la diffusion des ions fluor  $F^-$ . Ces derniers sont soumis au champ électrique local, s'il existe un défaut en surface, comme présenté fig. II.10 a) , le champ électrique y sera maximal, attirant les ions.



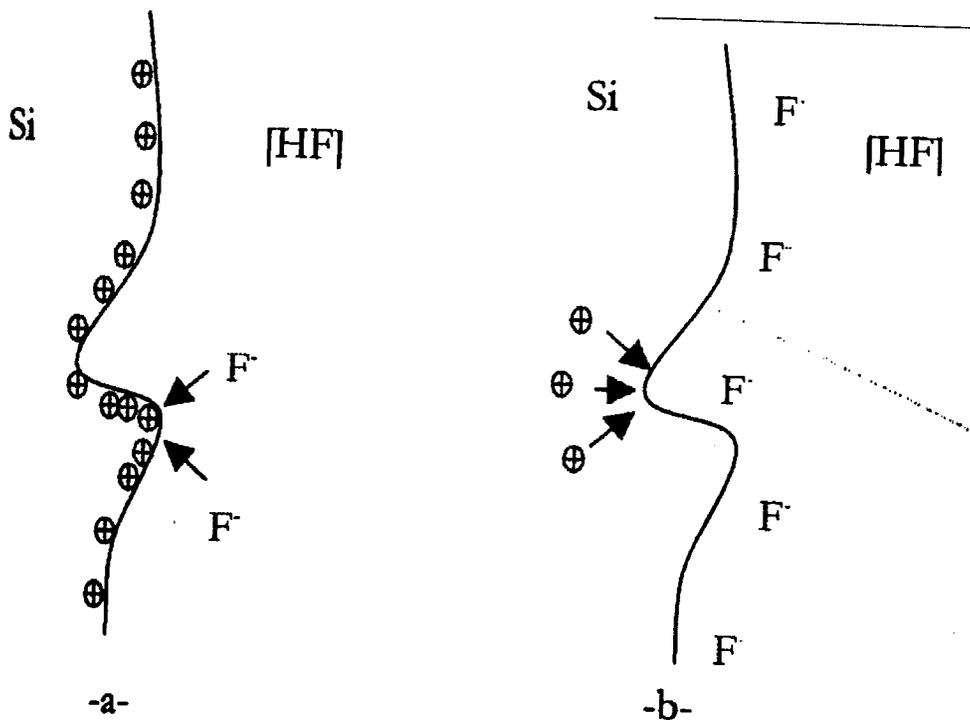


Figure II.10: Anodisation du silicium: a-: électropolissage pour une forte densité de courant, b-: formation des pores pour une faible densité de courant

La gravure y sera prépondérante, tendant à lisser la surface de wafer, c'est l'électrolyte. Dans le cas d'une faible densité de courant le nombre d'ions Fluor à la surface est supérieur à celui des trous. La gravure est alors limitée par la diffusion des trous. Si la surface présente des aspérités, les trous y seront attirés par le champ électrique et l'anodisation ne les accentue pour former des pores (fig. II.10. b).

L'anodisation se produit ensuite principalement au fond des pores, les parois de ces derniers étant passivées par les bulles d'hydrogène. La formation du silicium poreux dépend donc principalement de la densité de courant et à la concentration en (HF) dans l'électrolyte. Comme l'illustre la figure II.11, un équilibre doit être trouvé entre la densité de courant, i.e, la quantité de trous, et la concentration en (HF) de l'électrolyte, i.e, le nombre d'ions fluor, pour former le silicium poreux.

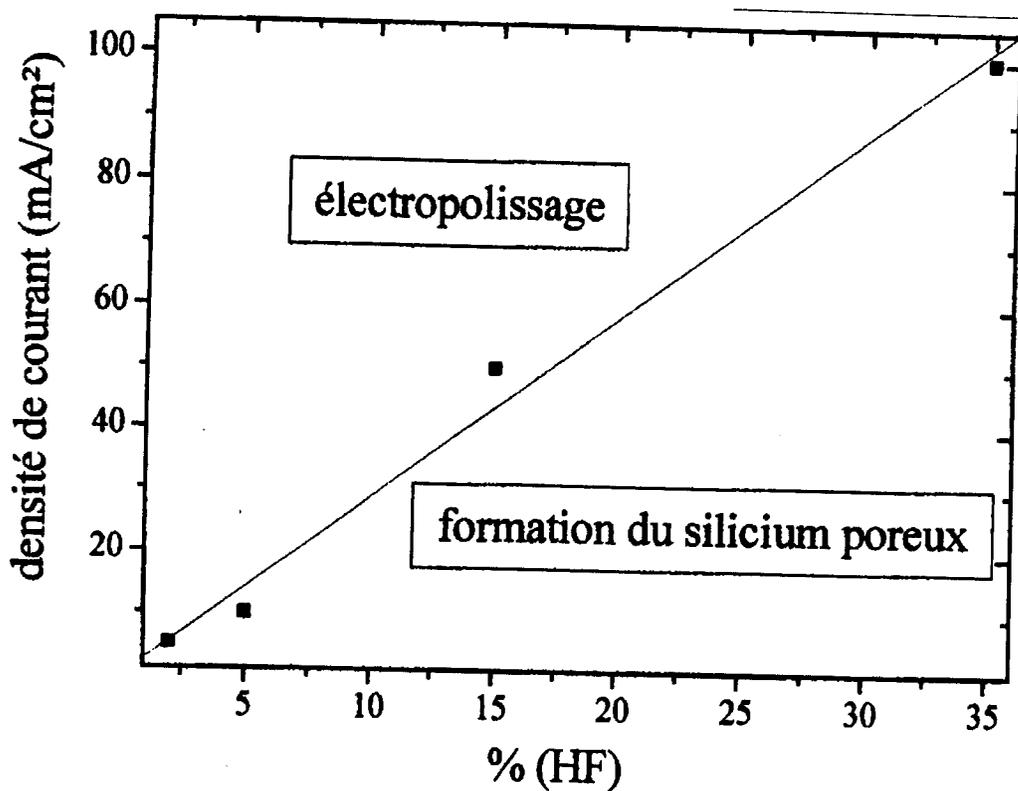


Figure II.11: Régimes de gravure: électropolissage ou silicium poreux

On retiendra qu'une concentration en HF d'au moins 5% est nécessaire pour assurer l'anodisation du silicium.

Enfin, pour une concentration de HF donnée, lorsque la densité de courant croît la porosité de la couche augmente. A l'interface silicium/électrolyte, la structure peut être représentée par un contact Schottky en série avec la résistance d'interface. Il existe, autour de chaque pore, une zone de déplétion plus ou moins importante en fonction du dopage du substrat. Pour des faibles densités de courant, les trous s'accumulent au fond des pores où la largeur de la zone de déplétion est minimale. Lorsque la densité de courant croît, la chute de potentiel à travers la résistance d'interface augmente ainsi que la surface du pore, suffisamment polarisée en direct pour permettre le passage du courant. Il en résulte une surface de gravure dans les pores plus importante et de ce fait une augmentation de la porosité moyenne de la couche (fig. II.12).



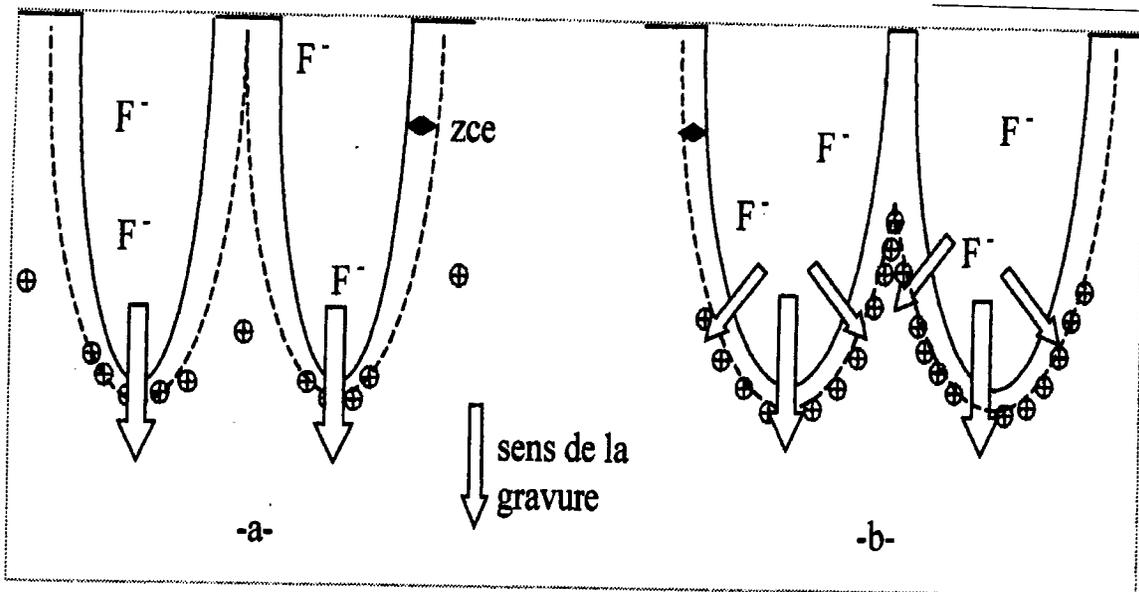


Figure II.12: Illustration de la corrélation entre la densité de courant et la taille des pores. a-: faible densité de courant: gravure au fond des pores; b-: forte densité de courant: élargissement des pores.

### III.1.Composition de l'électrolyte

Si HF est utilisé, la gravure du silicium se produit mais on observe une mauvaise évacuation de l'hydrogène généré lors de la réaction électrochimique. Des bulles de  $H_2$  restent en suspension près des parois des pores ce qui induit une attaque inhomogène.

On ajoute alors souvent un solvant à l'acide pour améliorer l'infiltration de l'électrolyte dans les pores et l'élimination des bulles de  $H_2$ . L'acide acétique ou le miosol [24] peuvent être utilisés. Cependant, l'éthanol est le plus largement employé. L'électrolyte pénètre parfaitement dans les pores grâce à ses propriétés de mouillabilité et de capillarité, favorisant une gravure homogène en profondeur de la couche [2].

La concentration en HF permet également d'ajuster la porosité de la couche formée. pour une même plage de densité de courant, la porosité de la couche diminue lorsque la teneur en HF augmente. Considérons deux couches de silicium poreux d'une même épaisseur et obtenues pour une même densité de courant et de concentration en HF (une faible et une élevée). Une forte teneur en HF de l'électrolyte induit une vitesse d'attaque du silicium importante, favorisant la gravure anisotropique au fond des pores.

### III.3. Influence de l'orientation cristallographique du silicium :

Les études faites par microscopie électronique en transmission (TEM) et par diffraction d'électrons dans les travaux de [35] et démontrent bien que la propagation des pores se fait dans la direction cristallographique (100) pour les types n et p. Selon Smith et collins [35] ceci est lié aux mécanismes de dissolution. En effet une surface orientée (100) présente la géométrie la plus favorable pour avoir une espèce divalente (2 liaisons symétriques  $\text{Si}^{2+}$  - H vers la solution) Fig. II.14.



Figure II-14 : Image de microscopie électronique en transmission montrant l'effet de la densité de courant sur la formation des pores dans du silicium de type n+.  
(d'après [35]).

## IV. Micrographies au MEB de structures du silicium poreux obtenues sous différentes conditions de traitement

### IV.1 Observation au MEB

Nous avons considéré deux types (p,n) de substrat avec différents niveaux de dopage. L'électrolyte est constitué de HF (50%) :H<sub>2</sub>O :C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1 :1 :2 ou HF( 50%) :C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1 :1 par volume. Le premier est appelé électrolyte dilué et le deuxième est appelé électrolyte concentré.

Le traitement électrochimique est utilisé avec une densité de courant qui varie de 5.7 à 90.8 mA/cm<sup>2</sup>, et les temps de formation sont de 5 à 90 mn. Par ailleurs, 3 lots d'échantillons de Si dopé au B de résistivité 4-11 Ωcm et avec une orientation (100) sont préparés sous différentes conditions :



Le premier est formé des échantillons A1, A2 et A3 traités dans la solution diluée pendant un temps de traitement constant 15 mn et en utilisant des densités de courant respectives de 90.8, 68 et 45.4 mA/cm<sup>2</sup>[39].

Le deuxième lot est formé des échantillons B1, B2, B3 traités dans l'électrolyte dilué dans une densité de courant constante pendant des temps de traitement respectifs 60, 30 et 5 mn.

Le troisième lot est formé des échantillons C et D traités dans l'électrolyte dilué pour le premier, dans l'électrolyte concentré pour le second, en considérant les mêmes densité de courant et temps de traitement. Tous les échantillons sont immergés dans l'eau désionisée (DI) après les avoir retiré de l'électrolyte et séchés sous flux d'azote.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) e de l'échantillon anodisé révèle une surface garnie de pores. La surface spécifique varie avec la porosité (Fig. 15).

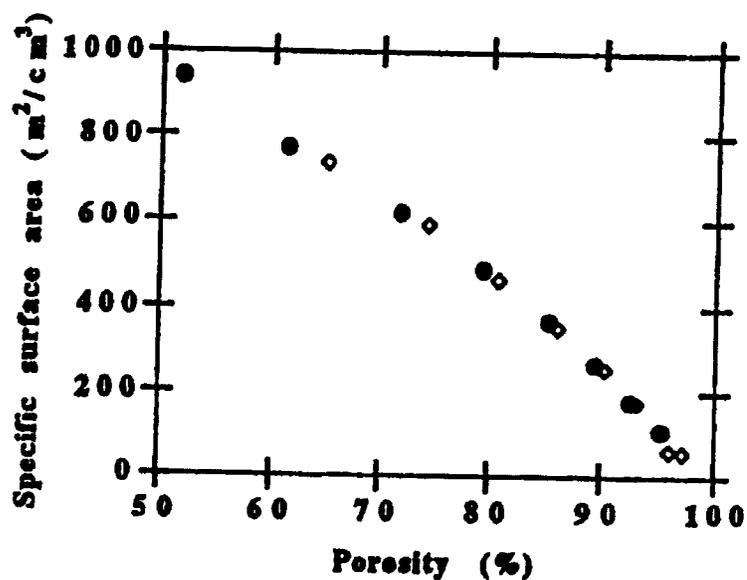


Figure II.15: courbe représentant l'aire de la surface spécifique en fonction de la porosité

le Si faiblement dopé ( $\rho > 1\Omega\text{cm}$ ) présente une couche poreuse composée de ligaments de Si interconnectés, avec une porosité de 40-60%, le diamètre des pores est de 2 nm [ 36]

Dans le Si de type moyennement dopé ( $\rho \sim 10^{-1}$  à  $10^{-2} \Omega\text{cm}$ ) les pores se propagent dans la direction (100) et la structure poreuse est composée de feuilles interconnectées de si



d'épaisseur  $\leq 10$  nm. Dans ce cas la porosité est de l'ordre de 30 à 80% et dépend des conditions de traitement. La structure poreuse expose aussi des ligaments interconnectés de la taille du nanomètre.

Dans le cas du Si de type p fortement dopé ( $\rho < 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ), la morphologie est similaire à celle du matériau de type p moyennement dopé avec les exceptions suivantes : la taille des pores est de l'ordre de 10 à 100 nm et les pores suivent la direction 100 et exposent des petits branchements.

Dans le cas du Si de type n fortement dopé ( $\rho < 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ), la morphologie est similaire au si-p ( $\rho < 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ), avec une exception que la taille des pores est  $\leq 10$  nm.

Dans le cas du Si-n moyennement dopé ( $10^{-2} < \rho < 10^{-1} \Omega\text{cm}$ ), les pores sont caractérisés par des diamètres typiques  $\leq 100$  nm, sont séparés par des régions non modifiées par l'attaque de Si, de dimension de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . les pores de 70 nm de diamètre se propagent dans la direction [100] à partir de la surface (100). Les parois des pores sont définies par les plans (100), ensuite les pores voisins de diamètre de 20 nm se propagent à partir des principaux pores dans la direction [010] et [001]. Dans le cas du Si de type n (faiblement dopé) ( $\rho > 1 \Omega\text{cm}$ ) la morphologie est similaire à celle du matériau Si-n quoique les dimensions des pores  $> 1 \mu\text{m}$ .

Il faut noter que les pores n'ont jamais été observées imbriquées. Ce phénomène peut être expliqué par la zone de déplétion des porteurs de charge entre les pores.

L'observation au MEB montre que, selon les conditions expérimentales, les échantillons présentent des îles ou des fentes ou alors apparaissent lisses.

Ces différentes morphologies sont une conséquence de la porosité des échantillons de silicium poreux et résultent du rétrécissement de la structure poreuse.

Nous pouvons dire en observant à l'aide du MEB et MET les échantillons  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  Figure que les couches du SiP ressemblent à des îles si les densités de courant sont importantes. De plus, les structures de ces îles sont composées de plusieurs colonnes (fig. II.16)



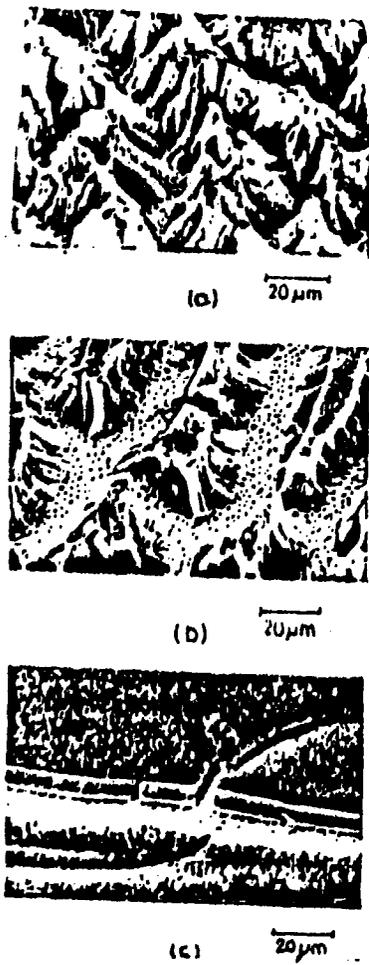
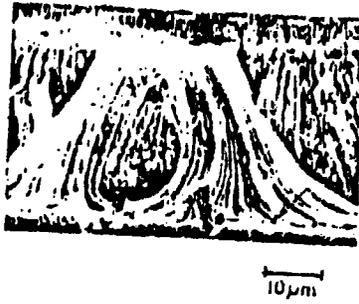


Figure II.16: Morphologies de 3 échantillons observés au M.E.B. (Les colonnes de l'échantillon a ( $90.8\text{mA/cm}^2$ ) se tordent plus sérieusement que l'échantillon b ( $68\text{mA/cm}^2$ ) et c ( $45.4\text{mA/cm}^2$ ))

Notons par ailleurs qu'un effet de torsion de ces colonnes est observé et que cette torsion est d'autant plus importante, que la densité de courant est importante. En revanche, il y a formation de larges fentes (fissures) sur la surface de l'échantillon A<sub>3</sub>. cette surface apparaît lisse, lorsqu'elle vient juste d'être retirée de l'eau désionisée. Les fentes commencent à apparaître après que l'eau sur la surface soit totalement évaporée [37].





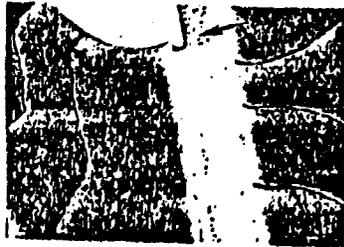
*Fig.II.17: Morphologies de structure d'îles et interface entre le SiP et le substrat .La structure d'îles est composée de colonnes.*

En ce qui concerne le deuxième lot d'échantillon (fig. II.17-fig.II.18 ), nous observons à l'aide du MEB que l'échantillon B<sub>1</sub> présente une structure d'îles bien que l'intensité du courant relative à sa formation soit inférieure à celle de l'échantillon A<sub>3</sub> qui, lui ne contient pas de structures d'îles.

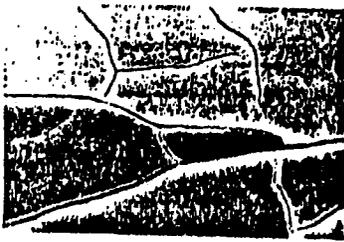




(a) 20  $\mu\text{m}$



(b) 20  $\mu\text{m}$



20  $\mu\text{m}$

Figure II.18: Morphologies de 3 échantillons de SiP observés au MEB. Ces échantillons sont traités dans l'électrolyte dilué en utilisant une densité de courant de  $22.7 \text{ mA/cm}^2$  pendant des temps de traitement différents: (a) échantillon B1 (60min), (b) échantillon B2 (30 min), (c) échantillon B3 (5min).  
les fentes deviennent étroites quand le temps de traitement est réduit à 5 min

Notons que la structure d'îles va se former au fur et à mesure que la charge totale (densité x temps de traitement) augmente.



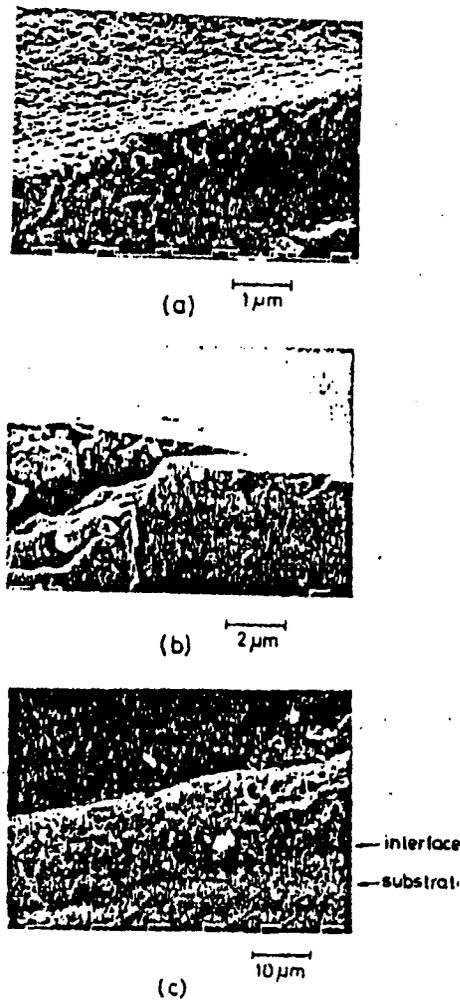


Figure II.19 : Morphologies de deux échantillons de SiP C et D observées au MEB. Ces échantillons sont traités dans les mêmes conditions excepté concentration de l'électrolyte: (a) échantillon C (dilué), (b) échantillon D (concentré). L'interface entre le silicium poreux et le substrat de l'échantillon D est montré dans (c). l'interface est lisse

L'observation du troisième lot d'échantillon, plus essentiellement, l'échantillon D, traité dans l'électrolyte concentré montre qu'au lieu de la formation de fentes ou d'îles, la surface et interface sont plutôt lisses. Les figures II.19 (a) et (b) montrent les morphologies des deux échantillons C (électrolyte dilué) et D (électrolyte concentré) obtenus dans les mêmes conditions (densité de courant et temps de formation).

On observe par ailleurs que le rinçage des échantillons affecte les morphologies, c'est à dire qu'on forme moins de fentes sur l'échantillon du SiP rincé pendant une longue durée (fig. II.20)



l'interface entre la couche poreuse et la substrat. Celle-ci augmente avec la densité du courant ou le voltage appliqué.

Ces derniers favorisent aussi le développement de la réaction électrochimique aux endroits attaqués et une croissance de la taille et de la densité des pores en ces lieux es observée.

En plus, et pendant que la réaction électrochimique se poursuit, deux endroits traités avec une même vitesse rapide tendent à se croise entraînant une augmentation des pores (par coalition des pores voisins) fig II.21 c et II.21. d.

Cependant la structure du silicium résiduel va ressembler à une éponge vue les contraintes énormes de la formation de ces pores. Cette structure est obtenue par l'attaque de l'électrolyte durant le traitement ou spécialement par les molécules  $H_2O$  pendant le rinçage à l'eau DI.

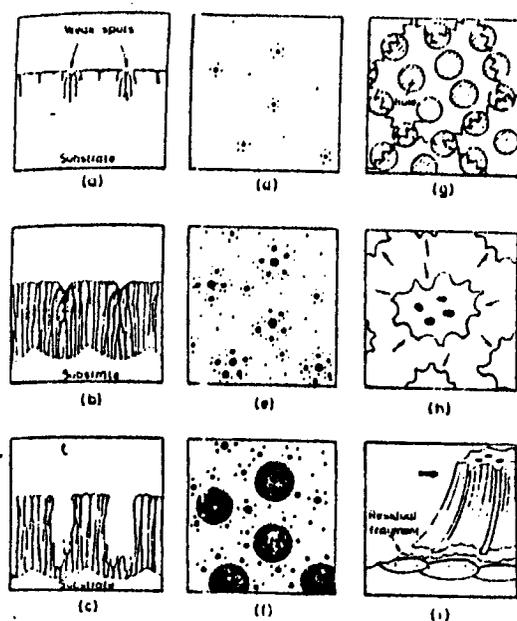
La structure éponge qui est constituée de cristallites de dimensions nanométriques va se rétrécir ou se fissurer jusqu'à ce que la surface totale (et son énergie) du système soit réduite. Les fissures commencent à apparaître aux faibles régions entre les larges pores fig II.21 g.

Une porosité élevée, obtenue par augmentation de la charge totale, fait apparaître la structure éponge du silicium résiduel qui va se fissurer avant qu'il ne soit retiré de l'électrolyte, et se met sous sa forme d'îles, quelques fragments quittent le substrat fig II.21.c, h et i.

Par ailleurs, la structure de colonnes apparaît seulement quand la densité de courant est assez élevée. Dans ce cas les tailles des pores ne seront pas uniformes. Dans le cas contraire, la structure des colonnes ne sera pas évidente. Dans le cas des échantillons de SiP traités dans l'électrolyte concentré, les interfaces et les surfaces sont lisses. Le traitement sur la surface du substrat commence facilement car l'électrolyte contient beaucoup plus de F, c'est à dire des régions attaquées sur la surface est supérieure à celle de l'électrolyte dilué. Par conséquent, la vitesse de traitement et les tailles des pores sont uniformes à la surface de l'échantillon, ce qui explique pourquoi l'interface entre le SiP et le substrat est lisse.

Notons également que la porosité de SiP diminue avec l'augmentation de la concentration du HF dans l'électrolyte. La structure éponge du Si résiduel est probablement trop solide et ne se fissurera pas facilement. Donc ni îles, ni fentes ne seront observées, et les surfaces seront lisses.





- Figure II.21 : les diagrammes montrant la procédure du SiP:*
- (a) le traitement électrochimique attaque le substrat et fait apparaître des taches.*
  - (b) La vitesse de traitement non uniforme provoque une surface rugueuse entre le substrat et la couche poreuse.*
  - (c) Le traitement produit de larges fentes par coalition des pores voisins.*
  - (g) Les fissures commencent à apparaître aux faibles régions entre les larges pores.*
  - (h) des îles sont formées par retrécissement de la structure éponge du Si résiduel*
  - (i) quelques fragments quittent le substrat après que les îles soient formées*  
*les images des dessus de (a), (b) et (c) sont respectivement (d), (e) et (f).*

### **VI.2.Observation au MET:**

Deux types d'échantillons de Si(100) observés au MET, sont  $p^-(1\Omega.cm)$  et  $p^+(10-20\Omega.cm)$ . Ils sont traités par deux techniques différentes. Dans la première (technique A), les échantillons sont préparés par polissage mécanique suivi d'un traitement abrasif à base d'ions d'argon. Dans la seconde (technique B), les couches de SiP ( $2\mu m$  d'épaisseur) sont lentement découpées avec une lame aigüe et les fragments résultant sont montés sur un fin support amorphe présentant des trous. Notons que la seconde technique a deux avantages (i)



elle ne permet aucune amorphisation du SiP qui apparaît durant la technique A, (ii) elle minimise les effets de vieillissement [4].

Nous analysons le spectre de la lumière émise par les films de SiP (épaisseur  $100\mu\text{m}$ , de type p, de résistivité  $150\Omega.\text{cm}$ ) à l'aide de la spectroscopie Raman, le spectre est pris dans plusieurs configurations afin de mieux identifier la structure

### 2.a. SiP obtenu à partir des substrats (p) faiblement dopé:

Afin de comparer la morphologie des matériaux à faible et haute porosité, nous observons les échantillons préparés par la technique A. Les résultats de ces analyses (Fig .II.22) montrent que la rugosité de l'interface SiP/Si est réduite lorsque la porosité augmente de 65% à 85%, sa valeur moyenne varie de 6 à 3nm respectivement. Cependant l'origine exacte de cette réduction n'est pas encore établie. Nous suggérons que durant l'anodisation, la solution pénètre plus facilement à l'intérieur de la structure quand la porosité est plus importante.

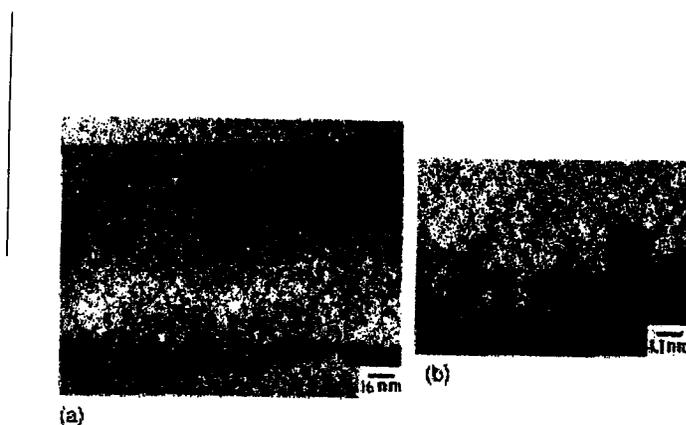


Figure II.22 : Image au MET d'une section de couche de SiP de porosité 65% obtenue :  
a.) Substrat faiblement dopé de type p  
b.) Interface SiP/Si

La structure poreuse semble être désordonnée pour les échantillons de faible porosité (60%) et (65%) révèle des cristallites de Si de taille de l'ordre de 10 à 15nm et de 5 à 8nm respectivement, amorphe pour les échantillons de haute porosité (85%). Ceci peut être du à la technique A.



Pour éviter le phénomène d'amorphisation qui apparaît durant le processus A, nous analysons les échantillons préparés par la technique B. Ainsi, l'analyse à haute résolution (Fig.II.23) montre une densité importante de défauts cristallins locaux (distorsions des plans (111) et du paramètre du Si).

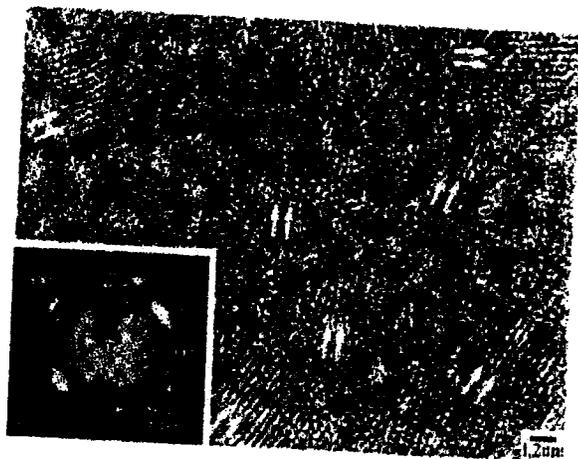
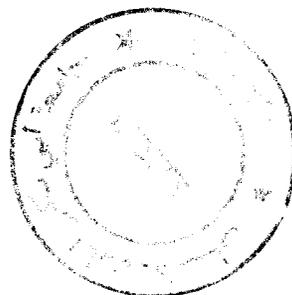
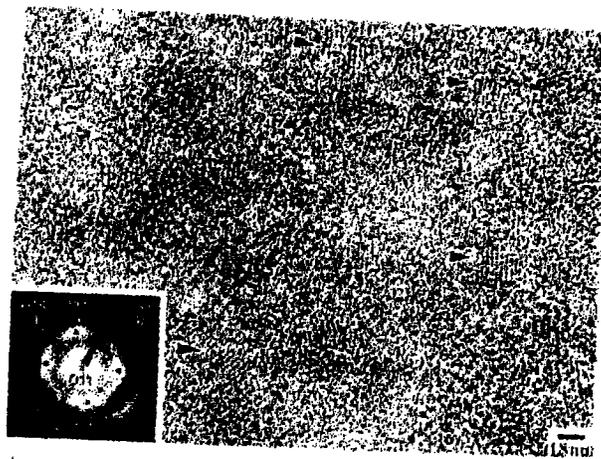


Figure II.23 : Image au MET d'une de SiP de porosité 65% obtenue sur substrat faiblement dopé (montrant l'enroulement des plans 100).

La figure II.24 montre clairement deux phases pour leSiP (85%):

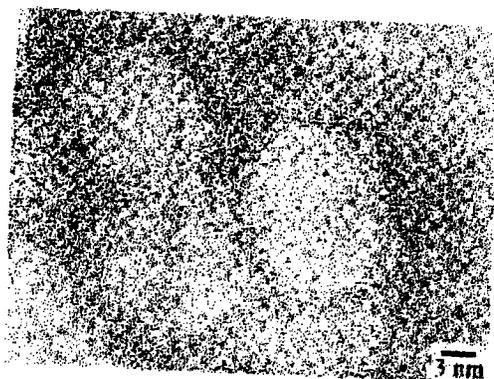
- (i) Des agrégats cristallins avec un nombre de plans de 4 à 10 (distance inter plans est  $3.135\text{\AA}$ )
- (ii) Des phases amorphes, clusters (agrégats) microcristallins désorientés avec des tailles de 1 à 1.5nm.





*Figure II.25 : Image au MET à haute résolution d'une couche de SiP de porosité 85% obtenue sur substrat faiblement dopé (montrant des cristallites de Si)*

Cependant l'expansion du paramètre du cristal des petites cristallites (taille  $< 2\text{nm}$ ) conduit à l'instabilité de la structure Diamant et à la transformation spontanée à la phase amorphe. Par ailleurs, la concentration moyenne des clusters de Si pour les échantillons de porosité (85%) est environ  $10^{17}$  agrégats / $\text{cm}^3$  avec une taille moyenne d'environ 2nm. Il apparaît qu'il existe des pores de diamètre supérieur à 20nm (Fig.II.26). Une augmentation de la porosité conduit à une dissolution complète, disparition des particules et à la coalition de deux pores voisins.



*Figure II.26: Image au MET à haute résolution d'une couche de porosité 85% obtenue sur substrat fortement dopé (coalition de 2 pores)*

## 2.b-SiP obtenu à partir des substrats ( $p^+$ ) fortement dopé:



Les couches de SiP exposent différentes morphologies (Fig.II.27). Il apparaît une nature anisotropique claire. Le matériau est constitué d'un arrangement de longues voies parcourant perpendiculairement la surface, séparées par des tiges de Si (Fig.II.28). Les échantillons de SiP de forte porosité (85%) sont monocristallins. L'analyse de haute résolution révèle un désordre local comme que les ondulations des plans cristallographiques et l'enroulement des cristallites. Deux composants cristallins peuvent être distingués. Le premier est constitué de tiges monocristallines avec un diamètre moyen  $\geq 10\text{nm}$ , le second est constitué de petites cristallites de taille égale à 2 à 6nm. Aussi la densité des clusters de Si est beaucoup plus petite et la distribution de la taille est plus grande que celle de SiP de même porosité, obtenu à partir des substrats faiblement dopés.



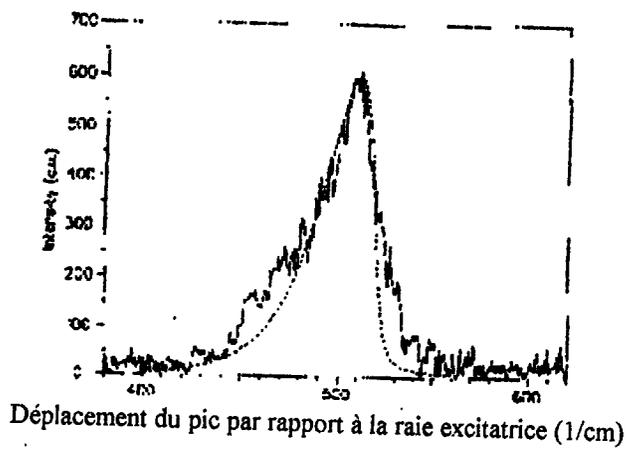


Fig.II.29: Spectre Raman du SiP comparé à celui calculé pour une sphère de diamètre 2.9nm (courbe en tirés).

Dans la figure II.30 les courbes A et B représentent respectivement les résultats des calculs pour les cristallites de forme sphérique et cylindrique, Ainsi que les tailles des grains . Les symboles sombres représentent les tailles calculées et les symboles clairs représentent les dimensions expérimentales, ce qui nous permettra de conclure que les cristallites ont une forme sphérique de diamètre variant entre 2.5 et 3nm. L'hypothèse que la forme des grains est cylindrique ne peut être écartée.

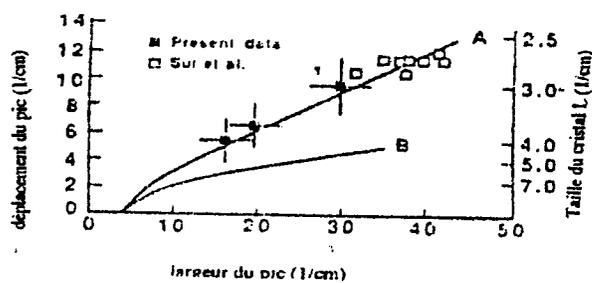


Figure II.30: Relation entre la largeur du pic avec déplacement de celui-ci par rapport de la raie excitatrice

Notons par ailleurs que la structure poreuse est très irrégulière car la lumière transmise va être réfractée et que, si la structure poreuse était constituée de structures de colonnes ordonnées le laser incident va être transmis à l'intérieur du matériau, ainsi le spectre de polarisation va disparaître pour quelques configurations.



#### IV. 4-Spectroscopie Infra-Rouge:

La figure II.31 montre le spectre typique de transmission Infra Rouge (FTIR) du SiP [4]. Il apparait un triplet distinct à 2142, 2108, 2087 $\text{cm}^{-1}$  et une absorption à 916 $\text{cm}^{-1}$ , un doublet important à 667 et 628 $\text{cm}^{-1}$  et une absorption à 812 $\text{cm}^{-1}$  et à 1000-1200 $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes d'absorption sont toutes attribuées aux vibrations dû aux Si et H, excepté la bande 1000-1200 $\text{cm}^{-1}$  qui est due à Si-O-Si. Afin de déterminer la nature exacte des liaisons Si-H<sub>x</sub>, nous pouvons examiner la figure 11 qui représente le spectre FTIR du SiP et les fréquences calculées pour tous les modes de différents environnements, nous déduisons donc que le film moléculaire tapissant le SiP est constitué des liaisons SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> ainsi que SiOSi.

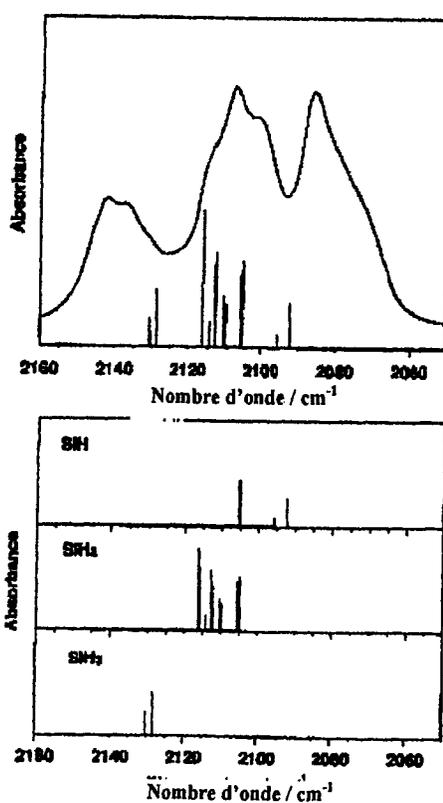


Fig.11.31 : Spectre FTIR du SiP et les fréquences calculées pour les modes stretch.



## V. Conclusion

La texture de la couche poreuse est observée au M.E.B et au M.E.T, elle est déterminée par la nature et le niveau de dopage. Les substrats de type p et n fortement dopés sont formés de pores dont la forme est plutôt cylindrique avec quelques branches latérales peu développées selon la densité de courant de formation et présentent une orientation moyenne qui correspond à celle des lignes de courant dans le Si pendant la réaction électrochimique et leur diamètre moyen variant de 4 à 12 nm.

La microscopie électronique montre que la texture du film poreux formé à la surface de l'échantillon et la porosité des couches dépendent de la nature et du niveau de dopage de substrat de départ, de l'orientation du matériau ainsi que des conditions de formation dont la concentration en HF de l'électrolyte ou la densité de courant. Quand à l'épaisseur des couche poreuses, elle dépend seulement du temps de l'électrolyse.

Les différents échantillons fabriqués sous différentes conditions exposent différentes morphologies (îles, fentes, surfaces lisses,...) à partir du rétrécissement de la structure poreuse.

La caractérisation par MET nous a montré pour le SiP ( $p^-$  et  $p^+$ ) qu'il est formé de cristallites de tailles nanométriques. Cependant dans le cas des couches du SiP de porosité 85%, formées à partir des substrats faiblement dopés, les deux phases amorphe et cristalline existent. Seulement, cette étude ne nous permet pas de déduire laquelle des deux phases est responsable de la luminescence.

Une dégradation du paramètre cristallin a été mise en évidence pour les deux types de SiP (85%,65%). Les échantillons ( $p^+,p^-$ ) de porosité 85% exposent une microstructure et une distribution de tailles différentes,  $p^+$  est principalement monocristallin et sa morphologie est très anisotrope. La taille de ses cristallites est de l'ordre de 4 à 10nm et elle est de l'ordre de 2 à 3nm pour le type  $p^-$ . Nous supposons que, seules les petites cristallites(<5nm) sont luminescentes. De plus la densité et la taille des cristallites responsables de la luminescence sont plus importantes dans le matériau de type  $p^-$ .

La spectroscopie Raman révèle que la taille du grain luminescent dans l'échantillon utilisé est de l'ordre de 2 à 3nm. La structure locale semble sphérique et rugueuse et les structures des colonnes ne sont pas ordonnées.

Le FTIR nous informe que le SiP est tapissé d'un fin film moléculaire formé des liaisons SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> et SiOSi.



Les couches poreuses formées dans les substrats de type p de plus faible dopage apparaissent plutôt comme un assemblage de cavités plus ou moins sphériques qui restent en communication les unes avec les autres. Les dimensions des pores sont, dans ce cas, beaucoup plus faibles avec des diamètres de l'ordre du nanomètre.

Pour ce qui est d'un dopage faible de type n et dans certaines conditions, le matériau est très semblable à celui obtenu avec des substrats de type p faiblement dopé.

Ces différentes morphologies sont une conséquence de la porosité des échantillons du SiP et résultent du rétrécissement de la structure poreuse. Nous pouvons dire en observant à l'aide du M.E.B. que, les couches poreuses ressemblent à des îles si la densité de courant de formation est importante. De plus les structures de ces îles sont composées de plusieurs colonnes.

Notons par ailleurs qu'un effet de torsion est observé et que cette torsion est d'autant plus importante que la densité de courant est importante.

Afin d'estimer la taille des cristallites, nous analysons le spectre Raman obtenu à partir de la lumière émise par le SiP. Nous comparons ces résultats avec le modèle quantitatif développé par Richter. Nous remarquons qu'il existe une bonne concordance entre le spectre calculé pour une sphère de diamètre  $L=2.9\text{nm}$ .

## Chapitre III

### Différentes techniques de caractérisation Du silicium poreux

Dans cette étude, une caractérisation par microscopie électronique à balayage nous renseigne sur la morphologie de ces couches poreuses, l'ellipsométrie nous a permis de déterminer plus fiablement l'épaisseur et la porosité, et la spectroscopie Raman nous révèle l'évolution de la taille des cristallites avant et après les traitements à haute température. Quant à la technique d'adsorption de gaz nous a permis d'évaluer l'aire de la surface spécifique du SiP. Nous essayons de présenter dans ce chapitre ces différentes techniques.

#### I. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est l'une des découvertes les plus intéressantes du XX<sup>ème</sup> siècle permettant l'étude de la structure de la matière dans de nombreux domaines comme la physique, la chimie, la biologie, les sciences de la terre, etc .

Cette technique utilise la lumière diffusée issue de collisions photon- molécule pour étudier différentes propriétés de cette molécule. Lorsqu'un faisceau monochromatique, de fréquence  $\nu_0$ , est focalisé sur une surface, la lumière peut être transmise, réfléchi sans changement ou absorbée. Une infime partie de l'énergie lumineuse est diffusée dans toutes les directions de l'espace soit :

- en conservant la même fréquence  $\nu_0$  : c'est la diffusion Rayleigh. Ce phénomène de diffusion de la lumière est connu depuis le 19<sup>ème</sup> siècle et c'est Lord Rayleigh, qui en 1871 a démontré que l'intensité diffusée dépendait de la longueur d'onde. En effet, ce sont les rayons de plus petites longueurs d'onde qui sont les plus diffusés.

- une fraction encore plus faible de l'énergie incidente est diffusée avec un changement de fréquence. C'est la diffusion Raman, du nom du physicien indien [1,2], prix Nobel en 1930, qui découvrit ce phénomène en 1928 lorsqu'il travaillait à Cambridge sur la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg et Mandelstam [3,4,5] dans leurs travaux sur des solides. L'effet Raman produit un décalage en fréquence du signal diffusé par rapport à la radiation incidente, essentiellement dû à l'absorption d'énergie par les modes de vibration et de rotation moléculaires.



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

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

### I.1.1 Description phénoménologique de l'effet Raman

L'effet Raman peut être décrit en utilisant les diagrammes des énergies de vibration de la molécule présentés Figure III.1.

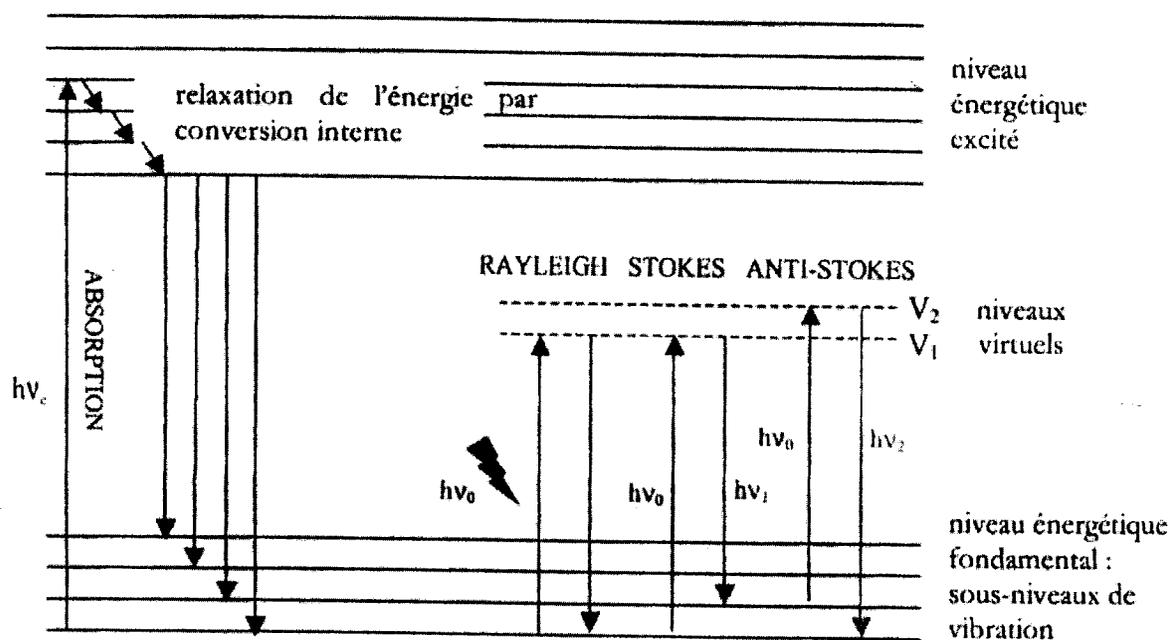


Figure III.1: Relaxation de l'énergie photonique

L'énergie de vibration d'une molécule peut être représentée par l'équation

$$E_{\text{vib}} = (k + 0.5) h\nu_{\text{vib}} \text{ avec } k=0,1,2,\dots \quad \text{Eq. III.I}$$



Deux phénomènes simultanés se produisent lorsqu'on éclaire la surface de l'échantillon avec un laser  $\nu_0$  donnée :

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

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

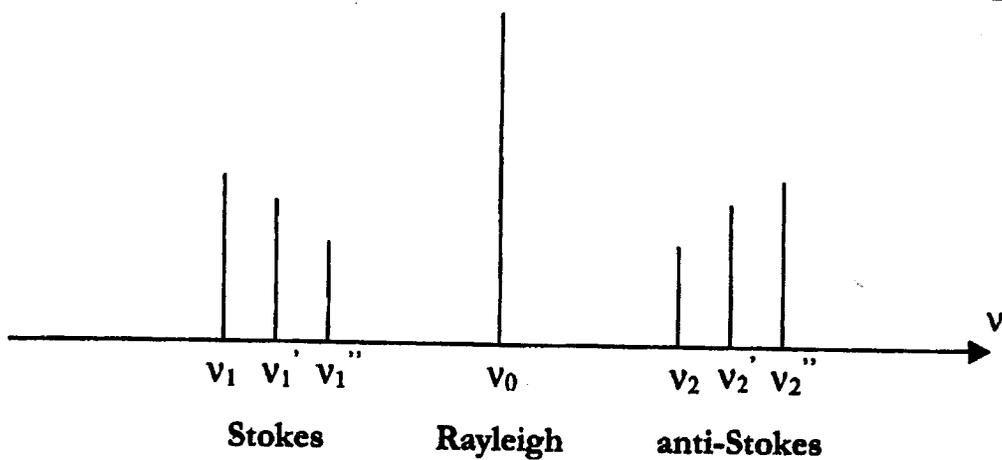


Figure III.2: Symétrie de la diffusion Raman autour de l'excitatrice: raie Stokes et anti-Stokes.

Quelle que soit la fréquence excitatrice, les positions des raies Raman sont constantes et symétriques de part et d'autre de l'excitatrice (fig. III.2)

La diffusion Raman apparaît indépendamment de l'onde lumineuse incidente. Elle n'a lieu que dans l'état électronique fondamental de la molécule. La quantité  $h\nu_{\text{vib}}$  représente le changement énergétique d'un état de vibration à un autre, au sein du niveau électronique fondamental de la molécule. Cependant, dans les cas où l'énergie de pré-résonance et résonance Raman. L'intensité du pic Raman est alors accrue, proportionnelle à celle de l'onde incidente à la puissance 4 [6].

Les intensités des lumières Rayleigh et Raman sont proportionnelles au nombre de molécules illuminées. L'intensité lumineuse due à la diffusion est donc proportionnelle à la



fraction de molécules au niveau énergétique le plus bas quand celle due à la diffusion anti-Stokes est proportionnelle à la fraction de molécules au niveau énergétique le plus haut.

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

$$N_1/N_0 = [g_1/g_0] \exp(-\Delta E/K_B) \quad \text{Eq.V.2}$$

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

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

$g_1$  : la dégénérescence du niveau énergétique supérieur,

$g_0$  : la dégénérescence du niveau énergétique inférieur,

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

$K_B$  : la constante de Boltzmann,

$t$  : la température en K.

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

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

### **I.1.2 Applications aux semiconducteurs**

Initialement, la spectroscopie Raman fut largement utilisée dans les laboratoires universitaires de chimie pour l'étude des molécules (sous forme liquide ou gazeuse). C'est seulement à partir des années 1940 que l'étude des solides et en particulier celle des



semiconducteurs a pris de l'ampleur dans la recherche en physique. Cependant, les expériences étaient délicates du fait des faibles signaux obtenus. La mise au point du laser dans les années 60 a changé rapidement la situation. Les premiers spectres Raman du silicium et du germanium datent de 1967 [7]. A présent, la spectroscopie Raman est un moyen d'investigation considérable des semiconducteurs et des interfaces semiconducteurs sous forme massive, de couche mince ou de composant [8,9,10,11].

La spectroscopie Raman est donc un outil de caractérisation des semiconducteurs très important. En effet, elle permet de détecter les vibrations du réseau cristallin qui sont sensibles aux perturbations internes ou externes, ce qui permet d'étudier la composition, la phase, la cristallinité, l'orientation cristalline et parfois même le dopage des semiconducteurs [12]. Un aspect important de cette technique de mesure est sa capacité à déterminer la température locale et les contraintes dans le réseau cristallin. De plus, la spectroscopie Raman est très sensible aux réactions chimiques entre métaux et semiconducteurs. La spectroscopie micro-Raman, qui consiste à focaliser le faisceau laser sur l'échantillon à l'aide d'un microscope, est très utile pour les composants de la microélectronique de très petites dimensions et présente une résolution spatiale de l'ordre du micron.

La première application de la spectroscopie Raman est son utilisation pour faire de la reconnaissance moléculaire spectrale. En général, les spectres Raman des semiconducteurs sont simples, constitués de quelques pics bien distincts. La plupart des semiconducteurs utilisés pour la microélectronique présentent une structure cristalline diamant (1) ou zinc-blende (2). Ceux de la famille (1), comme le silicium orienté  $\langle 100 \rangle$ , présentent un pic unique dû au phonon optique longitudinal (figure III.3). Ceux de la deuxième famille ont deux pics, l'un correspondant au phonon optique longitudinal, l'autre au phonon optique transversal (figure III.4). Ces deux spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre micro-Raman, dans un mode quasiment de rétro-diffusion.

Les alliages présentent, en général, deux ou trois réponses dont la fréquence dépend de la composition même de l'alliage [13,14].

Les pics Raman des semiconducteurs cristallins sont fins et symétriques car les vecteurs d'onde des phonons  $q$  sont bien définis dans le réseau périodique. Ceci découle directement de la loi de conservation des moments.



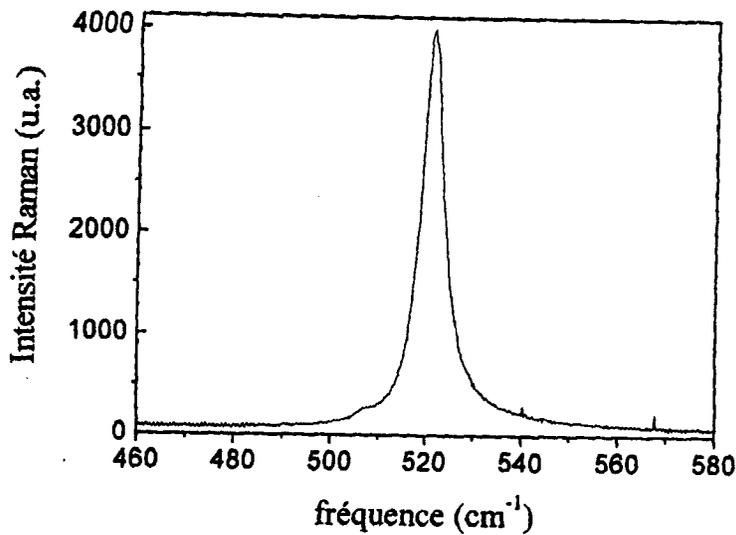


Figure III.3. : Spectre Raman du silicium obtenu en mode rétrodiffusion, sous l'excitation d'un laser Argon Ar-510 nm.

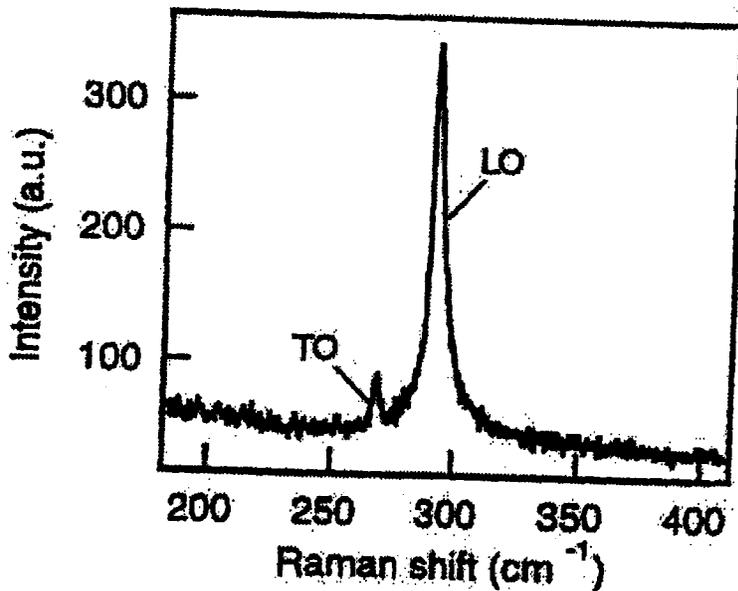


Figure III.4 : Spectre Raman de l'arseniure de gallium GaAs (100), en mode rétro-Diffusion, sous l'excitation d'un laser Ar-514 nm d'après [13].

Le désordre dans un cristal (défauts) ou les faibles dimensions des cristallites, allant jusqu'au matériau amorphe, modifient la forme du pic Raman : le pic devient asymétrique, s'élargit et se décale vers les basses fréquences, dans le cas du silicium. Ainsi, le spectre Raman donne directement une information sur la cristallinité du matériau. La figure III.5 illustre les changements du spectre Raman pour différentes formes du silicium. La position du



spectre Raman et sa largeur à mi-hauteur peuvent alors permettre de déterminer la cristallinité mais également la taille des cristallites composant le matériau. Ce dernier point sera développé ultérieurement.

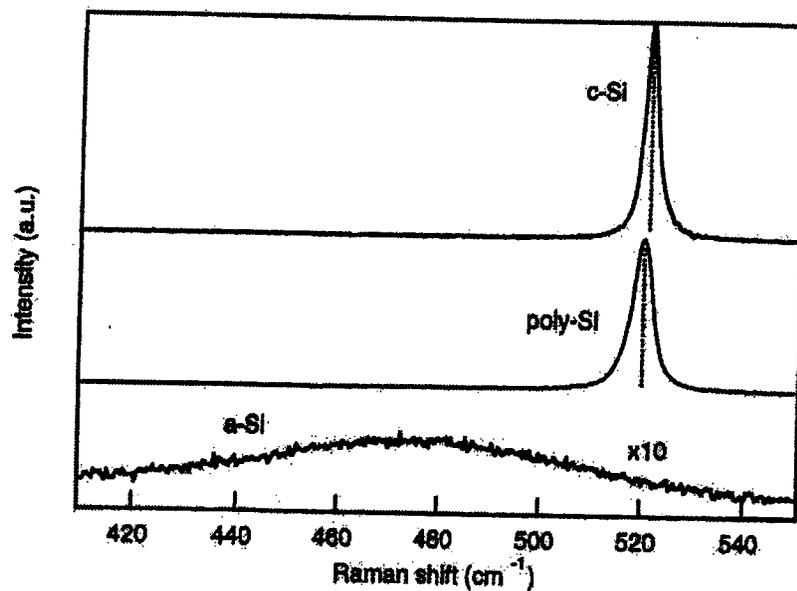


Figure III.5: Spectres Raman du silicium monocristallin (*c-Si*), polycristallin (*poly-Si*) et amorphe (*a-Si*), d'après [12].

A température ambiante, la position du pic Raman du silicium monocristallin est  $521 \text{ cm}^{-1}$ , celle du silicium polycristallin  $520.3 \text{ cm}^{-1}$  et celle de large bande du silicium amorphe  $480 \text{ cm}^{-1}$ .

L'orientation cristalline contribue également à la réponse Raman du matériau. En effet, l'intensité du pic Raman dépend de la direction de polarisation des lumières incidente et diffusée, fonction des plans cristallins de l'échantillon. La détermination de ce paramètre est communément réalisée à l'aide de la diffraction X mais cette technique présente alors l'avantage d'être non destructive et sans contact.

La spectroscopie Raman peut également être utilisée afin de déterminer des propriétés électriques du matériau (concentration de porteurs libres [15]), les contraintes mécaniques apportées par le matériau (déplacement du pic Raman [16]) et la température de surface des matériaux (deux méthodes sont employées : le rapport des intensités des pics de Stokes/ anti-Stokes fonction de la température et le déplacement du pic avec la température).



## I.2. Détermination de la taille des cristallites

Nous utilisons la méthode développée par Campbell et Fauchet [17], qui consiste à corréler la position et/ ou la largeur à mi-hauteur de la réponse Raman du semiconducteur à la taille des cristallites du composant. Afin de contrôler la morphologie en surface et en profondeur des couches de silicium poreux, il est nécessaire de mesurer la taille des cristallites formant le matériau. De plus, les propriétés thermiques de la couche poreuse dépendent directement de leur valeur.

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

$$I(\omega) = \frac{d^3 q |C(q_0, q)|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad \text{eq. III.3}$$

$$P = \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 \chi E_0 \exp [i (k \cdot r - \omega t)] \quad \text{eq. III.4}$$

$$I(\omega) = \frac{d^3 q |C(q_0, q)|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad \text{eq. III.5}$$

Avec  $C(q_0, q)$  les coefficients de Fourier issus de la composition de la fonction d'onde dans le matériau en série de Fourier,  $\omega(q)$  la courbe de dispersion de phonons et  $\Gamma_0$  la largeur à mi-hauteur du pic Raman du matériau cristallin.  $C(q_0, q)$  sont fonction de la taille des cristallites.

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

$$C(0, q) = \frac{A r_{cr}}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{q^2 r_{cr}^2}{4}\right) \quad \text{eq. III.6}$$

Avec  $r_{cr}$  la taille des cristallites,  $A$  une constante et  $q$  le vecteur d'onde.

Les résultats présentés dans ce manuscrit sur la taille des cristallites sont obtenus soit à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic Raman fonction de  $r_{cr}$  (figure V.6) soit à l'issue du calcul de l'intégrale  $I(\omega)$ , développée sous Mathcad, Ce travail a été réalisé en collaboration avec Stéphanie Périchon (thésarde à l'INSA de Lyon) à l'université Claude Bernard de Lyon. Nous présenterons les résultats au chapitre VI.



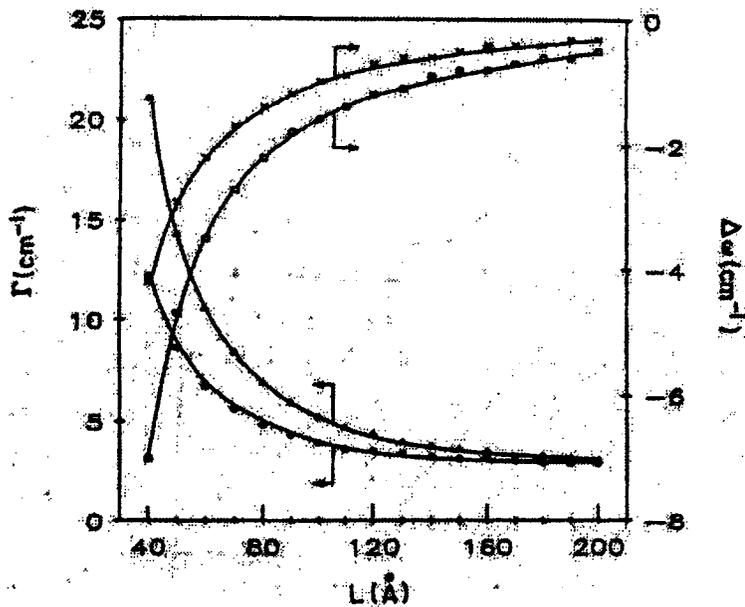


Figure III.6: Relation entre la position et la largeur à mi-hauteur en fonction du diamètre des cristallites de silicium (courbes du bas) et du germanium (courbes du haut) d'après [18].

L'exploitation des spectres Raman ne peut conduire à la détermination de la taille des cristallites que lorsque la puissance laser incidente est faible pour ne pas induire l'échauffement superficiel, ce qui modifierait la position et la forme du spectre. Pour l'ensemble des résultats sur la taille des cristallites présentés dans ce manuscrit, nous avons choisi une puissance incidente à la surface de l'échantillon de 0.1 mW. Des puissances inférieures à 0.1 mW sont bien sûr envisageables. Cependant, l'intensité du pic obtenu est alors très faible, pour des temps d'acquisition raisonnables. D'autre part, la figure V.7, indique que les réponses Stokes à 0.03 mW et 0.1 mW d'un échantillon de silicium poreux non oxydé, présentent leur maximum à la même fréquence ( $19.4 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui confirme l'utilisation d'une puissance incidente de 0.1 mW pour mesurer la taille des cristallites.

En revanche, une puissance incidente de 0.3 mW induit déjà un déplacement du pic Raman vers les basses fréquences, donc un échauffement superficiel de la couche poreuse.



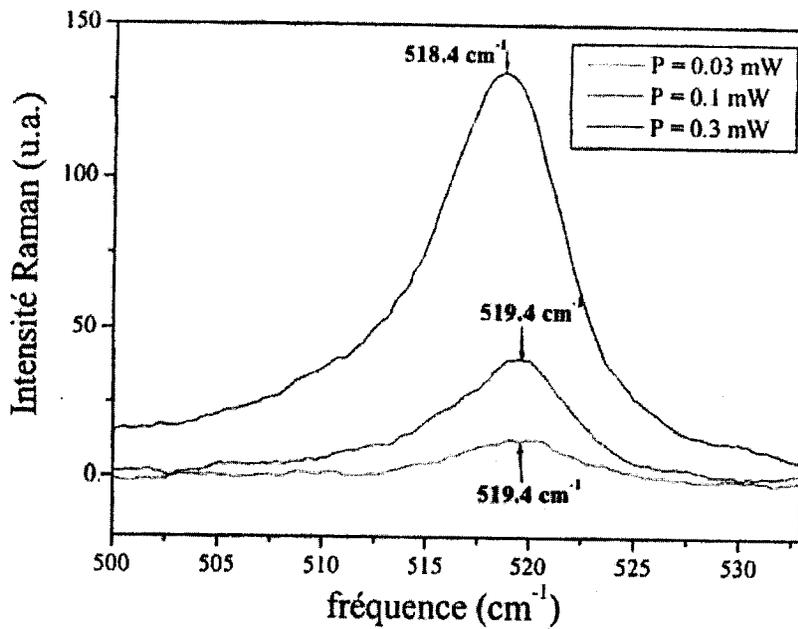


Figure III.7: Spectre Raman d'un échantillon de silicium poreux non oxydé pour trois puissances incidentes: 0,03 mW; 0,1 mW et 0,3 mW.

### I.3. Détermination de la taille des nano-cristaux des semiconducteurs par spectroscopie-Raman

La diffusion Raman dans un cristal provient des interactions entre la lumière (photon) et les vibrations du réseau cristallin (phonons). Ces vibrations sont décrites comme un déplacement collectif des atomes sous forme d'onde. Chaque phonon est caractérisé par un vecteur d'onde  $q_j$ , une fréquence  $\omega_j$  et une amplitude  $Q_j$ . L'amplitude de la vibration pour une position  $r$  est donnée par :

$$Q_j = A_j \exp [\pm (q_j r - \omega_j t)] \quad \text{eq. III.7}$$

Lorsqu'une lumière monochromatique de fréquence  $\omega_j$  arrive sur la surface d'un cristal dans la direction  $k_j$ , le champ électrique  $E = E_0 \cos \omega_j t$  va générer un moment électrique  $P$  tel que :

$$P = \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 \chi E_0 \exp [i (k_j r - \omega_j t)] \quad \text{eq. III.8}$$

Lorsque les atomes vibrent,  $\chi$  est modifié en fonction de ces vibrations. On peut alors décomposer  $\chi$  à l'aide d'une série de Taylor pour chaque mode de vibration  $j$  telle que



$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\delta\chi}{\delta Q_j}\right)_0 Q_j + \left(\frac{\delta\chi}{\delta Q_j \delta Q_k}\right)_0 Q_j Q_k + \dots \quad \text{eq. III.9}$$

L'intensité et la composition spectrale de la lumière diffusée sont alors déterminées par le moment induit P :

$$P = \epsilon_0 \chi_0 E_0 \exp[i(k_i r - \omega_i t)] + \epsilon_0 E_0 \left(\frac{\delta\chi}{\delta Q_j}\right)_0 A_j \exp[-i(\omega_i \pm \omega_j)t] \exp[-i(k_i \pm q_j)r] + \dots \quad \text{eq. III 10}$$

Où le premier terme correspond à la diffusion Raleigh, élastique, c'est à dire à la même fréquence, et le second terme représente la diffusion Raman du premier ordre, inélastique, c'est à dire la diffusion Stokes et anti-Stokes. Ainsi le moment électrique induit va diffuser une lumière de fréquence  $\omega_s$  à trois composantes fréquentielles principales :

$$\omega_s = \omega_i \quad \text{eq. III.11}$$

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_j$$

quand deux phonons ou plus sont impliqués, on parle de diffusion Raman du 2<sup>ème</sup> ou n<sup>ème</sup> ordre.

L'étude des semiconducteurs se restreint à l'analyse harmonique

## II. Ellipsométrie

### II.1. Introduction

La spectroellipsométrie est une méthode de caractérisation optique dont le principe repose sur la mesure du changement de polarisation d'une onde incidente électromagnétique plane, après interaction (réflexion, transmission) avec le système à étudier. Les caractéristiques physiques, indices optiques et épaisseurs de couches, sont déduites des mesures à l'aide de modèles.

L'ellipsométrie est une technique non destructive, très sensible à la présence de films minces en surface, puisqu'elle permet d'accéder à des épaisseurs de l'ordre de la monocouche atomique.

Lors de cette étude, nous avons utilisé cette méthode pour mesurer l'épaisseur de couches réalisées par recuit thermique rapide et simultanément pour les caractériser par l'intermédiaire de la détermination de leurs indices optiques.



Cependant cette méthode de caractérisation a aussi ses limites, les mesures ne sont pas directes et leur exploitation nécessite l'utilisation de modèles souvent complexes. Elle demande des surfaces d'un poli optique avec des interfaces planes. De plus si sa résolution en profondeur est très grande ( de l'ordre de l'angström), sa résolution latérale est médiocre (quelques  $\mu\text{m}^2$  à quelques  $\text{mm}^2$ ).

## II.2. Réflexion et réfraction à une interface séparant deux milieux isotropes [8 Gonon].

On considère la réflexion et la réfraction d'une onde plane entre deux milieux homogènes, isotropes, semi-infinis, notés (0) et (1), d'indices optiques  $\tilde{n}_0$  et  $\tilde{n}_1$ . L'angle de réfraction est lié aux indices optiques et à l'angle d'incidence par la loi de Snell-Descartes:

$$\tilde{n}_0 \sin \Phi_0 = \tilde{n}_1 \sin \Phi_1 \quad \text{eq. III.12}$$

Les coefficients de réflexion et de réfraction de Fresnel sont définis par:

$$r = \frac{\text{Amplitude de l'onde réfléchie}}{\text{Amplitude de l'onde incidente}} \quad \text{eq. III.13}$$

$$t = \frac{\text{Amplitude de l'onde transmise}}{\text{Amplitude de l'onde incidente}} \quad \text{eq. III.14}$$

On distingue quatre coefficients suivant que la direction de polarisation de l'onde incidente est dans le plan d'incidence (indices p) ou perpendiculaire à ce plan (indice s).

Figure III.8 :

$E^+$  désigne le champ se propageant dans la direction des z croissants, c'est-à-dire soit le champ incident soit le champ transmis, selon le milieu.  $E^-$  désigne le champ se propageant suivant la direction des z décroissants, donc le champ réfléchi.



Les coefficients  $r_p$ ,  $r_s$ , et  $t_p$ ,  $t_s$ , dépendent en particulier des indices optiques  $\tilde{n}_0$  et  $\tilde{n}_1$  de chacun des deux milieux, ceux-ci étant généralement des nombres complexes, les coefficients le sont également. Ils peuvent se mettre sous la forme:

$$r_p = \frac{\tilde{n}_0 \cos \Phi_1 - \tilde{n}_1 \cos \Phi_0}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \Phi_0} \quad \text{eq. III.15}$$

$$r_s = \frac{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \Phi_1}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \Phi_1} \quad \text{eq. III.16}$$

$$t_p = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \Phi_0}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \Phi_0} \quad \text{eq. III.17}$$

$$t_s = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \Phi_0}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \Phi_1} \quad \text{eq. III.18}$$

Ces coefficients sont généralement différents pour les champs réfléchis et transmis suivant les directions p et s; les polarisations des ondes incidentes réfléchies et réfractées sont donc différentes en amplitude et en phase et la vibration résultante est polarisée elliptiquement. L'ellipsométrie par réflexion mesure l'état de polarisation de l'onde réfléchie en déterminant le rapport  $\rho$ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \text{tg} \Psi \exp(i\Delta) \quad \text{eq. III.19}$$

- $\text{tg} \Psi$  : détermine le module du rapport des amplitudes des champs réfléchis et transmis
- $\Delta$  : détermine le déphasage entre les deux composantes, parallèle et perpendiculaire, du champ réfléchi.

On peut alors en déduire l'indice optique du milieu 1, d'après la formule suivante

$$\tilde{n}_1 = \tilde{n}_0 \sin \Phi_1 \left[ 1 + \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \text{tg}^2 \Phi_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{eq. III.20}$$

Ce modèle représente le cas idéal d'une interface abrupte avec une surface de séparation plane, ce qui est équivalent à une surface nue. En fait il est très rare d'avoir un matériau nu et il faut alors avoir recours à un modèle plus complexe.



## II.2 Réflexion et réfraction sur un modèle multicouches.

### II.2.1 Système à une couche et un substrat.

Il existe des réflexions multiples entre deux interfaces séparant les milieux (1,1) et (1,2). Le calcul donnant l'amplitude de la vibration réfléchi est classique [19]. Il fait intervenir les coefficients de réflexions  $r_{01}$  et  $r_{12}$  aux interfaces et le déphasage  $\beta$  entre deux rayons réfléchis successifs.

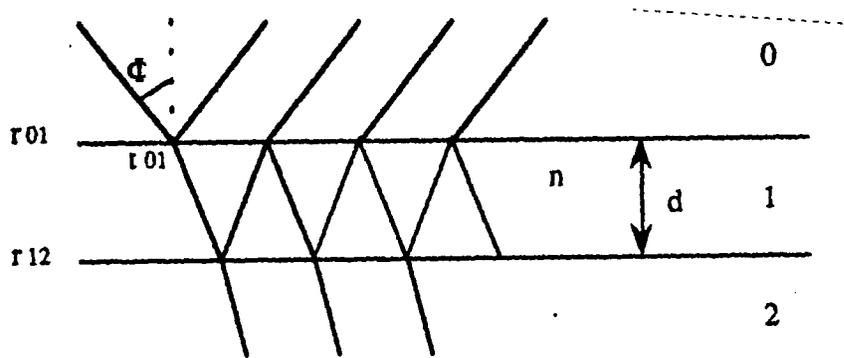


Figure III.9 : Système à une couche + un substrat

Le coefficient de réflexion du système est donné par:

$$R = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-2i\beta)} \quad \text{eq. III.21}$$

$$\text{avec } \beta = \frac{2\pi d \tilde{n}}{\lambda} \cos \phi \quad \text{eq. III.22}$$

Ce coefficient de réflexion dépend de l'état de polarisation de l'onde incidente. il suffit d'indicer s ou p chaque terme de ce coefficient pour obtenir le coefficient de réflexion correspondant à une polarisation de l'onde incidente perpendiculaire au plan incident (indice s) ou dans ce plan (indices p). on en déduit alors:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{(r_{01p} + r_{12p} \exp(-2i\beta)) (1 + r_{01s}r_{12s} \exp(-2i\beta))}{1 + r_{01p}r_{12p} \exp(-2i\beta) (r_{01s} + r_{12s} \exp(-2i\beta))} \quad \text{eq. III.23}$$

### II.2.2 système multicouches

Le modèle de base utilisé dans l'interprétation des mesures ellipsométriques est le modèle multicouches: le système à analyser est considéré comme un milieu stratifié formé d'une succession d'interfaces parfaitement planes correspondant à un empilement de m couches, d'épaisseurs  $d_j$  comprises entre le milieu ambiant 0 et le substrat (m+1)

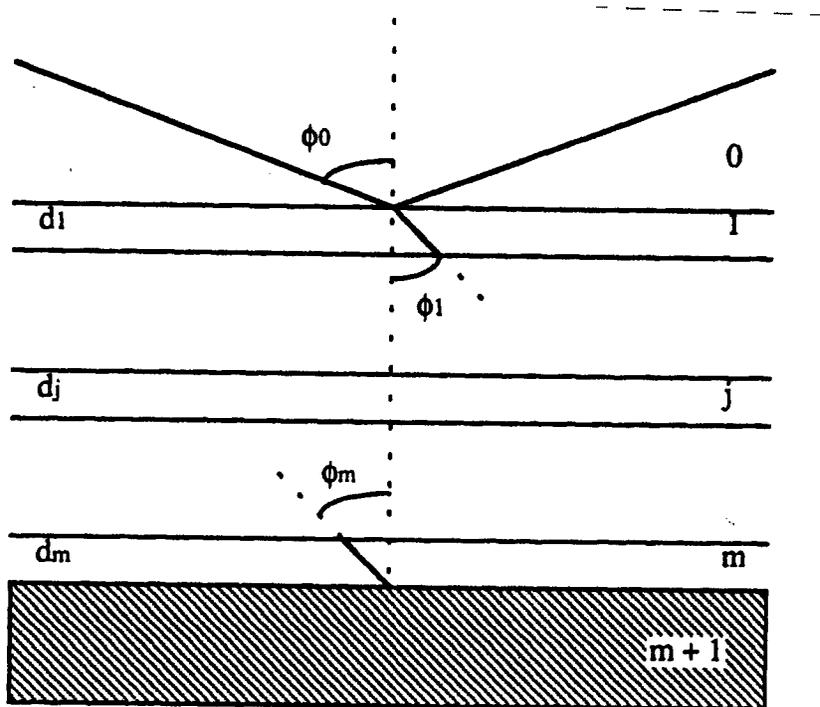


Figure III.10 : Système multicouches

Il est plus simple pour calculer le coefficient de réflexion du système, d'introduire un formalisme matricielle [20.8gonon]pour lequel chaque transmission à une interface est représentée par une matrice I et chaque propagation entre deux interfaces successifs par une matrice L.

L'action sur le système sera alors représentée par une matrice produit

$$S = I_{01}L_1I_{12}L_2.....I_{mm+1}L_m \quad \text{eq. III.24}$$

Dans le cas d'un système décrit par une couche déposée sur un substrat en présence d'une interface (figure II.7 gonon), on a:

$$S = I_{01}L_1I_{12}L_2I_{23} \quad \text{eq. III.25}$$



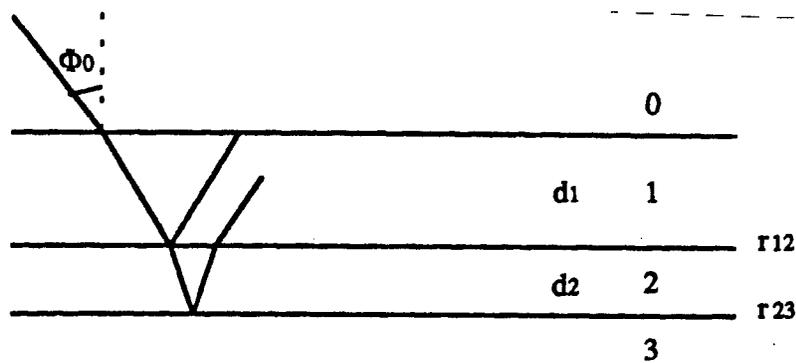


Figure III.11: système à trois couches

On trouve alors:

$$R = \frac{(r_{01} + r_{12} + \exp(-2i\beta)) + (r_{01}r_{12} \exp(-2i\beta_1))r_{23} \exp(-2i\beta_2)}{((1 + r_{01}r_{12} \exp(-2i\beta_1)) + (r_{12} + r_{01} \exp(-2i\beta_1))r_{23} \exp(-2i\beta_2))} \quad \text{eq. III.26}$$

à partir duquel on tire  $\rho$ , donc  $\psi$  et  $\Delta$ .

### II.3. Techniques expérimentales

La mesure des paramètres ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  a été effectuée avec un ellipsomètre de type analyseur tournant mis au point au département de physicochimie des matériaux, à l'Ecole Centrale de Lyon. Le schéma général du dispositif est représenté par la figure III.12.

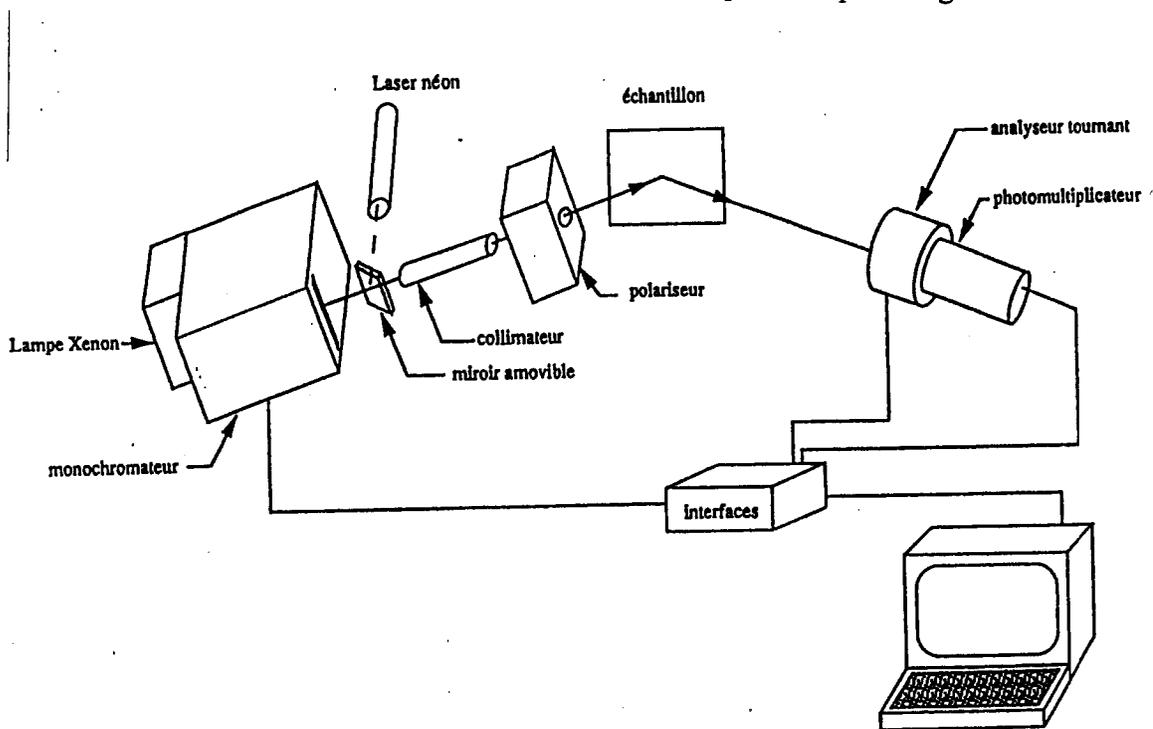


Figure III.12 :Schéma de l'ellipsomètre

La lumière quasi-monochromatique issue de la source (lampe à Xénon) est polarisée rectilignement à l'aide d'un polariseur. Par réflexion sur le système à étudier, sa polarisation est transformée en polarisation elliptique analysée par un second polariseur (analyseur) tournant. Un codeur optique permet de connaître à chaque instant la position angulaire de l'analyseur. Le flux lumineux, modulé par la rotation de l'analyseur est détecté par un photomultiplicateur. L'information relative au système étudié est contenue dans la dépendance temporelle de ce flux. Ce type d'ellipsomètre est bien adapté à des études spectroscopiques puisque la réponse de tous ses éléments est indépendante de la longueur d'onde.

Un miroir escamotable, placé à la sortie du monochromateur permet d'utiliser un laser He-Ne comme source de lumière, ceci afin de faciliter l'alignement de l'échantillon. On procède avant chaque mesure à un calibrage permettant de déterminer expérimentalement l'angle entre le plan d'incidence de l'échantillon et le plan de référence de l'ellipsomètre (les deux bras de l'ellipsomètre). L'ensemble est commandé par un microordinateur (IBM PC) qui permet également d'effectuer l'acquisition et le traitement du signal.

Dans la configuration des ellipsomètres à analyseur tournant, le signal détecté par le photomultiplicateur a une dépendance sinusoïdale en fonction de la position angulaire de l'analyseur:

$$I = I_0 + I_1 \cos(2A) + I_2 \sin(2A) \quad \text{eq.III.27}$$

$$\text{Ou encore } I = I_0 (1 + \alpha \cos(2A) + \beta \sin(2A)) \quad \text{avec } \alpha = I_1/I_0 \text{ et } \beta = I_2/I_0 \quad \text{eq.III.28}$$

Les paramètres  $\psi$  et  $\Delta$  peuvent être calculés directement en fonction des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  et de l'angle polariseur  $P$ :

$$\text{tg}^2 \Psi = \sqrt{\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)} \text{tg} P \quad \text{et} \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \Psi \quad \text{eq.III.29}$$

Dans les conditions optimales d'utilisation, la précision peut être estimée à  $0,05^\circ$  sur  $\psi$  et  $0,1^\circ$  sur  $\Delta$ . Notons enfin que la modulation mécanique permet d'avoir un temps d'acquisition d'une donnée de l'ordre de la seconde.

## II.4. Méthodes d'interprétation des résultats

### II.4.1. Constantes optiques:



Les propriétés optiques d'un matériau sont caractérisées par des constantes complexes qui dépendent de la fréquence: la fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}$  et l'indice optique  $\tilde{n}$ . Elles permettent de caractériser la réponse du milieu (supposée ici linéaire) à une excitation électromagnétique. Ces grandeurs dépendent fortement de la structure atomique du matériau.

La constante diélectrique est fortement liée à la polarisation sous l'action d'un champ magnétique incident et s'exprime en fonction de la polarisabilité atomique (ou moléculaire)  $\alpha$ . Elle dépend également de l'arrangement des atomes dans le milieu. Pour un milieu linéaire, homogène et isotrope, dans un modèle simplifié, la relation Lorentz-Lorentz permet de relier fonction diélectrique et polarisabilité:

$$\frac{\tilde{\epsilon} - 1}{\tilde{\epsilon} + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $n$  le nombre d'atomes (ou molécules) dans le milieu.

L'indice optique  $\tilde{n}$ , est relié à la constante diélectrique  $\tilde{\epsilon}$  par:

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}$$

il permet plus directement de décrire le comportement d'une onde électromagnétique dans le milieu. En effet, pour une onde plane homogène se propageant dans la direction  $z$ , le champ électrique s'écrit:

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}_0 \exp i(\omega t - qz)$$

où  $\omega$  est la pulsation de l'onde et  $q$  le module du vecteur d'onde avec:

$$q^2 = \frac{\omega^2 \tilde{\epsilon}}{c^2}$$

$\tilde{\epsilon}$  dépendant de la fréquence,  $q$  en dépend également traduisant ainsi le phénomène de dispersion.

En posant:

$$\tilde{n} = n - ik$$

on alors



$$\overset{\rho}{E}(z,t) = \overset{\rho}{E}_0 \exp\left(-\frac{\omega k}{c} z\right) \exp i\omega\left(t - \frac{n}{c} z\right)$$

la constante  $k$  traduit l'absorption de l'onde dans le milieu: c'est l'indice d'extinction, tandis que  $n$  permet d'obtenir la vitesse de propagation de la phase: c'est l'indice de réfraction.

Le densité  $\rho$  de l'oxyde peut être reliée à l'indice de réfraction par la relation suivante:

$$\rho = K \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

où  $K$  est une constante dépendant de longueur d'onde, déterminée à partir des valeurs mesurées de  $n$  et  $\rho$ . Pour  $\lambda = 546.1$  nm (1.462 et 2.212 respectivement[]) d'une couche de silice réalisée à 1000°C sous oxygène sec. On obtient  $K = 8.0461$ .

#### II.4.2. Modélisation des indices optiques

Nous avons supposé un milieu homogène pour lequel il existe des indices de référence. Dans la réalité, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée et nous devons utiliser des modèles pour exprimer l'écart entre la réalité et la référence (par exemple: un défaut de cristallinité ou une variation de densité). Parmi les modélisations des indices optiques les plus utilisées et nécessitant le minimum de paramètres est le modèle du milieu effectif.

Ce modèle correspond au cas de mélanges physiques de composants ayant leur identité chimique propre. Dans le cas d'un mélange de deux composants, il revient à modéliser les indices de la couche hétérogène à partir des indices connus des deux constituants  $A$  et  $B$ , la seule inconnue est alors la proportion  $f$  entre ces deux corps dans le mélange. Le paramètre  $f$ , comme l'épaisseur de la couche, ne dépend pas de la longueur d'onde.

L'interprétation des mesures ellipsométriques est un point souvent très délicat. En effet, mis à part les cas simples que l'on rencontre rarement dans la pratique, où le système à étudier est un matériau nu (mesures in-situ) ou noble (Au), pour lequel la mesure des paramètres ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  permet d'obtenir les indices optiques  $n$  et  $k$  du matériau, il est difficile d'obtenir directement des résultats quantitatifs (indice, épaisseur) à partir de mesures expérimentales qui ne donnent pas une description physique explicite du système. Il faut donc faire appel à des modèles multicouches où interviennent les paramètres physiques du système à étudier. Comme par exemple le modèle que nous avons utilisé, est le modèle de Bruggmann. (modèle du milieu effectif). Ce modèle correspond au cas de mélanges physiques de composants ayant leur identité chimique propre. Dans le cas d'un mélange de



deux composants, il revient à modéliser les indices de la couche hétérogène à partir des indices connus des deux constituants A et B, la seule inconnue est alors la proportion  $f$  entre ces deux corps dans le mélange. Le paramètre  $f$ , comme l'épaisseur de la couche, ne dépend pas de la longueur d'onde.

La théorie du milieu effectif la plus utilisée est celle connue sous le nom de théorie de Bruggeman [21]. Elle est la mieux adaptée pour représenter la fonction diélectrique d'une structure formée à partir d'un mélange aléatoire de plusieurs composés. Elle ne privilège aucun des constituants du mélange. Nous avons supposé ce dernier isotrope à l'échelle macroscopique. Dans ces conditions et pour un mélange de deux constituants, la fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}_m$  du mélange est donnée par l'expression

$$f_a \frac{\tilde{\epsilon}_a - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_a + 2\tilde{\epsilon}_m} + f_b \frac{\tilde{\epsilon}_b - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_b + 2\tilde{\epsilon}_m} = 0$$

où  $\tilde{\epsilon}_a$  et  $\tilde{\epsilon}_b$  sont les fonctions diélectriques des composés A et B et  $f_a$  et  $f_b$  les proportions respectives de A et B, avec  $f_a + f_b = 1$ . L'indice se déduit de la fonction diélectrique par la relation  $\tilde{n}_m^2 = \tilde{\epsilon}_m$

Si le mélange n'est pas isotrope, on peut introduire un facteur de microstructure qui tient compte de la configuration géométrique des inhomogénéités. Cette correction est généralement du second ordre et peut être négligée.

### III. Adsorption Physique

Quelle que soit la nature des forces auxquelles il est soumis, un atome situé en surface d'un solide se distingue d'un atome situé à l'intérieur du fait que la résultante des forces qui lui sont appliquées est différente de zéro. Tout processus susceptible de faire décroître l'énergie libre superficielle, et donc la tension superficielle du solide, se produira spontanément, si

$$d\gamma_{sv} / d \ln P \quad \text{eq.III.30}$$

est négatif,  $\frac{n^\delta}{A}$  sera nécessairement positif. L'adsorption d'un gaz par un solide est donc un processus spontané qui tend à minimiser la tension superficielle du solide.

Suivant la grandeur des énergies mises en jeu, le phénomène d'adsorption présentera des caractéristiques qui permettront de le classer soit dans la catégorie de l'adsorption physique, soit dans celle de l'adsorption chimique.



L'adsorption physique constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelques calories par mole : il consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Par contraste, l'adsorption chimique met en jeu des énergies en général supérieures à 10 kilocalories par mole : elle se traduit par la formation de liens chimiques entre les atomes superficiels et les atomes ou molécules adsorbés et elle est, en général, favorisée par un accroissement de température. L'adsorption physique n'est pas spécifique en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface : l'adsorption chimique est spécifique puisqu'elle dépend de la nature des liens chimiques que les atomes en présence peuvent contracter. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnit, au maximum de recouvrement, d'une couche monomoléculaire d'adsorbat. L'adsorption physique est multimoléculaire par nature puisqu'une seconde puis une troisième, etc., couche adsorbée peuvent recouvrir la première.

L'adsorption physique sera traitée en premier lieu, non parce que les phénomènes qui lui donnent naissance sont plus simples mais parce que les principales méthodes de mesure de la surface spécifique sont fondées sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption physique, c'est-à-dire du volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre, le solide étant maintenu à température constante. L'adsorption chimique lui est réservé le nom de *chimisorption*.

Afin de faire ressortir les deux types d'adsorption, la figure III.13 reproduit des mesures se rapportant à l'adsorption de l'eau par une poudre de verre dans le domaine de température compris entre 20 et 400°C. Les résultats sont décrits par des isobares, c'est-à-dire par des fonctions représentant les quantités d'eau adsorbées sous des pressions choisies dans un domaine déterminé de température. On observe deux régions, la première comprise entre 20 et 150°C où se produit l'adsorption physique d'H<sub>2</sub>O, la seconde, au-dessus de 150°C où se déroule le processus de chimisorption.



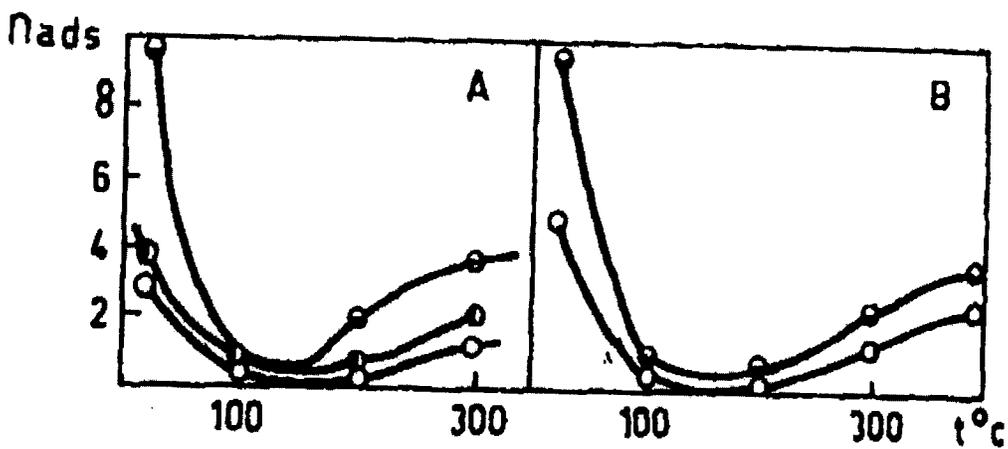


Figure III.13 : Isobares d'adsorption de l'eau par des poudres de verre développant respectivement (A)  $0,27 \text{ m}^2$  par gramme et (B)  $0,17 \text{ m}^2$  par gramme. Les quantités adsorbées sont exprimées en  $10^{-3}$  mole par 100 g. Les poudres étaient prétraitées sous vide à la température où l'adsorption était mesurée. O : pression =  $0,7 \text{ mmHg}$  ; ● :  $4,4 \text{ mmHg}$  ; ▲ :  $9,5 \text{ mmHg}$

[22] Extrait de Jelli, fig. 6

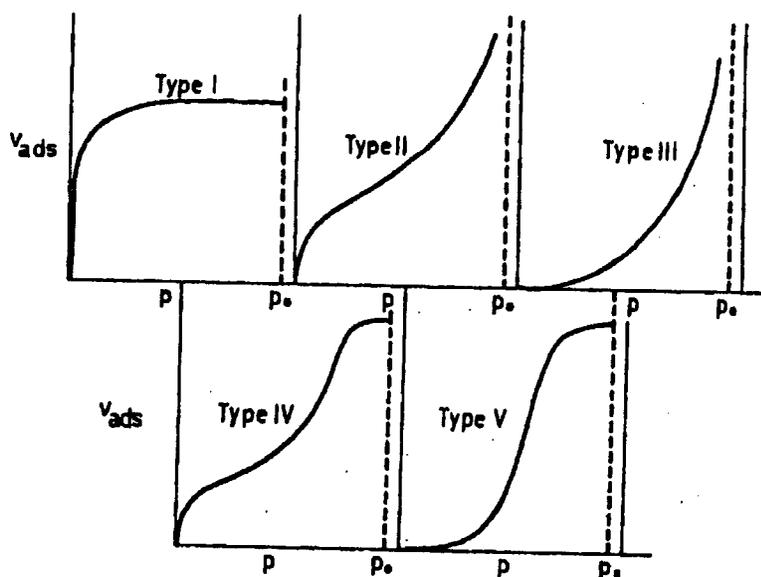


Figure. III.14 : Cinq types d'isothermes d'adsorption [23]

Extrait de Brunauer, fig. 68, p.150

Brunauer, auquel on doit le premier traité complet traitant de l'adsorption physique, classe les isothermes d'adsorption en 5 catégories, illustrées à la figure V.14 et la théorie unifiée qui a tenté de les expliquer est due à sa perspicacité conjuguée à celle d'Emmett et de



Teller. C'est sous l'abréviation désormais classique de B.E.T. qu'elle est le plus souvent citée.[24article]

### III.1 L'adsorption en couches multimoléculaires en l'absence de condensation capillaire (théorie B.E.T.)

Représentons par  $s_0, s_1, s_2 \dots s_i$ , les fractions de la surface couverte par 0, 1, 2 ...  $i$  couches de molécules adsorbées et admettons qu'à tout moment et quelle que soit la région envisagée de l'isotherme, il s'établisse un équilibre entre la couche d'ordre  $(i-1)$  et la couche d'ordre  $i$ . Ceci revient à affirmer que les molécules qui s'évaporent de la couche  $i$  viennent se condenser sur la couche  $(i-1)$ , (fig. III.15).

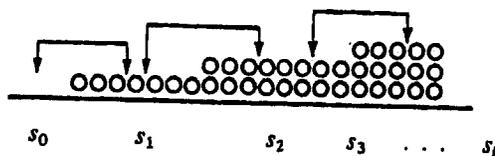


Fig. III.15

La vitesse de condensation est directement proportionnelle à la pression c'est-à-dire au nombre de collisions et à la surface impliquée dans le phénomène. La vitesse d'évaporation est directement proportionnelle à la surface évaporante et à un facteur de température analogue au facteur bien connu d'Arrhenius. Cette hypothèse de l'équilibre entre couches successives se traduit mathématiquement par :

$$a_{i-1} - Ps_{i-1} = b_i s_i \exp \left[ -\frac{E_i}{RT} \right] \quad \text{eq. III.31}$$

où  $P$  représente la pression,  $E_i$  l'énergie requise par l'évaporation d'une mole de la couche tandis que  $a_{i-1}$  et  $b_i$  sont des coefficients de proportionnalité. En écrivant successivement l'équation (V.30) pour les diverses fractions, on obtient :

$$\left. \begin{aligned} a_0 Ps_0 &= b_1 s_1 \exp \left[ \frac{E_1}{RT} \right] \\ a_1 Ps_1 &= b_2 s_2 \exp \left[ \frac{E_2}{RT} \right] \\ a_{i-1} Ps_{i-1} &= b_i s_i \exp \left[ \frac{E_i}{RT} \right] \end{aligned} \right\} \quad \text{eq. III.32}$$

La première couche adsorbée est fondamentalement différente des autres : elle subit l'effet de la surface tandis que pour les molécules appartenant aux couches d'ordre 2 ...  $i$ , cet



effet est à tel point tamponné par la première couche qu'il devient négligeable. Cette façon d'envisager le problème simplifie considérablement les équations (V.31) puisque l'on pourra poser que

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L, \quad \text{eq. III.33}$$

énergie de liquéfaction et que le rapport des coefficients de proportionnalité pour les couches d'ordre supérieur à 1 est constant :

$$\frac{b_2}{a_1} = \frac{b_3}{a_2} = \dots = \frac{b_i}{a_{i-1}} = g \quad \text{eq.III.34}$$

Les couches adsorbées d'ordre supérieur à un, deviennent donc identiques à un liquide. On peut se demander alors comment sur une surface plane la couche supérieure peut demeurer en équilibre avec la vapeur sous une pression  $P$  inférieure à la pression de saturation. On ne voit pas quelle action pourrait jouer, si ce n'est, mais atténuée de plus en plus à mesure que l'on s'éloigne, celle exercée par la surface du solide. L'équilibre résulte de deux phénomènes antagonistes, évaporation et condensation : chacune des couches est en équilibre statistiques avec celle sur laquelle elle repose, c'est-à-dire finalement avec la couche d'ordre 1. En conséquence de ces hypothèses, les équations (III.32) s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} s_1 &= \frac{a_0}{b_0} P s_0 \exp \left[ + \frac{E_i}{RT} \right] \\ s_2 &= \frac{1}{g} P s_1 \exp \left[ + \frac{E_L}{RT} \right] \\ s_i &= \frac{1}{g} P s_{i-1} \exp \left[ + \frac{E_L}{RT} \right] \end{aligned} \right\} \quad \text{eq.III.35}$$

En posant :

$$y = \frac{a_0}{b_1} P \exp \left[ \frac{E_1}{RT} \right]$$

et

$$x = \frac{P}{g} \exp \left[ \frac{E_L}{RT} \right]$$

on peut, à l'aide des équations (V.31), exprimer  $s_i$  en fonction de  $s_0$  :

$$s_1 = y s_0$$

$$s_2 = x s_1 = x y s_0$$

eq.III.36



$$\left. \begin{array}{l} s_3 = x^2 s_1 = x^2 y s_0 \\ \vdots \\ s_i = x^{i-1} s_1 = x^{i-1} y s_0 \end{array} \right\}$$

Définissons par une constante  $c$  le rapport :

---


$$\frac{y}{x} = c = \frac{a_0}{b_1} g \exp\left[\frac{E_1 - E_L}{RT}\right]$$

Il vient, de façon générale :

$$S_i = c x^i s_0$$

Par ailleurs, la surface totale de l'adsorbat est égale à la somme des surfaces partielles couvertes par 0, 1 ... 2 ...  $i$  couches. Donc,

$$A = \sum_{i=0}^i s_i = s_0 + c x s_0 + c x^2 s_0 \dots + c x^i s_0 \quad \text{eq.III.37}$$

Ou encore, en mettant  $s_0$  en évidence

$$A = s_0 \left(1 + c \sum_{i=1}^i x^i\right) \quad \text{eq.III.38}$$

De même, le volume absorbé peut se définir en fonction du volume  $v_0$  de gaz nécessaire pour couvrir d'une couche monomoléculaire 1 cm<sup>2</sup> de la surface de l'adsorbant. Le volume de gaz nécessaire pour former la couche  $i$  est alors  $i v s_i$  et  $V$ , le volume totale adsorbé devient :

$$V = v_0 \sum_{i=0}^i i s_i \quad \text{eq.III.39}$$

Ou, en tenant compte de l'expression générale de  $s_i$

$$V = v_0 s_0 c \sum_{i=1}^i i x^i \quad \text{eq.III.40}$$

De même, en définissant  $v_m$  comme le volume de gaz nécessaire pour couvrir d'une couche monomoléculaire la *totalité* de la surface de l'adsorbant, il vient

$$v_m = A v_0 = v_0 s_0 \left(1 + c \sum_{i=1}^i x^i\right) \quad \text{eq.III.41}$$

De eq.III.40 et eq.III.41 on dérive le rapport  $V/v_m$



$$\frac{V}{v_m} = \frac{c \sum_{i=1}^i ix^i}{1 + c \sum_{i=1}^i x^i} \quad \text{eq.III.42}$$

Remarquons que  $\sum_{i=1}^i x^i$  représente la somme des termes d'une progression géométrique de raison  $x$ ,  $i$  étant théoriquement compris entre 1 et l'infini. L'algèbre nous apprend qu'une telle somme vaut simplement  $x/1-x$  pour  $x < 1$ . Cette condition sera prouvée ultérieurement. Il serait commode d'obtenir une relation parallèle pour la somme  $\sum_{i=1}^i ix^i$  figurant au numérateur de l'expression (V.41). On y arrive aisément en considérant que :

$$\frac{dx^i}{dx} = ix^{i-1}$$

ou que

$$x \frac{dx^i}{dx} = ix^i$$

En conséquence,

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = x \sum_{i=1}^{\infty} \frac{dx^i}{dx} = x \frac{d \sum_{i=1}^{\infty} x^i}{dx} = \frac{x}{(1-x)^2}$$

De cet ensemble de considérations mathématiques, la relation eq.III.42 se simplifie grandement et devient :

$$\frac{V}{v_m} = \frac{cx(1-x)^{-2}}{1 + cx(1-x)^{-1}} = \frac{cx}{(1-x)(cx + 1 - x)} \quad \text{eq.III.43}$$

On établit de la sorte une relation remarquablement simple entre le volume adsorbé (grandeur expérimentale) et le volume nécessaire pour garnir d'une couche monomoléculaire la totalité de la surface de l'adsorbant  $v_m$ . Pour rendre l'équation eq.III.43 utilisable il faut découvrir la signification physique de la variable  $x = \frac{P}{g} \exp \left[ \frac{E_L}{RT} \right]$ . Supposons que la pression  $P$  tende vers son maximum  $P_0$ , tension de vapeur de gaz liquéfié à la température de l'isotherme. Dès que cette pression est atteinte, le volume adsorbé tend vers l'infini puisque le gaz se liquéfie et forme une infinité de couches sur la surface de l'adsorbant. Pour que, dans l'expression (V.42),  $V$  tende vers l'infini, il suffit que  $x \rightarrow 1$ , puisque  $v_m$  et  $c$  sont des quantités finies différentes de zéro. Donc pour  $P \rightarrow P_0$ :

$$x = \frac{P_0}{g} \exp \left[ \frac{E_L}{RT} \right] \quad 1.$$

Grâce à cette condition limite, on trouve directement en appliquant l'équation de définition de  $x$  :

$$x = \frac{P}{P_0}$$

La variable  $x$  a donc un sens physique très simple : elle désigne la pression relative ou le rapport de la pression d'équilibre pour laquelle le volume  $V$  de vapeur est adsorbé à la tension de vapeur du gaz liquéfié à la température considérée. L'équation eq.III.43 peut encore se transformer sous la forme équivalente :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} x \quad \text{eq.III.44}$$

Il convient de remarquer immédiatement que la droite obtenue en portant le premier membre de (III.44) en fonction de  $x$  possède une ordonnée à l'origine valant  $\frac{1}{v_m c}$  est une pente égale à  $\frac{c-1}{v_m c}$ . La somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine vaut  $1/v_m$ . Cette remarque est à l'origine de la méthode B.E.T. de la mesure de la surface spécifique.

Dans le développement qui précède, le nombre de couches recouvrant une fraction quelconque de la surface de l'adsorbant est supposé infini. Il est bien évident qu'il s'agit là d'un cas limite qui ne pourrait se rencontrer que dans un solide non poreux dont les particules seraient suffisamment espacées pour que l'empilement d'un grand nombre de couches d'adsorbat soit géométriquement réalisable. Pour rendre compte d'une situation bien réelle, il est nécessaire d'arrêter les sommations figurant au numérateur et au dénominateur de eq.III.42 à un nombre fini de couches adsorbées. Soit  $n$  ce nombre : L'équation eq.III.42 devient :

$$\frac{V}{v_m} = \frac{c \sum_{i=1}^{i=n} i x^i}{1 + c \sum_{i=1}^{i=n} x^i} \quad \text{eq.III.45}$$

où :

$$\sum_{i=1}^{i=n} i x^i = x \frac{d \sum_{i=1}^{i=n} x^i}{dx}$$



Or, pour  $x < 1$ , il est connu que :

$$\sum_{i=1}^{i=n} x^i = x \frac{1-x^n}{1-x}$$

On démontre alors aisément que :

$$\frac{V}{v_m} = \frac{cx}{1-x} \frac{1-(n+1)x^n + nx^{n+1}}{1+(c-1)x - cx^{n+1}} \quad \text{eq.III.46}$$

Utilisant le même raisonnement que précédemment, il vient que  $V$  tend vers l'infini pour  $x \rightarrow 1$ , ce qui entraîne à nouveau  $x = P/P_0$ . Pour  $x < 0,35$ , eq.III.46 se confond numériquement avec eq.V.42 si  $n > 4$ . Dans ces conditions, il est donc encore possible d'utiliser la même méthode graphique pour déterminer  $v_m$ . La figure III.16 reproduit un isotherme d'adsorption d'azote, mesuré à  $-196^\circ\text{C}$  pour une kaolinite, solide non poreux pour lequel l'approximation des faces planes est pratiquement réalisée. Elle illustre à la fois l'applicabilité de la relation eq.III.46 et la validité de l'expression limite eq.III.43 pour  $x < 0,35$ .

Dans le cas où la surface se recouvre au maximum d'une couche monomoléculaire ( $n = 1$ ), (V.45) se ramène à :

$$\frac{V}{v_m} = \frac{cx}{1+cx} \quad \text{eq.III.47}$$

Cette relation représente l'isotherme de Langmuir, c'est-à-dire l'isotherme du type I illustré à la figure V.16. En fait la dérivation de cet isotherme sur la base de considérations cinétiques avait conduit Langmuir à proposer une équation fondamentale qui est à l'origine du raisonnement de Brunauer, Emmett et Teller.

La probabilité d'évaporation d'une molécule est considérée comme dépendant uniquement des forces exercées par la surface et donc comme indépendante de la présence éventuelle d'autres molécules au voisinage. La probabilité d'évaporation est donc fonction du degré de recouvrement  $\theta$  de la surface, soit  $s_1/A$ , d'après nos notations antérieures.



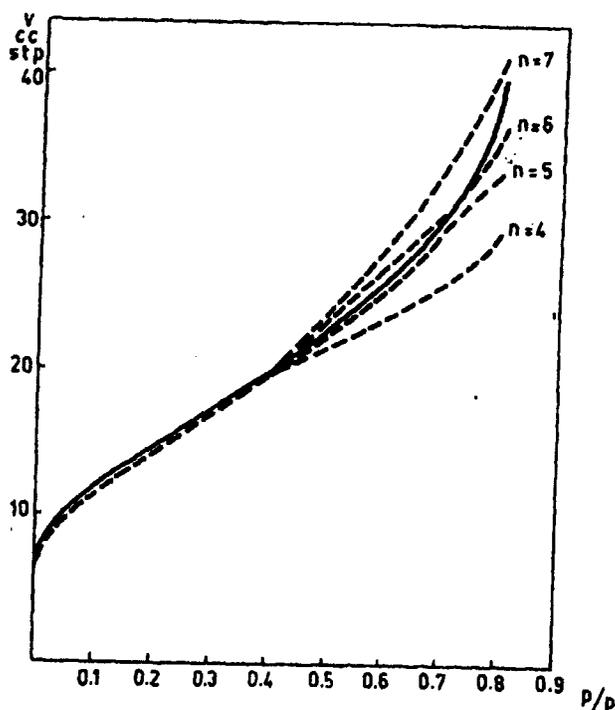


Figure III.16 : Adsorption de l'azote par une kaolinite.

———— Isotherme expérimental à  $-196^{\circ}\text{C}$

----- Isothermes calculés pour différentes valeurs de  $n$

TPN, température et pression normales = STP, Standard pressure and temperature.

Extrait de Fripat et Gastuche

La seconde hypothèse de Langmuir est que seule une molécule venant de la phase gazeuse qui heurte la surface nue  $s_0$  a une probabilité de s'y fixer. Si elle rencontre une fraction déjà couverte de la surface, elle rebondit élastiquement vers la phase gazeuse. Ceci revient à supposer que les actions de la surface ne se prolongent pas au-delà de la première couche. La vitesse de condensation est donc proportionnelle à  $(1 - \theta)$  et à la pression  $P$ . A l'équilibre la vitesse de condensation est égale à la vitesse d'évaporation et donc :

$$a\theta = b(1-\theta)P \quad \text{eq.III.48}$$

D'où il vient :

$$\theta = \frac{bP}{a + bP} \quad \text{eq.III.49}$$

Si  $n = 1$ , il est bien évident que  $\theta = \frac{V}{v_m}$  et donc eq.III.50 se ramène à eq.III.47, si

$$\frac{b}{a} = \frac{c}{P_0}$$

En considérant attentivement la figure III.14, on observe que les isothermes I, II et IV présentent la caractéristique commune d'être convexes par rapport à l'axe des abscisses aux faibles pressions relatives tandis que les isothermes III et V sont concaves par rapport au même axe.

D'un point de vue analytique, l'isotherme sera convexe ou concave par rapport à l'axe des abscisses suivant que  $(dV/dx)_{x \rightarrow 0} > 1$  ou que  $(dV/dx)_{x \rightarrow 0} < 1$ .

En admettant que la relation (V.43) est valable quel que soit  $n$  pour  $x \rightarrow 0$ , il vient que :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{d(V/v_m)}{dx} \right) = c \quad \text{eq.III.50}$$

Rappelons que :

$$c = \frac{a_0}{b_1} \frac{b_i}{a_{i-1}} \exp \left( \frac{E_1 - E_L}{RT} \right)$$

La constante  $c$  est donc proportionnelle à  $\exp(E_1 - E_L)/RT$  et, d'après ce qui précède, on peut supposer que la constante de proportionnalité, soit  $\frac{a_0 b_i}{b_1 a_{i-1}}$ , n'est pas très différente de l'unité. En admettant qu'elle soit égale à l'unité, on peut conclure que l'isotherme est convexe par rapport à l'axe des abscisses lorsque  $E_1 - E_L > 0$ , tandis qu'il est concave par rapport à cette référence lorsque  $E_1 - E_L < 0$ . En conséquence, une inspection de l'isotherme dans les régions des faibles pressions donne une indication de la grandeur relative de l'énergie d'adsorption de la première couche. Si elle est plus élevée que l'énergie de liquéfaction, c'est-à-dire si les actions agissant sur une molécule considérée et émanant de la surface sont plus énergétiques que les actions exercées par les autres molécules adsorbées, l'isotherme est convexe par rapport à l'axe des abscisses. Dans le cas opposé, il est concave.

Afin d'expliquer les allures différentes des isothermes des catégories II et III d'une part, et des catégories IV et V (fig. V.14) dans les régions des pressions relatives élevées, il faut faire appel au processus de condensation capillaire, négligé jusqu'à présent.

### III. 2 Condensation capillaire



L'équation (III.46) rend compte des isothermes I, II et III de la figure V.14 dans la totalité du domaine  $0 < \frac{P}{P_0} < 1$  et des isothermes IV et V dans le domaine des pressions relatives suggère que les pores et capillaires du solide se remplissent complètement à une pression plus faible que la tension de vapeur du gaz liquéfié à la température considérée. Kelvin avait montré, par des arguments thermodynamiques, que si un liquide remplit partiellement un tube capillaire de rayon  $r$ , la pression de vapeur  $P$  au-dessus du ménisque est inférieure à  $P_0$ , la tension de vapeur du liquide libre, pourvu que l'angle de contact  $\alpha$  entre le liquide et la paroi du capillaire soit inférieur à  $90^\circ$ . Dans le cadre du formalisme adopté précédemment, il est aisé de dériver la relation de Kelvin sur la base des considérations suivantes. Imaginons un capillaire cylindrique de rayon  $r$  plongé dans une nappe de liquide (fig. III.17). Par ascension capillaire le liquide s'élève dans le cylindre d'une hauteur  $h$  comptée à partir de la surface du liquide libre. La force ascensionnelle projetée sur l'axe du cylindre est égale au produit du périmètre ( $2\pi r$ ) par la projection  $\gamma \cos \alpha$ .

Le travail fourni au système par l'ascension capillaire est donc de

$$- \int_0^h 2\pi r \gamma \cos \alpha \, dh = -2\pi r \gamma \cos \alpha h$$

Mais  $h$  est égal au volume du liquide contenu dans le capillaire divisé par la base ( $\pi r^2$ ). Le volume de liquide est égal au produit du volume molaire  $\bar{V}$  par le nombre de moles  $n$ .

L'expression du travail est donc de :

$$n \frac{-2\gamma \bar{V} \cos \alpha}{r} = n(\mu_l - \mu_0) \quad \text{eq.III.51}$$

puisqu'elle est égale à la variation du potentiel chimique du liquide par rapport à celui du liquide pur,  $\mu_0$ . Par ailleurs à l'équilibre, le potentiel chimique du liquide dans le capillaire doit être égal au potentiel chimique de la vapeur:

$$\mu_l - \mu_0 = \mu_v - \mu_0 = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad \text{eq.III.52}$$

En rapprochant eq.III.51 et eq.III.52, on obtient l'équation de Kelvin

$$\frac{P}{P_0} = \exp \left[ -\frac{2\gamma \bar{V} \cos \alpha}{rRT} \right] \quad \text{eq.III.53}$$

d'où il vient que si  $\alpha < 90^\circ$ ,  $0 < \cos \alpha < 1$  et  $P/P_0 < 1$ .



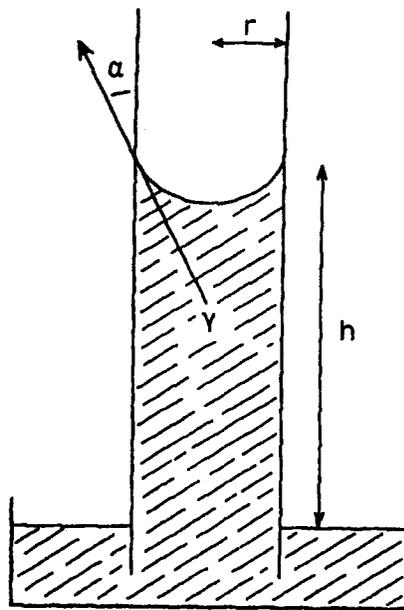


Figure V.17 : Ascension capillaire : méthode de calcul de l'équation de Kelvin (eq.III.53)

Remarquons immédiatement que l'angle de contact  $\alpha$  n'est pas nécessairement le même lors des processus d'adsorption et de désorption. Zsigmondy a suggéré de distinguer deux angles de contact suivant que le ménisque « avance » dans le pore (processus d'adsorption). Si l'adsorption a été menée jusqu'à  $P/P_0 = 1$  avant que la désorption ne soit effectuée, il est logique d'admettre que l'angle de contact formé avec la paroi par le ménisque qui recule est nul puisque la surface est considérée comme « mouillée » par l'adsorbant condensé. Dans ces conditions,  $P/P_0$  prend au cours de la désorption une valeur différente que lors du remplissage du capillaire :

$$\left(\frac{P}{P_0}\right)_{\text{désorp}} = \exp\left[-\frac{2\gamma\bar{V}}{rRT}\right] \quad \text{eq.III.54}$$

Il résulte de (III.53) et de (III.52) que dans un pore de rayon déterminé, l'adsorbant liquéfié sera en équilibre avec la vapeur à une pression  $P$  plus élevée au cours de l'adsorption que pendant la désorption :

$$\frac{P_{\text{ads}}}{P_{\text{désorp}}} = \exp\left[\frac{2\gamma\bar{V}(1-\cos\alpha)}{rRT}\right] \quad \text{eq.V.55}$$

$$P_{\text{ads}} > P_{\text{désorp}} \quad \text{pour} \quad 1 - \cos\alpha > 0 \quad \text{ou} \quad \cos\alpha < 1$$

La conséquence expérimentale de (III.21) se marque par l'existence fréquente d'une boucle d'hystérèse, illustrée par quelques exemples à la figure III.6. Il sera montré



Les isothermes d'adsorption observés pour des zéolites (tamis moléculaires) où les pores ont un diamètre très uniforme, sont tels que l'équation de Kelvin paraît se vérifier car, comme le montrent les exemples de la figure III.7, les volumes adsorbés croissent extrêmement vite dans le domaine des faibles pressions relatives. On peut cependant s'interroger sur la validité de l'équation de Kelvin, appliquée à des pores d'un diamètre inférieur à une dizaine d'Å et notamment sur le sens physique qu'il faudrait accorder à un « ménisque » ne comportant que quelques molécules ! En tout état de cause, l'existence de la condensation capillaire rend nécessaire la révision des équations de la théorie B.E.T. telles qu'elles ont été développées au paragraphe précédent.

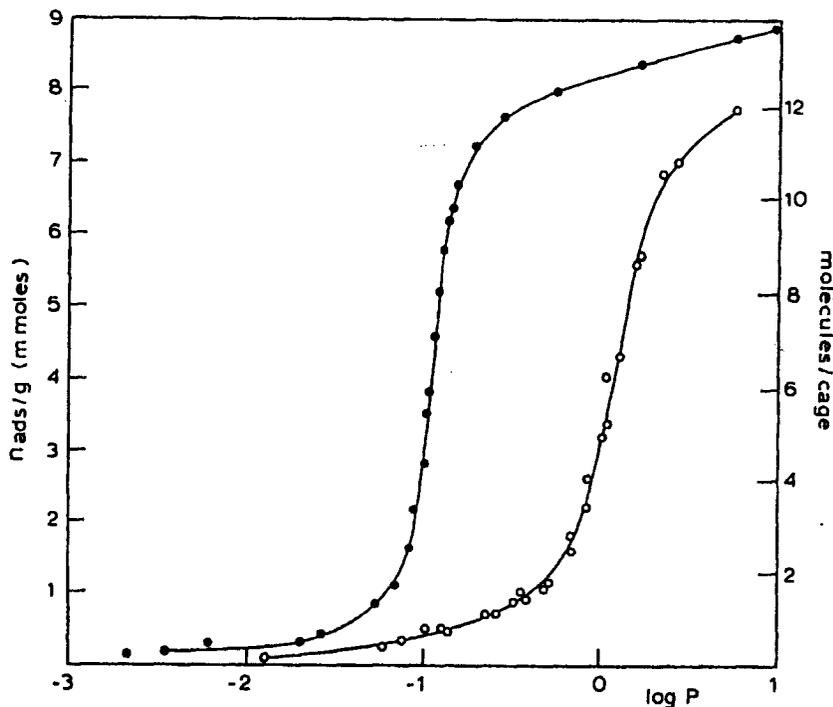


Figure III.19 Isothermes d'adsorption de l'argon par une zéolite décationnée ;

• : 78°K ; O : 90,3°K. La pression  $P$  est donnée en torr et la quantité adsorbée est exprimée en  $10^3$  moles par gramme (mmoles) ou en molécules par cage zéolitique.

Lorsque l'adsorption progressive de couches d'ordre croissant provoque le remplissage d'un capillaire, la dernière couche qui remplit l'âme creuse au centre du capillaire est soumise à l'action de deux couches qui lui font face. La chaleur d'évaporation de cette dernière couche doit en conséquence être supérieure à la chaleur d'évaporation du liquide libre. Dans la séquence des équations (III.31), la dernière équation devient, en représentant par  $(E_L + Q)$  la chaleur d'évaporation réelle :

$$a_i + P s_{i-1} = b_i s_i \exp \left[ -\frac{E_L + Q}{RT} \right]$$

En se fondant sur des principes identiques à ceux qui ont été appliqués pour obtenir la relation (III.46), Brunauer a déduit plusieurs expressions qui fournissent  $V/v_m$  en fonction de  $x$  pour des valeurs paires ou impaires de nombre  $n$  de couches de molécules adsorbées à saturation. Comme le montrent les exemples de la figure III.8, l'accord avec l'expérience est satisfaisant dans le cas particulier de l'adsorption du benzène par un gel d'oxyde ferrique,  $n$  étant posé égal à 6.

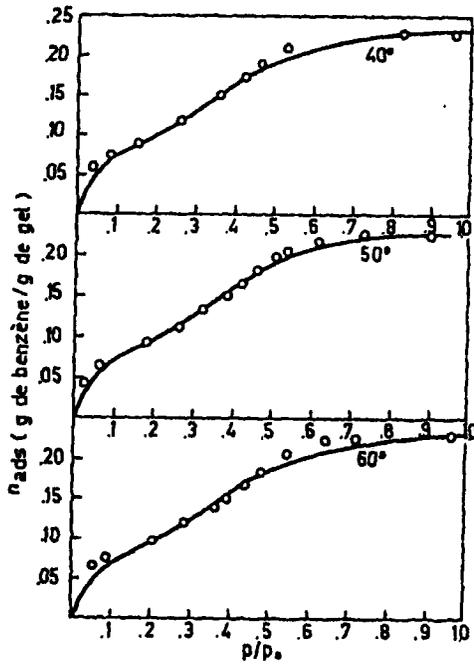


Figure III.20 : Adsorption du benzène sur un gel d'oxyde ferrique selon Lambert et Clark ;  
 $n = 6$ . Extrait de Brunauer, fig. 77, p. 173

Il faut cependant remarquer que le nombre de paramètres ajustables, présents dans les équations compliquées déduites pour expliquer la condensation capillaire ne rend pas excessivement convaincantes les applications qui ont été proposées. Finalement, comme il le sera montré ultérieurement, les déductions les plus intéressantes dérivées du phénomène de condensation capillaire l'ont été sur la base de l'équation de Kelvin.

### III. 3 Mesure de la surface spécifique

Depuis que les chimistes et physiciens ont pressenti l'importance des propriétés de surface. De nombreuses techniques furent proposées allant de l'examen microscopique à l'adsorption des colorants, de solutions radioactives, etc..., mais très rapidement, il s'avéra que l'adsorption physique à basse température de gaz relativement inertes tels que l'azote, l'argon, le krypton, présentait des possibilités intéressantes dues essentiellement aux faibles spécificités adsorbat – adsorbant et à la précision qu'il est possible d'atteindre par des moyens simples dans la mesure volumétrique de l'adsorption.

Il faut cependant souligner que l'évaluation des surfaces à partir des isothermes d'adsorption n'échappe pas à la règle générale qui vaut pour toute méthode de mesure à savoir que les résultats sont fonctions de l'étalon adopté. En adsorption physique l'étalon est limité par les dimensions de la molécule adsorbée et la surface mesurée est en réalité celle qui est accessible aux molécules utilisées. En d'autres termes, dans un solide poreux, la surface des pores dont le diamètre est inférieur au diamètre moléculaire échappe à la mesure.

Essentiellement, l'évaluation de l'aire de la surface à partir d'un isotherme d'adsorption physique repose sur la détermination du volume de gaz nécessaire pour garnir d'une couche monomoléculaire la totalité de la surface, soit la grandeur précédemment désignée par  $v_m$ .

Les premières tentatives reposent sur l'examen de l'isotherme et, en particulier pour le type II de la figure V.14, sur l'identification de  $v_m$  avec le volume adsorbé au moment où s'observe l'inflexion de la fonction  $V$  de  $(P/P_0)$  après l'accroissement rapide initial. Il fallut attendre cependant la naissance de la théorie B.E.T. et les travaux d'Harkins et Jura pour sortir de l'empirisme de ces procédés.

**1° Méthode B.E.T.** – Cette méthode repose sur l'utilisation de l'équation (III.44) et sur la détermination graphique de  $v_m$  effectuée en portant en ordonnée la fonction dite de B.E.T., soit  $x/V(1-x)$  et en abscisse  $x=P/P_0$ . Si, comme précédemment,  $v_0$  est le volume de gaz nécessaire pour couvrir d'une couche monomoléculaire un  $\text{cm}^2$  de la surface de l'adsorbant, l'aire de surface est simplement donné par

$$A = \frac{v_m}{v_0} \quad \text{eq.III.56}$$

$v_0$  se calcule à partir de la densité  $D$  de la vapeur liquéfiée de masse molaire  $M$ . On admet que dans le liquide les centres des molécules sont disposés en tétraèdres réguliers et que les

molécules sont assimilables à des sphères de rayon  $r$ . Comme  $2r$  représente la distance entre les centres de deux molécules voisines, le volume de la maille élémentaire s'exprime par :

$$\frac{M}{DN} = 2r \times (\sqrt{(2r)^2 - r^2}) \times \{ \sqrt{(2r)^2 - (2/3)^2[(2r)^2 - r^2]} \} = 4\sqrt{2}r^3$$

où  $N$  est le nombre d'Avogadro. Si  $\sigma_0$  représente la surface géométrique couverte par une molécule, le nombre de molécules par unité de surface est égal à :

$$\frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{2\sqrt{3}r^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \left( \frac{4\sqrt{2}DN}{M} \right)^{2/3} = 0,916 \left( \frac{DN}{M} \right)^{2/3} \quad \text{eq.III.57}$$

Cette relation se trouve généralement sous la forme :

$$\sigma_0 = 3,464 \cdot 10^{16} \left( \frac{M}{4\sqrt{2}ND} \right) \text{Å}^2 \quad \text{eq.III.58}$$

La valeur de la densité intervenant dans eq.III.57 a été controversée. Au lieu de la densité du liquide, il a été suggéré d'utiliser la densité du gaz solidifié. La surface obtenue est alors approximativement de 20% inférieure dans le cas de l'azote et de 10% inférieure dans le cas de l'argon. En général cependant, et en accord avec le modèle physique sur lequel est fondée la théorie de l'adsorption multimoléculaire, c'est la densité du gaz liquéfié qui est utilisée.

**2° Méthode d'Harkins et Jura** – Cette méthode repose également sur la détermination de l'isotherme d'adsorption physique mais, par contraste avec la méthode B.E.T., c'est la portion de l'isotherme située dans le domaine des pressions relatives élevées qui est mise à profit. Dans cette région, la surface de l'adsorbant est recouverte d'un film multimoléculaire de gaz condensé. Dans ce film, la pression bidimensionnelle  $\pi$  est réglée pour la relation de Bangham. Par ailleurs, l'équilibre entre le condensat et la phase vapeur exige que soit respectée l'équation de Gibbs mise sous la forme particulière, soit

$$\frac{n^s}{A} = - \frac{d\gamma_{sv}}{RT d \ln P/P_0}$$

La relation (I.59) permet de remplacer  $d\gamma_{sv}$  par  $-d\pi$  et  $\frac{n^s}{A}$  n'est autre que l'inverse de la surface  $\sigma$  occupée par une molécule adsorbée. La relation (III.50) devient en conséquence :

$$RT d \ln \frac{P}{P_0} = \sigma d\pi \quad \text{eq.III.59}$$

Il suffirait, pour intégrer cette relation, de connaître l'équation d'état bidimensionnelle applicable au film condensé, ou, en d'autres termes, la fonction unissant  $\pi$  à  $\sigma$  à une



température considérée. A partir de déterminations effectuées sur des liquides condensés sur des surfaces de liquides non miscibles, Harkins et Jura ont établi empiriquement une telle équation. A température constante,  $a$  et  $b$  étant des coefficients constants caractéristiques d'un condensat déterminé, ils ont trouvé que :

$$\Pi = a - b\sigma \quad \text{eq.III.60}$$

Dès lors (III.59) devient

$$RTd \ln \frac{P}{P_0} = - \frac{b}{2} d(n^2) \quad \text{eq.III.61}$$

L'intégration indéfinie de l'équation différentielle précédente fournit une expression adéquate pour la mesure de la surface puisque  $\sigma$  est proportionnel au rapport de la surface  $A$  au volume  $V$  adsorbé. Il vient donc :

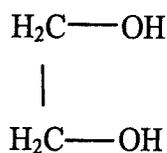
$$\ln \frac{P}{P_0} = B - \frac{kA^2}{V^2} \quad \text{eq.III.62}$$

Pour obtenir  $A$ , il suffit de tracer  $\ln \frac{P}{P_0}$  en fonction de  $\frac{1}{V^2}$ , la pente de la droite étant proportionnelle au carré de l'aire de surface. La relation (V.61) est en général vérifiée dans le domaine  $0,5 < \frac{P}{P_0} < 0,9$ . Le facteur de proportionnalité est obtenu à partir de mesures effectuées sur un solide de surface connue.

Par rapport à B.E.T. la méthode H.J. présente un aspect plus relatif et plus empirique. Elle est d'un emploi moins généralisé que la technique B.E.T. mais les résultats que les deux méthodes fournissent sont en bon accord, comme il le sera montré ultérieurement. D'autres expressions ont été proposées pour déterminer la surface spécifique à partir de l'isotherme d'adsorption : elles ne seront pas reprises ici et il est conseillé au lecteur de se référer au traité de Young et Crowell qui les compare.

**3° Accessibilité des surfaces internes** – Cette section n'a pas sa place dans un chapitre traitant de la mesure des surfaces spécifiques par des méthodes dérivées de l'adsorption physique. Cependant des argiles présentant un intérêt technologique indiscutable, telles que la montmorillonite et l'halloysite, développent la majeure partie de leur surface dans des régions du solide inaccessible aux gaz inertes adsorbés physiquement. Pour pallier cet inconvénient, Hendricks et Dyal ont proposé une méthode qui repose sur l'intercalation de l'éthylène glycol.





dans les espaces interfeuillet et sur l'observation que ce liquide forme, avec les montmorillonites, un solvat à deux couches. L'usage répandu de cette technique, complément indispensable des méthodes B.E.T. et H.J. dans le cas des argiles, justifie la place qui lui est faite ici. En effet, lorsque l'éthylène glycol imbibe une montmorillonite, on constate, par diffraction des rayons X, que la distance séparant les plans de base de deux feuillet consécutifs est de 17 Å. En soustrayant de 17 Å l'épaisseur du feuillet, soit 9,6 Å, on obtient l'épaisseur d'une couche double de molécules d'éthylène glycol, soit 7,4 Å.

La mesure de la surface interne s'effectue comme suit. L'échantillon imbibé d'éthylène glycol est évacué sous vide et son poids est mesuré en fonction du temps d'évacuation. On observe sur la courbe cinétique un palier plus ou moins bien marqué qui correspond à la zone de stabilité du solvant à deux couches. Dans l'intervalle d'existence de ce palier chaque face de la surface interne est garnie d'une couche monomoléculaire d'adsorbat, la surface externe étant également couverte d'une couche d'ordre un. Si une expérience identique est exécutée sur un échantillon ayant été au préalable traité à 600°C pendant 4 heures environ de façon à souder irréversiblement les feuillets, le palier correspond à la rétention d'une couche monomoléculaire d'éthylène glycol sur la surface externe non affectée. Dans un échantillon ainsi traité, la diffraction des rayons X prouve que la distance basale demeure effectivement fixée à 9,6 Å. La différence entre les poids d'éthylène-glycol retenus dans la zone d'existence des paliers enregistrés avant et après le traitement thermique correspond aux molécules adsorbées par la surface interne. Pour des montmorillonites caractéristiques cette différence est de l'ordre de 200-250 mg par gramme et comme la surface couverte par 1 mg d'éthylène glycol est de 3,22 m<sup>2</sup>, la surface interne des montmorillonites est de l'ordre de 660 à 800 m<sup>2</sup>/g, valeurs en bon accord avec les estimations géométriques effectuées à partir de l'épaisseur réelle des feuillets et de la densité.

Il y a lieu de noter que l'erreur commise sur la mesure de la surface externe est beaucoup plus grande que celle affectant la surface interne car il existe une incertitude sur le nombre de couche adsorbées par la surface externe, tandis qu'entre les feuillets, la diffraction des rayons X prouve qu'il se forme exactement deux couches.



D'autre part comme les molécules adsorbées sont polaires, une interaction avec la surface et spécialement avec les cations échangeables qu'elle porte n'est pas *a priori* improbable.

**4° Comparaison des aires de surface mesurées par diverses techniques** – Une telle comparaison n'est possible que moyennant un certain nombre d'exigences imposées tant au déroulement des mesures qu'aux fondements théoriques sur lesquels se basent les expressions proposées.

Du point de vue expérimental, ces exigences concernent essentiellement la préparation des surfaces préalablement à la mesure. Le prétraitement des échantillons comporte un dégazage sous vide poussé ( $\sim 10^{-6}$  mm de Hg) effectué à une température bien déterminée, qui a pour but de débarrasser la surface des molécules originellement adsorbées. L'expression d'une mesure de surface ne vaut que si les conditions de prétraitement sont soigneusement spécifiées car l'aire de la surface peut être affectée par le prétraitement et plus spécialement par la température à laquelle il est mené. Ceci est particulièrement vrai pour les substances amorphes préparées par précipitation et calcination.

Gaz	Température °C	$\sigma_0$ (Å)	
		Expérimental	Calculé
N <sub>2</sub>	-195	16,1	} 16,2
		16,2	
		16,3	
A	-195	16,6	} 12,8
		16,9	
Kr	-195	19,5	} 15,2
		21,8	
CO	-195	14,7	16
<i>n</i> -pentane	20	52,3	36,2
<i>n</i> -hexane	0	58,9	39,0
<i>n</i> -heptane	25	64	44,0

Tableau III.1 – Comparaison de  $\sigma_0$  (Å<sup>2</sup>) calculé d'après la relation (II.23) et mesuré par divers expérimentateurs à partir d'une poudre d'anatase (TiO<sub>2</sub>) développant une surface de 13,8 m<sup>2</sup>/g. Extrait de Young et Crowell

Du point de vue théorique, la méthode B.E.T. ne sera valable que pour autant que la surface géométrique,  $\sigma_0$ , occupée par une molécule adsorbée est indépendante de la nature de la surface. Le tableau II.1, emprunté à Young et Crowell, montre jusqu'à quel point une telle hypothèse est expérimentalement démontrée. On constate que  $\sigma_0$  expérimental est en général supérieur à  $\sigma_0$  calculé, le meilleur accord étant obtenu pour l'azote. Au vu de ces résultats, il paraît convenable d'utiliser la moyenne des  $\sigma_0$  déterminés expérimentalement pour un adsorbat déterminé, de préférence à la valeur théorique, mais il est nécessaire de le spécifier dans l'expression des résultats. En ce qui concerne l'expression d'Harkins et Jura, la validité de la mesure repose entièrement sur la valeur de la constante de proportionnalité  $k$  figurant dans la relation (III.61). A partir d'une poudre d'anatase identique à celle mentionnée au tableau V.1, Harkins et Jura ont calculé pour  $N_2$  à  $-196^\circ$  une valeur de  $k$  valant  $\left(\frac{1}{4,06}\right)^2$ , lorsque  $V$  est exprimé en  $\text{cm}^3$  TPN et la surface en  $\text{m}^2$ . Compte tenu de ces restrictions, le tableau III.2 permet de dresser une comparaison entre les résultats des mesures de surface effectuées par les méthodes B.E.T. et H.J. sur des solides variés.

On peut en conclure que les techniques indiquées donnent assez généralement des résultats qui sont en accord les uns avec les autres. Dans le cas de montmorillonite, la différence importante notée entre la surface B.E.T. et la surface mesurée la technique d'Hendricks et Dyal s'explique par la non-accessibilité de la surface interne aux molécules d'azote. L'écart entre les valeurs notées pour l'argon et le krypton en ce qui concerne la poudre de biotite s'explique de même par des déformations que subit le solide prétraité à  $800^\circ\text{C}$  et qui sont probablement dues à des mouvements de l'ion potassium saturant les sites négativement chargés de la surface.

N.B. : Pour  $N_2$  :  $\sigma_0 = 16,2 \text{ \AA}^2$  ; pour Kr :  $\sigma_0 = 18,5 \text{ \AA}^2$  et pour A :  $\sigma_0 = 14,5 \text{ \AA}^2$ .

Références : a : J. Fripiat et M.C. Gastuche

b : A. Jelli

c : J. Fripiat et P.G. Rouxhet.



<i>Solide</i>	<i>Température de prétraitement (C°)</i>	<i>Adsorbat</i>	<i>Température de l'isotherme (C°)</i>	<i>A (m<sup>2</sup>/g)</i> <i>B.E.T</i> <i>H.J.</i>		<i>Autres techniques</i>	<i>Ref.</i>	
Kaolinite	1	N <sub>2</sub>	-183	52,1			a	
			-196	55,3				
	2	N <sub>2</sub>	-183	50,8			a	
			-196	118,7				
	3	N <sub>2</sub>	-183	128,8			a	
			-196	113,3				
				34,8				
					32,2			
					30,4			
Poudre de verre	100	Kr	-196	0,17		Microscopie	b	
	2	Kr	-196	0,54			b	
Biotite (fraction 60- 120 μ)	110	Kr	-196	4,99			c	
		A	-196	4,27			c	
	740	A	-196	4,0			c	
	800	A	-196	3,52			c	
	810	Kr	-196	0,93			c	
Catalyseur de cracking Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> = 0,13	110	N <sub>2</sub>	-183	478		Hendricks et Dyal 475		
			-196	460	455			
Monmorillonite	100	N <sub>2</sub>	-183	80		725		

Tableau III.2 – Comparaison des aires de surfaces mesurées par les méthodes B.E.T., H.J. et par microscopie.

**Conclusion**

Ces techniques ont été utilisées et les résultats obtenus sont donnés dans le chapitre VI.



**Chapitre IV**  
**Epitaxie en phase liquide et en phase vapeur**

Ce chapitre sera composé des parties suivantes : la première sera consacrée à un travail de bibliographie qui comportera des rappels théoriques sur le principe de la croissance de silicium par épitaxie en phase liquide.

Dans la seconde partie nous présenterons notre dispositif d'épitaxie en phase liquide (EPL), et les choix des substrats pour effectuer la croissance des couches épitaxiées silicium.

L'épitaxie en phase vapeur, utilisée par Tayanaka et coll. [136], dans la réalisation d'une couche épitaxiale sur le silicium poreux, sera présentée dans ce chapitre afin de comparer notre étude qui est la réalisation d'une EPL sur le silicium poreux qu'on détaillera dans le chapitre VI.

### **I. Partie I**

#### **I.1. Croissance de silicium par épitaxie en phase liquide**

Le mot épitaxie vient de l'assemblage des deux mots grecs «épi » = sur et « taxie » = arrangement. L'épitaxie consiste à faire croître une couche sur un substrat tout en assurant une bonne continuité cristalline, même si les matériaux sont de nature différentes.

Par rapport aux croissances massives qui se font avec des vitesses voisines de  $10^2$  cm/mn et souvent à haute température, les croissances épitaxiales présentent de grands avantages.

De nombreuses techniques de dépôts de couches sont utilisées. L'une d'elles utilise la phase liquide. Dans l'épitaxie en phase liquide, on réalise une croissance en solution. Le diagramme de phase liquide-solide permet de choisir les conditions d'opération. L'épitaxie en phase liquide (EPL) des couches minces de silicium est une méthode qui implique la saturation d'un métal fondu comme le gallium, l'étain, l'indium ou autres avec le silicium, puis le dépôt d'une couche de silicium cristalline sur un substrat de silicium monocristallin ou multicristallin (homoépitaxie) ou sur l'acier, les verres ou les céramiques (hétéroépitaxie).



Quelques avantages de l'EPL pour la croissance de silicium :

1. On peut travailler à une température assez basse ( $900^{\circ}\text{C}$ ), température bien inférieure à la température de fusion du silicium ( $1414^{\circ}\text{C}$ ). L'abaissement de la température permet une pollution plus faible (équilibres chimiques et vitesse de diffusion plus favorables).
2. On peut obtenir des couches de silicium très pures. La vitesse de croissance sont faibles ( $<10^{-4}$  cm/ min), les coefficients ségrégation effectifs ont sensiblement les valeurs à l'équilibre ; ceci peut améliorer la pureté et conduit à une meilleure homogénéité de dopage.
3. L'EPL conduit à une ou plusieurs couches et, de ce fait, à la réalisation d'un grand nombre de dispositifs.
4. L'EPL peut-être adaptée à la production de masse ce qui permet une économie de coût notable.

## I.2. Principe de l'épitaxie en phase liquide

La procédure d'EPL fait intervenir la solubilité de plusieurs substances dans un solvant convenable, à une température bien en dessous du point de fusion de la substance pure. La croissance peut être divisée habituellement en deux étapes :

- a. Saturation du solvant avec le soluté,
- b. Cristallisation du soluté sur un substrat propre.

Les processus sont illustrés dans la figure I avec l'aide du diagramme de phase d'un système binaire A-B. L est un domaine de la phase formée par deux composants A et B.  $\alpha$  est une phase solide du composant A avec le composant B. De la même façon, la région  $\beta$  est une phase solide du composant B saturé en A. Le solidus (s) et le liquidus (l) indiquent la dépendance vis-à-vis de la température, de la solubilité des composants dans les phases solide et liquide, respectivement. La température minimale de la courbe du liquidus est celle du point eutectique E, avec une composition  $X_e$ . C'est la température la plus basse où le mélange des composants A et B sera fondu.



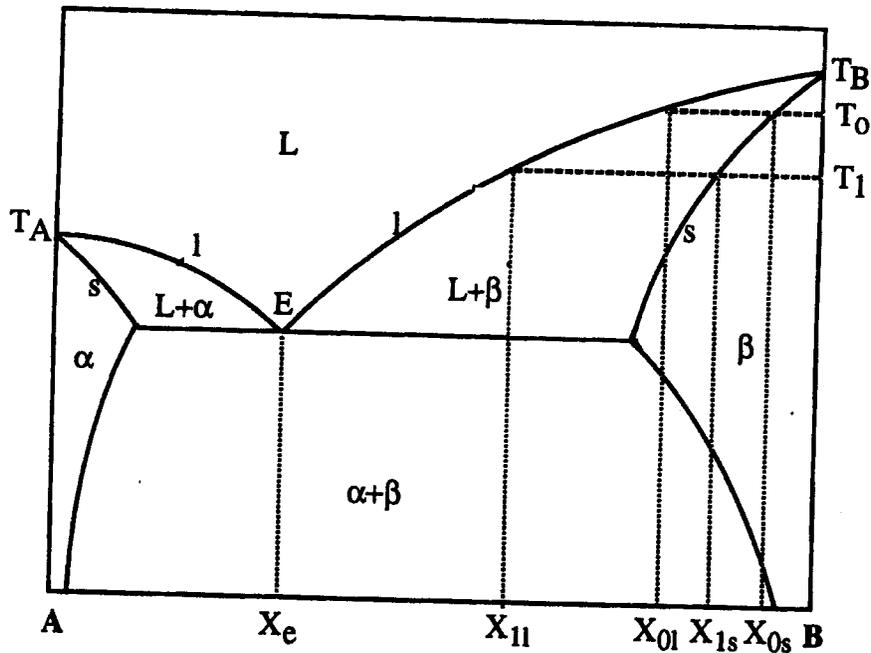


Figure IV.1: Diagramme de phase d'un système binaire A-B [137]

A partir du diagramme de phase du système binaire A-B, il est facile d'expliquer globalement cette technique de croissance. Prenons l'exemple de l'épitaxie d'un élément B en utilisant A comme solvant. Porté à une certaine température  $T_0$ , par exemple, ce solvant peut se saturer en élément B. supposons alors que la composition du bain soit  $X_{01}$  fraction molaire de B dans le liquide. Pour ce couple de température et de composition, le bain (solvant) est en équilibre avec le solide B ; ce bain ne peut donc ni dissoudre ni précipiter le solide B. Un abaissement de température sera à l'origine du déséquilibre du système qui va évoluer pour atteindre un nouvel état d'équilibre en rejetant l'excédent de l'élément B. Cette phase porte le nom de saturation. La phase  $\beta$  commencera à se solidifier, avec une composition  $X_{0s}$  à la température  $T_0$  et une composition  $X_{1s}$  à la température  $T_1$ . Il suffit de mettre le bain en contact avec un substrat formé de B pur (par exemple) pour faire précipiter l'élément excédentaire en question.

Dans le cas qui implique la saturation d'un métal fondu comme l'étain avec le silicium on considère la figure IV.2.

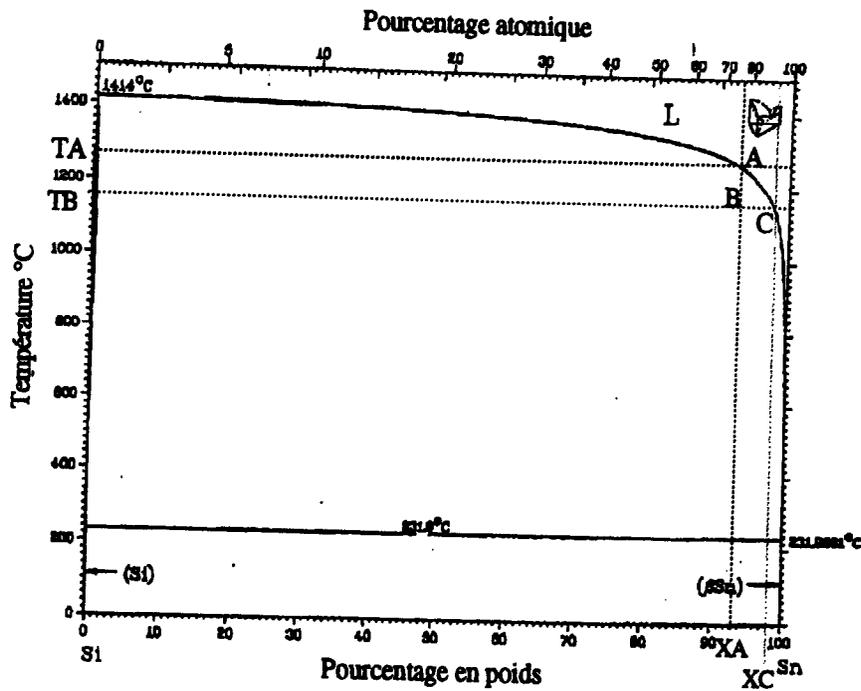


Figure IV.2 : Diagramme de phases Si-Sn [138]

Le point A représente le liquide Sn saturé en Si à la température  $T_A$  ; si ce liquide est mis en contact avec un substrat silicium à cette température, l'équilibre reste inchangé. Quand le système est refroidi de  $\Delta T = T_A - T_B$ , la solution liquide est représentée par le point B qui est dans un domaine biphasé. Dans ce cas, l'état d'équilibre stable du système de composition globale  $x_A$  est constitué d'une phase de composition  $x_C$  et d'un mélange SiSn solide-liquide. La solution de composition  $x_A$  à la température  $T_B$  est caractérisée par un état hors équilibre dit de sursaturation. Lorsque la variation  $\Delta T$  est faible, le taux de germination « parasite » est pratiquement nul, et le retour vers l'équilibre favorise la formation d'une couche épitaxiale pendant le contact bain-substrat. Pour avoir une bonne couche cristalline sur un substrat, il y a quatre étapes essentielles à suivre pendant la croissance [139] :

1. mouillage : contact entre le solvant et le substrat de croissance (figure IV.3)
- nucléation : c'est l'étape de formation du cristal sur un substrat. Il est nécessaire de bien la contrôler. Il existe une température de seuil pour laquelle des centres de nucléations apparaissent ; plus la température augmente plus la densité de ces centres est élevée (figure IV.4).
2. croissance de non-coalescence cristalline : c'est l'étape initiale de croissance par nucléation (figure IV.5).



3. croissance de la couche mince cristalline : c'est la dernière étape de croissance après coalescence du cristal (figure IV.6).

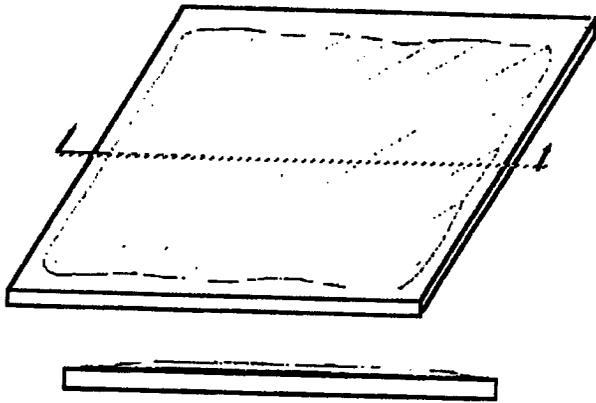


Figure IV-3 : Mouillage

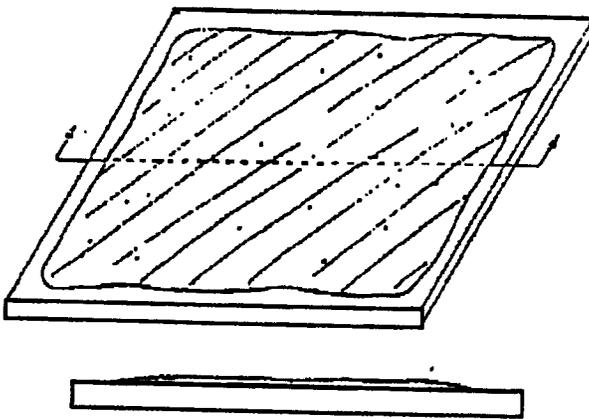


Figure IV.-4 : Nucléation

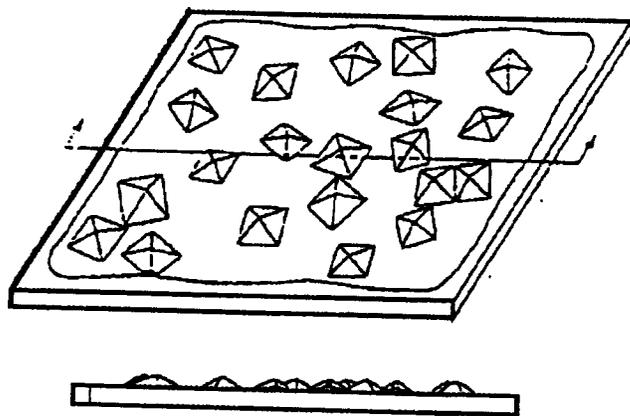


Figure IV.5 : Croissance et non coalescence cristalline



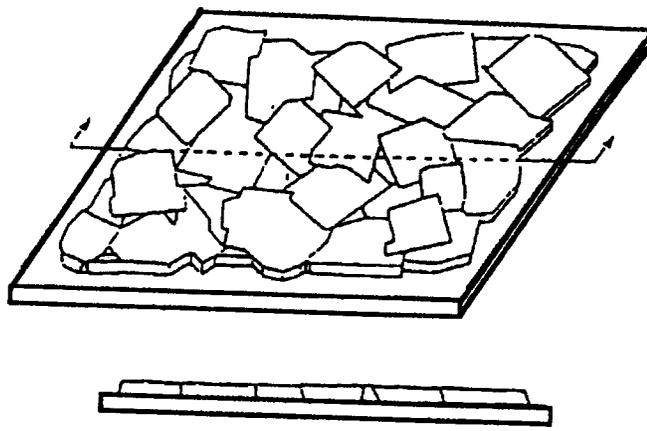
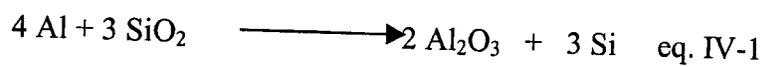


Figure IV.6 : Croissance et coalescence cristalline

Une couche de 10 - 50 Å d'oxyde natif sur la surface du substrat peut empêcher le mouillage avant la croissance [140]. L'aluminium et le magnésium peuvent être utilisés dans le bain pour réduire le  $\text{SiO}_2$  en question ; ce qui permet de former respectivement les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$ . La thermodynamique montre que l'aluminium est capable de déplacer le silicium dans  $\text{SiO}_2$  par réaction :



$$\Delta G = -49.5 \text{ kcal/mole}$$

L'efficacité de l'utilisation de l'aluminium, dans le bain, pour enlever l'oxyde natif est bien connue [140,141,145]. Cependant l'aluminium présente une grande solubilité ( $>1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) dans le silicium pour des températures de croissance allant de 900 à 920°C ; ce qui donne une résistivité très faible. Ceci peut rendre difficile le contrôle de dopage du silicium à déposer.

Afin de mieux comprendre la croissance en phase liquide, nous donnons ici un résumé sur les mécanismes d'interfaces qui sont tous les processus physiques intervenant à l'interface solide-liquide et par lesquels un atome ou un groupe d'atomes venant du liquide participent à la croissance cristalline du solide.

Le processus d'addition d'atomes à la surface du solide en croissance dépend de la nature de l'interface solide-liquide. Lorsque le passage du solide au liquide s'effectue sur une distance interatomique, il est abrupt. Parmi les interfaces abruptes, trois types d'interfaces se différencient par les mécanismes de croissance mis en jeu :



1. L'interface singulière parfaite : sur ce type d'interface la croissance ne peut se faire par addition d'atomes isolés mais uniquement par amas d'atomes (germes). Seules les germes de taille critique, accrochés à l'interface, se développent latéralement pour former une nouvelle couche atomique complète.
2. L'interface singulière imparfaite : sur ce type d'interface la croissance pas forcément la formation d'amas mais peut se produire en utilisant les sites de croissance que constitue, par exemple, l'émergence de dislocation vis-à-vis de la surface du cristal. Ces sites se propagent naturellement dans la couche suivante avec la croissance.
3. l'interface rugueuse : sur ce type d'interface la croissance s'effectue par addition au hasard d'atomes sur la surface du solide.

### **I.3. Le choix du solvant**

La croissance du silicium pour des applications photovoltaïques nécessite des solvants bien définis.

**I.3.a. solubilité du silicium :** La solubilité du silicium dans le solvant ou, ce qui est plus important, le changement de la solubilité du silicium avec la température pendant la croissance, doit permettre la croissance de la couche active pendant un temps raisonnable.

**I.3.b.Pureté de la couche épitaxiale :** Bien que les demandes sur la qualité électronique (en particulier la longueur de diffusion des porteurs minoritaires) des cellules de silicium minces soient réduites par rapport aux cellules épaisses, nous avons toujours besoin d'un haut rendement. La longueur de diffusion des porteurs minoritaires doit être au moins deux fois égale à l'épaisseur de la couche. Pendant le processus d'EPL, les atomes du solvant sont incorporés dans le réseau du cristal à la limite près de leur solubilité à la température de croissance. Leur incorporation peut influencer les propriétés électroniques de la couche épitaxiale de plusieurs façons. Beaucoup d'impuretés agissent comme centres de recombinaison dans le silicium et réduisent la vie des porteurs minoritaires. L'incorporation de telles impuretés doit être gardée en dessous de certains seuils critiques pour éviter une dégradation sérieuse des performances de la cellule solaire. Le niveau d'impureté qui peut être toléré dans les cellules solaires est bien connu. L'étain (Sn) est une impureté isoélectronique dans le silicium et ne mène pas à la formation de niveau profond (accepteur ou donneur), ou de centres de recombinaison profonds. Avec une concentration d'étain de



l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dans la couche épitaxiale, la concentration des porteurs libres reste de l'ordre de  $1 \times 10^{15}$  à  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

**I.3.c. Pression de vapeur du solvant :** Une pression basse de vapeur du solvant dans la gamme des températures de croissance désirable pour prévenir la perte excessive du solvant pendant la croissance.

**I.3.d. Toxicité du solvant et de ses composés :** Des métaux tel que le plomb (Pb) sont très toxiques, et peuvent être dangereux pendant l'EPL. Ils doivent être évités si possible. Plusieurs solvants ont été étudiés pour l'EPL du silicium tels que Bi [148], In [149, 150, 151], Sn [152, 153, 154], Sb [7], Ga [155, 156], Cu [157] aussi bien que leurs alliages [158]. Les solvants qui apparaissent prometteurs pour l'EPL du silicium pour les dispositifs photovoltaïques sont In, Ga, Sn, Cu, et Al. La table 1.1 résume les solubilités du silicium dans ces métaux aussi bien que les solubilités solides de ces métaux dans le silicium aux températures  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Le silicium saturé avec l'Aluminium ou le galium fondu est trop lourdement dopé. Cependant, les alliages de métaux fondus avec du silicium tel que Sn/Al, ou Cu/Al [158] peuvent avoir des niveaux de dopage suffisamment bas.

**Tableau IV.1 :** Solubilité du silicium et solubilité solide à  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  [8, 19].

	Pourcentage atomique de la solubilité du Si dans le solvant		Concentration en $\text{cm}^{-3}$ de la solubilité du solvant dans le Si	
	$800^\circ\text{C}$	$1000^\circ\text{C}$	$800^\circ\text{C}$	$1000^\circ\text{C}$
Al	27	44	$1 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{19}$
Cu	30	43	$4 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{17}$
Ga	3,9	12	$1,5 \times 10^{19}$	$3 \times 10^{19}$
In	0,38	1,9	$3 \times 10^{15}$	$8 \times 10^{16}$
Sn	0,62	2,5	$3 \times 10^{19}$	$4 \times 10^{19}$

#### I.4. Des substrats de croissance

Le dépôt par EPL d'une couche de silicium cristalline sur un substrat de silicium monocristallin ou multicristallin (homoépitaxie) ou sur l'acier, les verres ou les céramiques (hétéroépitaxie).

#### **I.4.a.Epitaxie du silicium sur substrat silicium (homoépitaxie)**

L'élaboration du silicium par EPL sur un substrat en silicium monocristallin a été motivée principalement par la candidature potentielle du processus dans les domaines de la micro-électronique et du photovoltaïque. Quelques premiers travaux, sur l'homoépitaxie du silicium, ont été reportés par Girault et coll. [156] et B.J.Baliga [152]. Des cellules solaires avec des rendements au-dessus de 14% et une tension en circuit ouvert élevée, réalisées sur substrat très dopé, ont été reportées dans la littérature [159,160,161,162].

Il est nécessaire de faire une croissance de silicium sur substrat silicium monocristallin dans le but de caractériser la couche. La croissance épitaxiale dépend beaucoup de la nature du substrat de croissance. Il est donc moins difficile de faire la croissance sur un substrat monocristallin.

Le silicium monocristallin est trop cher pour être utilisé comme substrat. Par contre il est nécessaire de l'utiliser pour caractériser les couches. Des substrats étrangers comme les céramiques seront suffisamment bon marché.

#### **I.4.b.Epitaxie du silicium sur substrat non-silicium (hétéroépitaxie)**

Le dépôt de silicium en phase liquide sur un substrat étranger est attirant pour les applications photovoltaïques, en raison du coût très bas par rapport aux substrats silicium. Cependant, le dépôt de silicium sur un substrat étranger introduit plusieurs difficultés. En l'absence d'un germe du cristal, des centres de nucléation avec différentes orientations cristallines apparaissent sur le substrat, ce qui donne des petits grains polycristallins. De plus, il y a plusieurs autres contraintes pour les applications photovoltaïques ; le substrat doit avoir un coefficient d'expansion thermique égal à celui du silicium pour éviter la création de contraintes et de fissures dans la couche épitaxiale, et une pureté suffisante pour éviter la contamination de la couche épitaxiale.

Plusieurs auteurs ont étudié la croissance du silicium sur substrat en verres. Les verres ont l'avantage d'être bon marché, ils sont mécaniquement et chimiquement stables. En plus comme ils sont transparents ils peuvent être utilisés comme couverture de cellule solaire. Shi et coll. [163] ont enquêté sur plusieurs approches pour réaliser le dépôt d'une couche continue avec des grains de dimensions raisonnable. Le verre de borosilicate qui possède un coefficient



d'expansion thermique semblable à celui du silicium a été utilisé pour des essais. L'épaisseur de la couche épitaxiée était environ 20  $\mu\text{m}$  en utilisant le solvant Sn/Al à une température de croissance de 700°C.

Bergmann et al. [165] ont étudié l'influence d'une couche intermédiaire d'Al et de Si sur substrat de verre borosilicate avant la croissance. Une amélioration du mouillage du substrat ainsi que des tailles de grains de quelques centaines de micromètres à une température de croissance 600 - 650 °C, ont été obtenues. En revanche, avec cette méthode, il n'était pas possible d'obtenir une couche de silicium répartie sur toute la surface.

Un processus de croissance de silicium sur des substrats acier, céramique et graphite a été développé par la compagnie Astropower [166]. Le plus haut rendement obtenu avec ce processus est 16,3% sur une cellule de 1  $\text{cm}^2$  [167], en utilisant le procédé « Silicon-Film<sup>TM</sup> ».

Un laboratoire Néerlandais, ECN [168, 169] développe actuellement des dépôts en phase liquide sur des substrats céramique à base de silicium. Leurs résultats indiquent que le recouvrement du substrat céramique par une couche de silicium est influencé par la quantité de sites de silicium disponibles à la surface de ce substrat. La couche de silicium déposée sur leur matériau poreux non continue, leur étude met en évidence la nécessité de réaliser des films de silicium sur des substrats plus denses.

### **1.5. La technique épitaxiale**

L'EPL est une technique de croissance simple permettant la croissance de composés ou d'alliages semiconducteurs d'excellente qualité. L'utilisation de la phase liquide conduit à des vitesses de dépôt voisines de  $10^{-4}$   $\text{cm}/\text{mn}$ . Cette valeur est avantageuse pour l'obtention de couches de plusieurs micromètres dans une période de temps raisonnable. De plus l'appareillage d'EPL est plus simple que celui utilisé en épitaxie en phase vapeur.

D'une manière générale, la croissance épitaxiale exploite le refroidissement d'un bain de métal saturé en silicium. Cette technique peut se faire selon trois procédés :

- a. Avec un creuset à glissière (slider boat) : le contact solution-substrat se fait en poussant le substrat de croissance sous le bain [170,171]. Il offre la possibilité de réaliser plusieurs couches dans une seule manipulation, cf. figure IV.6.



- b. Avec un creuset à bascule (tipping boat) : le contact solution-substrat se fait en basculant la solution sur le substrat [172, 173], cf. figure IV.7.
- c. Avec un système à trempage (dipping system) : le substrat de croissance est trempé dans la solution [174], cf. figure IV.8.

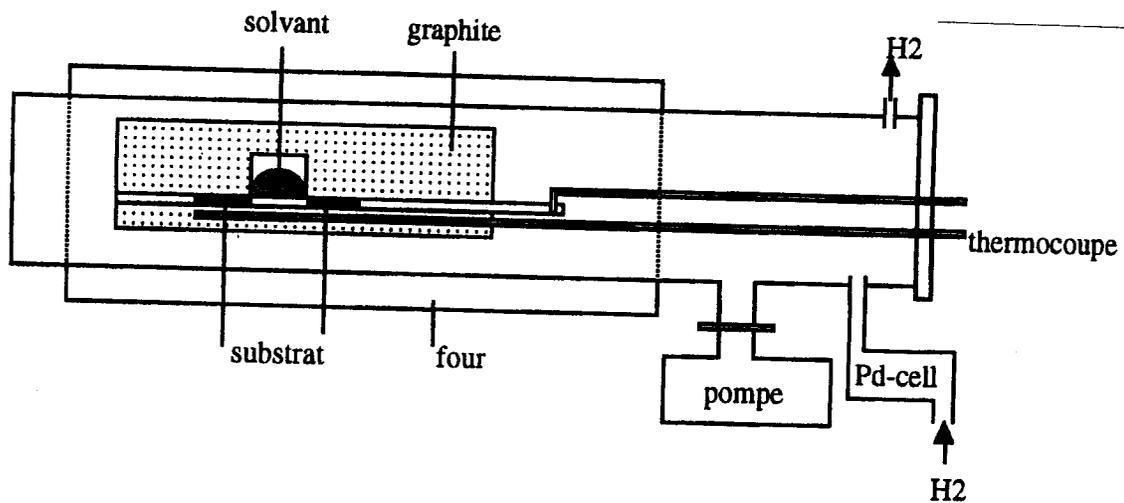


Figure IV.6 : EPL avec un creuset à glissière [21]

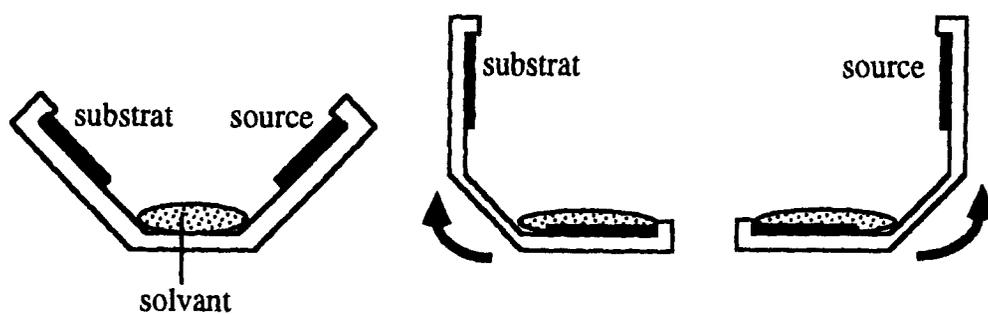


Figure IV.7 : EPL avec un creuset à bascule [31]



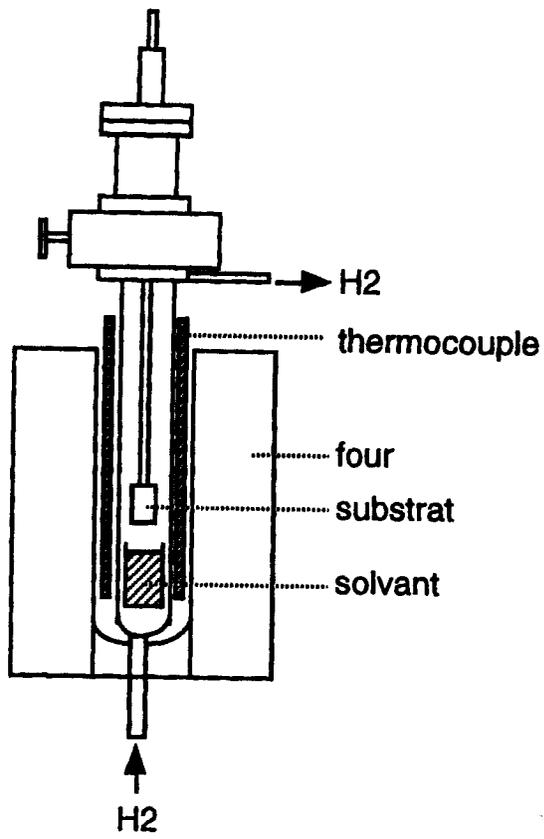


Figure IV.8 : EPL avec un système à trempage [12]

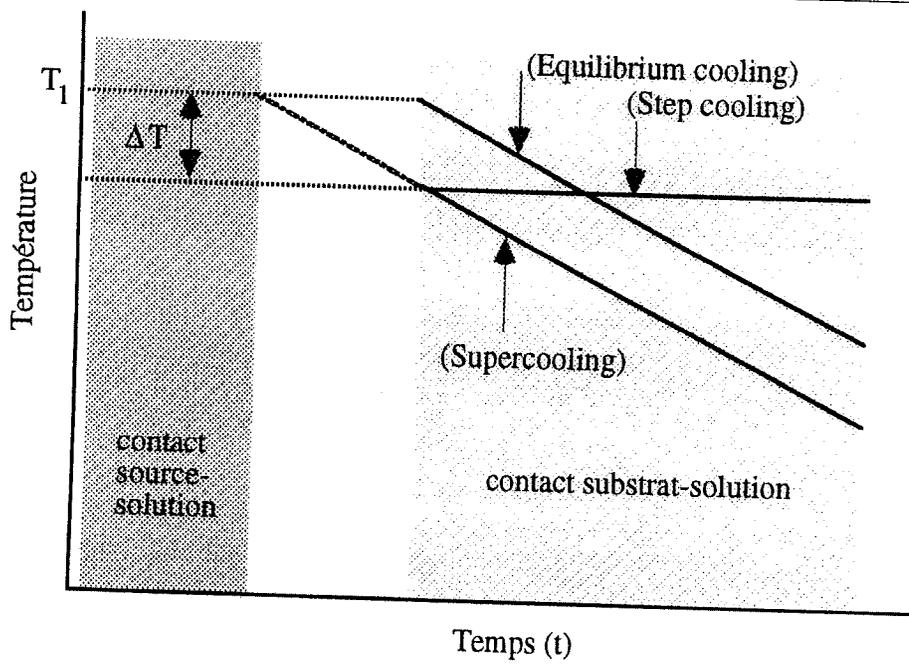


Figure IV.9 : Schéma de technique EPL



La figure IV.9 illustre les différentes possibilités de croissance par EPL :

- a. Equilibrium cooling : le bain saturé en soluté à la température  $T_1$ , est mis en contact avec le substrat. L'ensemble est ensuite refroidi à une vitesse constante pendant une durée  $t$ . C'est une croissance par refroidissement linéaire ( $^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ ) à partir de l'équilibre.
- b. Step cooling : le bain saturé à la température  $T_1$ , est refroidi de  $\Delta T$ . S'il n'y a aucune précipitation parasite à la température  $T_1 - \Delta T$ , le bain est saturé. Le substrat de croissance est mis en contact avec le bain pendant une durée  $t$ . C'est une croissance isotherme avec saturation initiale.
- c. Supercooling : le bain est refroidi à vitesse constante. Lorsque la température atteint la valeur  $T_1 - \Delta T$ , le substrat de croissance et le bain sont mis en contact pendant une durée  $t$ . C'est une croissance par refroidissement linéaire et surfusion initiale.

Pour toutes les méthodes citées ci-dessus, la qualité de matériau pour la croissance est limitée par la quantité de soluté que peut dissoudre le solvant à température de saturation.

Mc. neely et coll. [174] ont utilisé un système à gradient de température vertical avec un creuset vertical ( $5-20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ) pour une croissance de silicium dans l'étain (Sn) à la température  $800-1000^{\circ}\text{C}$ . Dans ces conditions la vitesse de croissance est de  $0,4 - 4\mu\text{m}/\text{min}$ .

La croissance avec un gradient de température vertical offre une surface plus plane que la croissance avec une rampe de refroidissement (ramp-cooled).

### I.6. La cinétique de croissance

Le diagramme d'équilibre indique les conditions pour lesquelles la croissance d'une couche est possible. Il permet seulement de prévoir l'épaisseur maximum déposable pour des conditions expérimentales données. Cependant l'épaisseur de la couche déposée dépend de la durée du contact bain substrat, des paramètres caractéristiques du bain et des conditions expérimentales. Dans le cas le plus général, la cinétique de croissance d'une couche à partir d'une solution est contrôlée par les mécanismes suivants [175] :

1. Transport en volume par diffusion, convection ou force de flux,
2. Diffusion du soluté dans le liquide vers la surface du cristal,
3. Adsorption en surface (substrat),
4. Diffusion en surface vers une marche,



5. Liaison sur une marche,
6. Diffusion le long de la marche,
7. Fixation dans le cristal sur un site (coin) de la marche

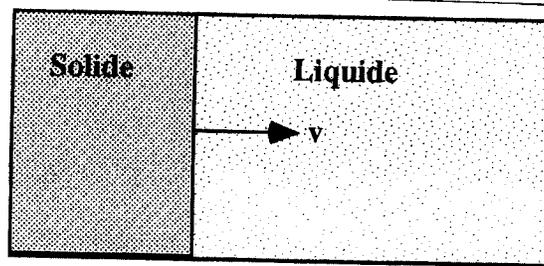


Figure IV.10 : Schéma de déplacement de l'interface solide- liquide.

Les mécanismes (1) et (2) sont les processus de transport de masse, et les mécanismes (3 à 7) sont les processus de cinétique de surface. Selon les conditions expérimentales, l'un des mécanismes peut être prépondérant et contrôlera entièrement la cinétique de croissance de la couche. La cinétique peut aussi apparaître comme la mise en série de ces différents mécanismes. Joulié a expliqué en détail de la croissance en solution en tenant compte des différents mécanismes de croissance [176]

#### I.6.a. Croissance contrôlée par la diffusion

Les équations générales de la croissance en solution contrôlée par le transfert de masse et de chaleur par diffusion, sont rappelées dans la référence [176]. L'équation de diffusion en concentration, en une dimension, peut s'écrire :

$$D \frac{\partial C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

$C = C(x,t)$  : c'est la concentration de l'espèce considérée dans les phases en présence

$D = D(T)$  : c'est le coefficient de diffusion

$V = v(t)$  : c'est la vitesse instantanée du déplacement de l'interface avec origine du système de coordonnées  $x=0$ , interface liquide-solide



La diffusion dans le liquide (ou diffusion en volume) intervient seule dans les calculs de cinétique lorsque les mécanismes d'attachement à l'interface sont suffisamment rapides. La croissance peut être schématisée par le déplacement d'une interface plane parallèlement à elle-même (Figure IV.10.). Dans le cas de l'EPL un certain nombre d'hypothèses supplémentaires permettent de réduire le nombre d'équations. Ce sont les suivantes :

- a. Il n'y a pas de gradient de température horizontal ou vertical résultant de la géométrie du four ou de la nacelle. De plus, les vitesses de refroidissement utilisées en EPL sont petites. La quantité de chaleur dissipée à l'interface par la cristallisation est faible. Les conductivités thermiques du bain et du substrat sont élevées. Ces arguments conduisent à négliger le gradient de température pouvant apparaître dans le système bain-substrat au cours de la croissance. Le système bain-substrat est donc considéré comme isotherme.
- b. La diffusion d'un élément dans la phase solide (indice s) est généralement beaucoup plus lente que la diffusion de ce même élément dans la phase liquide (indice l),  $D^s \ll D^l$ . On néglige donc le flux de soluté diffusant de l'interface vers l'intérieur du solide.

$$D^s \frac{\partial C^s(0,t)}{\partial x} \ll D^l \frac{\partial^2 C^l(0,t)}{\partial x^2}$$

- c. Dans le cas de solutions diluées, on peut négliger le flux de soluté dû au déplacement de l'interface par rapport au flux de soluté dû à la diffusion :

$$v \frac{\partial C^l(x,t)}{\partial x} \ll D^l \frac{\partial^2 C^l(x,t)}{\partial x^2}$$

En conséquence, le calcul de la vitesse de croissance et de l'épaisseur de la couche déposée, se réduit à la résolution des équations simplifiées dans le liquide :

$$D^l \frac{\partial^2 C^l(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial C^l(x,t)}{\partial t}$$

$$D^l \frac{\partial^2 C^l(0,t)}{\partial x^2} = v(t) [C^s(0,t) - C^l(0,t)]$$

$$C^l(0,t) = C_{eq}^l(t) + \Delta C^l(0,t)$$



$$e(t) = \int_0^t v dt = \int_0^t \frac{D^l}{C^s(o,t) - C^l(o,t)} \frac{\partial C^l(o,t)}{\partial x} dt$$

relations dans lesquelles :

$C(x,t)$  : concentration du soluté dans la phase considérée (silicium dans l'étain en phase liquide)

$V$  : vitesse d'équilibre du bain à une température  $T$  donnée par le diagramme d'équilibre liquide-solide

$e(t)$  : épaisseur déposée au temps  $t$

Les équations précédentes conduisent à des relations mathématiques simples entre l'épaisseur déposée et le temps de contact bain-substrat pour les hypothèses suivantes :

- le bain est semi-infini. Le temps de croissance est petit par rapport au temps de diffusion,
- le liquidus du diagramme d'équilibre est linéaire :  $(T - T_e) = m(C - C_e)$   
 $m$  est la pente du liquidus,
- à tout instant, il y a équilibre entre le solide et le liquide à l'interface :  $C^l(0,t) = C^{leq}(t)$  pour tout  $t$ ,
- le coefficient de diffusion du soluté dans le bain est indépendant de la température.

Cependant, les relations  $e(t)$  dépendent des conditions initiales fixées par le programme de température choisi (voir figure IV.9). on distingue trois programmes de température en EPL, [177].

- a. Pour l'équilibre :  $C(t) = C_i - \beta t/m$ , avec  $\beta$  est la vitesse de refroidissement  
 L'épaisseur  $e(t) = 2/C^s m)(D/\pi)^{1/2} (2/3) \beta t^{3/2}$
- b. Pour le « step cooling » :  $C(t) = C_i - \Delta T/m$   
 L'épaisseur  $e(t) = (2/C^s m)(D/\pi)^{1/2} \Delta T t^{1/2}$
- c. pour le « supercooling », l'épaisseur  $e(t) = (2/C^s m)(D/\pi)^{1/2} \{ \Delta T t^{1/2} + (2/3) \beta t^{3/2} \}$

Dans les équations précédentes le liquidus suit une loi linéaire, approximation qui sera d'autant plus fautive que la durée du refroidissement sera élevée.

Pour les liquides binaires très dilués qui peuvent être considérés comme des solutions idéales, l'équation du liquidus est :



$$C = Ke^{-L/RT}$$

L = la chaleur latente de fusion du soluté

K = constante

Cependant, pour de faibles refroidissement tels que  $\Delta T/T \ll 1$  et  $\Delta T/T \ll RT/L$ , la loi exponentielle peut être remplacée par une droite. Ces conditions correspondent à la croissance de couches minces.

Dans le cas où la solubilité du soluté dépend de la température, comme le silicium saturé avec l'étain à la température 800°C-950°C, et où la vitesse de refroidissement  $\beta$  est constante, la vitesse de croissance a pour expression [178]

$$v = \frac{Dk\beta}{\rho_{cr}e}$$

avec D : coefficient effectif de diffusion du soluté

k : constante de proportionnalité

$\rho_{cr}$  : densité du cristal

e : épaisseur de la couche

L'épaisseur de la couche épitaxiale est proportionnelle à la diminution de la température.

Pour un refroidissement lent (vitesse de refroidissement  $< 1^\circ\text{C}/\text{min}$  pendant la croissance) la croissance est contrôlée par le transport par la cinétique de surface [178].

### **I.6.b. Croissance contrôlée par la cinétique de surface**

Toute unité de croissance (par abus de langage « atome » ou « molécule » de croissance), venant du liquide, atteignant la surface du cristal, doit y trouver une position dans laquelle elle se trouve fortement liée (site) ou bien elle tourne dans le liquide. La probabilité pour que la molécule atteigne un site privilégié dépend du nombre de sites privilégiés en surface, et par conséquent la vitesse de cristallisation est fonction de la structure de cette surface en cours de croissance.



Dans un premier cas la croissance s'effectue par addition au hasard d'atomes. Ces derniers trouvent un site privilégié immédiatement dès qu'ils atteignent la surface du cristal. Celle-ci avance d'une manière uniforme. La croissance est dite normale (ou continue).

Dans un second cas l'extension d'un gradin se réalise latéralement et la face avance couche après couche. Selon l'origine de ce gradin, on distingue les deux mécanismes suivants :

- a. le gradin est le bord d'un germe bi-dimensionnel créé sur une face singulière parfaite, c'est-à-dire atomiquement plane ou lisse. Ce germe se développe dès qu'il atteint une certaine taille critique, d'où une barrière énergétique a franchie.
- b. Le gradin est constitué par le bord d'une dislocation vis. Celle-ci génère en surface une marche qui se perpétue d'elle-même, et la croissance s'effectue en spirale.

Les régimes de croissance et le processus d'intégration des atomes solutés au cristal sont étroitement liés à l'état thermodynamique de la solution. Un cristal se développe par suite d'une réduction de l'énergie libre totale du système liquide-solide. La force motrice pour la cristallisation est donc la différence d'énergie libre  $\Delta G$  entre le solide et le liquide sursaturé.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Où  $\Delta H$  et  $\Delta S$  représentent les variations d'enthalpie et d'entropie du système.

- S'il y a équilibre, entre le liquide et le solide, à une température  $T_e$  :

$$\Delta G = \Delta H - T_e\Delta S = 0$$

Ce qui implique  $\Delta S = \Delta H/T_e$

- Pour un système hors d'équilibre à une température  $T < T_e$ ,  $\Delta G = \Delta H - T(\Delta H/T_e)$
- Pour une solution sursaturée à  $C > C_e$ , la force motrice s'exprime en fonction de la concentration en soluté  $C$  dans le liquide par :  $\Delta G = RT \ln (C/C_e)$

où  $C_e$  représente le concentration d'équilibre.

Dans l'hypothèse des solutions faiblement sursaturées pour lesquelles  $(C-C_e)/C_e = \Delta C/C_e \ll 1$  on a  $\Delta G = RT(\Delta C/C_e)$ .

## II. Partie II.

### II.1. Procédure expérimentale



Dans la première partie de ce chapitre, nous donnons la description et le fonctionnement de notre dispositif d'épitaxie en phase liquide (EPL).

Dans la deuxième partie, nous présentons les substrats pour effectuer la croissance des couches épitaxiées silicium.

Dans la troisième partie, nous décrivons les méthodes de caractérisation des couches épitaxiées silicium.

## II.2. Description du dispositif expérimental

L'EPL est une technique simple permettant la croissance de composés ou d'alliages semi-conducteurs d'excellente qualité. L'appareillage utilisé est décrit dans la figure IV.11 est identique à celui utilisé pour faire la croissance de couches épitaxiales GaAs [179,180,181,182]. L'enceinte est constituée d'un tube en quartz ; elle comporte toutes les entrées et sorties à la même extrémité. Cette solution facilite les déplacements du four avec une longueur de tube réduite et permet un refroidissement rapide en fin d'expérimentation. Les surfaces intérieures de l'enceinte et la nacelle sont toujours isolées de l'atmosphère, ce qui évite une source importante de contamination. Un flux d'hydrogène moléculaire circule dans l'enceinte. La nacelle contient les bains ; 5 possibilités sont offertes (figure IV.12). la coulisse possède 2 encastréments capables de recevoir des substrats de 20x10mm<sup>2</sup> ; commandée par une tige de quartz, elle permet de positionner le substrat sous les bains. Le matériau utilisé est du graphite (POCO DFP4), remarquable pour ses faibles porosités et teneur en impuretés.

Le capteur de température est un thermocouple de type chromel-alumel. Il est logé dans la semelle de la nacelle à environ 4 mm sous le substrat. Le rôle de la régulation de température est d'obtenir des valeurs très stables, indépendantes des perturbations extérieures (variations de tension du secteur, de la température ambiante, du débit d'hydrogène) et d'imposer les programmes de température adéquats. Son principe est de comparer une mesure à la valeur de consigne et de réagir sur le système de façon à faire coïncider ces deux tensions. Cette fonction est réalisée par un thermocouple de régulation de type chromel-alumel et avec un câblage identique à celui du thermocouple de mesure. La consigne est générée par le régulateur.

Nous utilisons un four Sola Basic-Lindberg type 54356, de 3000 W, dont la température maximum est 1000°C.

### II.3. Principe de fonctionnement

Afin d'éviter toute oxydation, la nacelle est chargée dans la boîte à gants avec les composants intervenant lors de la croissance. Après chargement de la nacelle, un vide primaire est réalisé dans l'installation par une pompe à sorption fonctionnant la température de l'azote liquide. On obtient une pression inférieure à 1,1 mmHg. Après isolation de la pompe, on ouvre la bouteille d'hydrogène. Dès que la pression de 760mmHg est atteinte, on ouvre la vanne de sortie ; l'hydrogène est ensuite brûlé à sa sortie. Pendant le fonctionnement, on chauffe le réacteur d'épitaxie à la température choisie. A la fin de la croissance, le four est retiré, permettant ainsi un refroidissement rapide du réacteur.

En fin de manipulation, on ferme la bouteille d'hydrogène et on fait circuler de l'argon pur dans l'installation pour évacuer l'hydrogène restant.

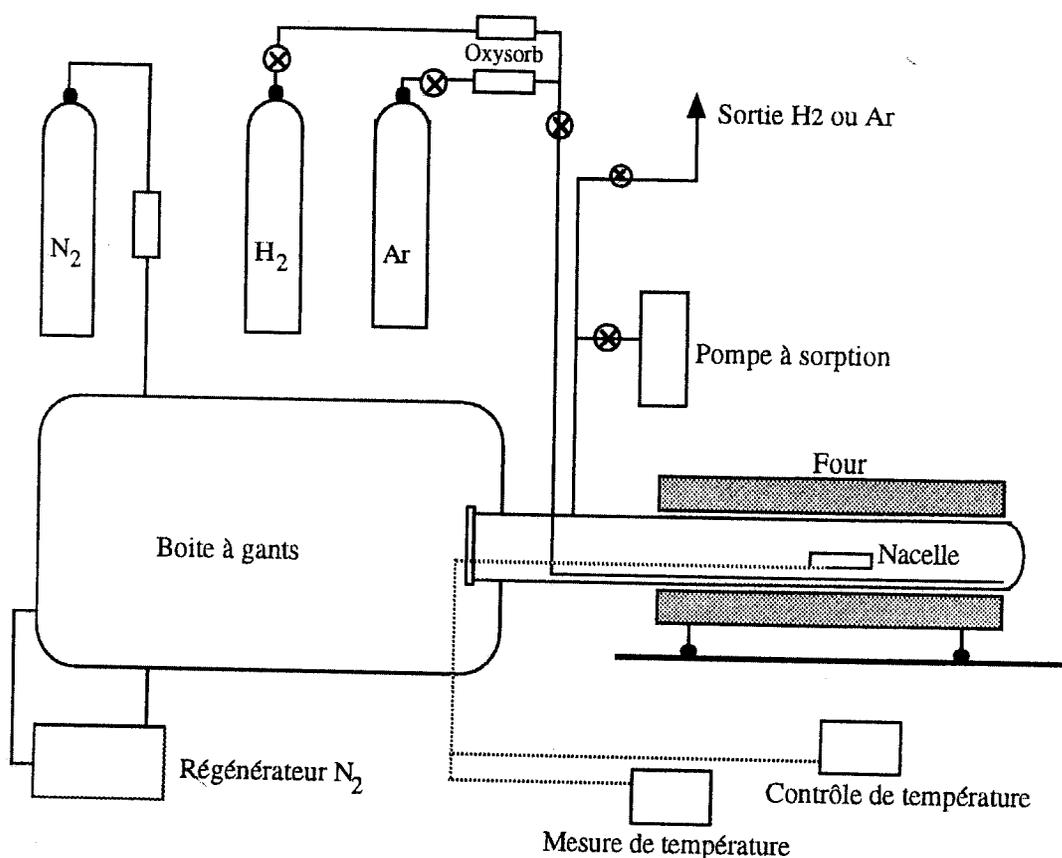


Figure IV.11 Schéma de l'installation d'épitaxie en phase liquide

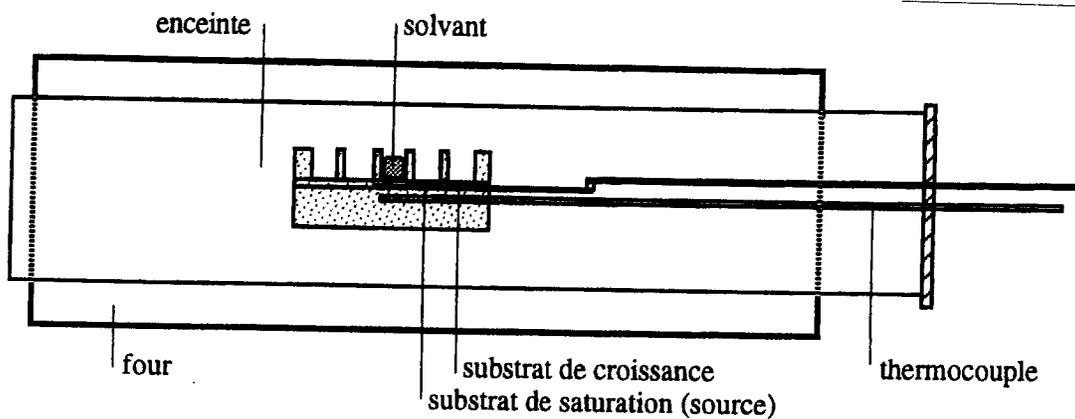


Figure IV.12 Schéma du réacteur d'épitaxie en phase liquide

La préparation de la surface de l'échantillon qui précède la croissance est une étape cruciale de l'EPL. En effet, la surface sert de modèle et de support aux couches que l'on va déposer. Aussi, elle doit être parfaitement propre, les contaminants de surface pouvant perturber la croissance épitaxiale. L'échantillon est d'abord dégraissé afin d'enlever les éventuels résidus organiques provenant du découpage ou du stockage des substrats. De plus, l'échantillon est généralement recouvert d'un oxyde natif, lorsqu'il est exposé à l'air. Cet oxyde est éliminé par HF. Le tableau IV.2 ci-dessous résume ces différentes étapes de préparation.

#### II.4. Programmes de température

Le but de notre travail est donc de réaliser des couches silicium par épitaxie en phase liquide pour application au domaine des cellules solaires. Cela revient tout d'abord à réaliser une couche mince de cellule sur le substrat silicium ensuite sur substrat silicium poreux qui est le but de ce travail.

La procédure d'EPL consiste à :

- Saturer en silicium un bain d'étain (Sn) ou de galium (Ga).
- Mise sous bain du substrat de croissance.
- Contrôle de la température durant la croissance.
- Séparation du substrat et du bain en fin de croissance.

Nous avons effectué trois types de programme de température suivi pendant l'expérience EPL. Le programme-I (cf fig IV.9) est un programme de croissance en 'equilibrium cooling' qui est souvent appliqué dans l'EPL. Son inconvénient est qu'il nécessite un bain permettant de dissoudre une grande quantité de silicium, c'est le cas du galium par exemple. Sinon, ce programme demande beaucoup de temps pour la croissance ; plus de 5 heures dans le cas du solvant indium [183].

**Tableau IV.2 Solution de nettoyage des substrats et des métaux**

Eléments	opérations	Solutions chimique utilisées	Temps
Substrats	Dégraissage	Trichloro-éthylène bouillant	10 min 10 min
	Rinçage	Acétone bouillant	
	Décapage	H <sub>2</sub> O désionisée H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 1 : 1 HF(40%) : H <sub>2</sub> O = 1 : 4	2 min quelques secondes jusqu'à hydrophobie
Sn	Dégraissage	Trichloro-éthylène bouillant	10 min 10 min
	Décapage	Acétone bouillant HF(40%) : HCl = 1 : 4	quelques secondes
Al	Dégraissage Décapage	Trichloro-éthylène bouillant HF(40%) : CH <sub>3</sub> OH = 1 : 4	10min quelques secondes



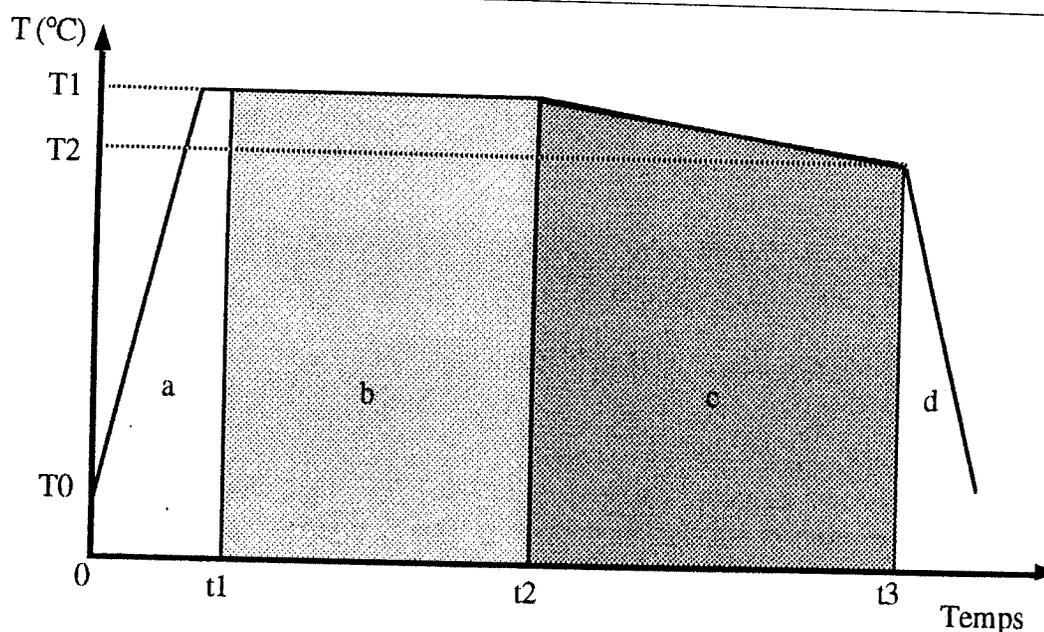


Figure IV.13: Programme -I de température suivi pendant l'expérience EPL

La croissance EPL par 'step cooling' (cf figure IV.9) offre une morphologie de surface supérieure par rapport à la croissance par 'cooling' [184], son seul inconvénient est que l'épaisseur de la couche déposée est très mince. Pour une sursaturation  $\Delta T = 21^\circ\text{C}$ , et une température de croissance de  $949^\circ\text{C}$ , Baglia [184] a eu une couche d'épaisseur allant jusqu'à  $5 \mu\text{m}$  pour un temps de croissance de 300 minutes.

Afin de profiter des avantages des deux programmes de croissance par EPL en combinant les deux techniques ('equilibrium cooling' et 'step cooling'). Le but étant la réalisation de couche avec une bonne morphologie de surface dans un temps raisonnable adapté à notre dispositif. Cette technique a été rapportée par le Dr Nurlaéla Rauf pour la première fois au LPM de l'INSA de Lyon. C'est donc la première fois que ce genre de programme est adopté pour la réalisation de couche épitaxiale. Avec cette technique, la croissance épitaxiale suit le programme-II de température (cf. figure IV.14). La croissance du cristal domine tout au long du domaine c1 (cf.figure IV.14) qui est assuré par le mécanisme 'equilibrium cooling'. Pour que la morphologie de surface soit plane (amélioration de l'état de surface), il a été nécessaire de continuer la croissance dans des conditions isothermes (cf. figure IV.14, domaine c2). Ceci explique notre choix pour ce nouveau programme de température.

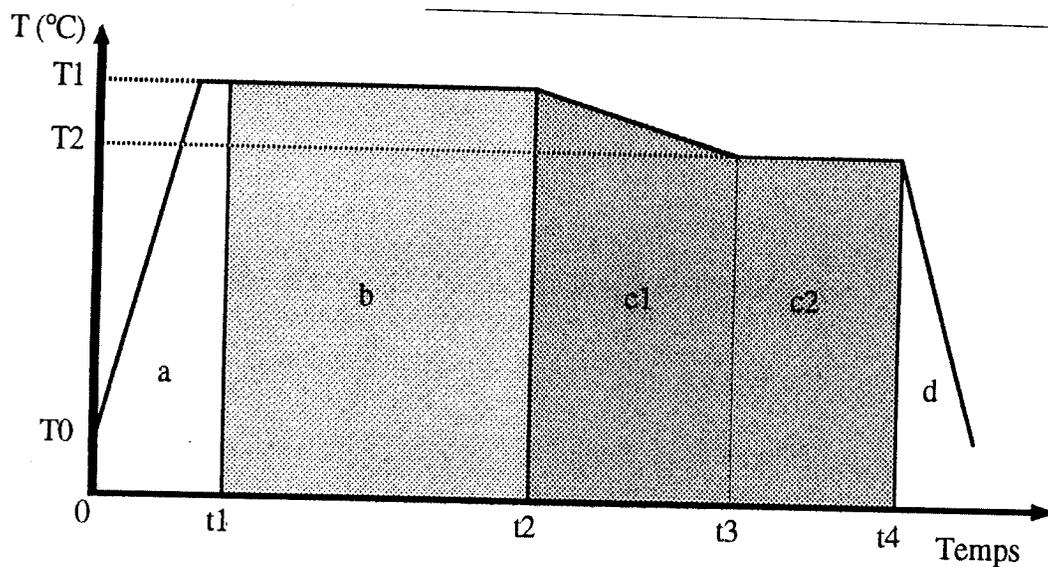


Figure IV.14: Programme -II de température suivi pendant la croissance EPL

Le programme-III est une modification du programme-II de température. Cette technique permet une sursaturation du bain en silicium bien avant de commencer la croissance, elle a pour avantage de permettre la croissance même des petits germes en silicium déposés par CVD sur des substrats céramiques.

## II.5. Le choix des substrats

La candidature potentielle de procédé de croissance par EPL, dans les domaines de la microélectronique et du photovoltaïque, lui réserve parmi les autres techniques, une place importante dans les années à venir. Ceci est d'autant plus vrai que le substrat de croissance est de très faible coût.

### II.5.1. Substrat silicium monocristallin

Il est nécessaire de faire une croissance de silicium sur un substrat silicium monocristallin dans le but de caractériser la couche. La croissance épitaxiale dépend beaucoup de la nature du substrat de croissance. Il est donc moins difficile de faire la croissance sur un substrat monocristallin.

### II.5.2. Substrat céramique

Le dépôt de silicium en phase liquide sur un substrat étranger est attirant pour les applications photovoltaïques, en raison du coût très bas par rapport aux substrats silicium. Des cellules solaires basées sur des couches minces de silicium peuvent être produites sur des substrats céramiques à faibles coûts. Pour une comparaison avec le prix actuel des plaquettes de silicium, le coût du substrat céramique ne devra pas, dans un prochain avenir, excéder 0.5 Euro/Wp. Ce chiffre correspond à 50 Euro/m<sup>2</sup> pour un rendement de conversion de 10%.

L'élaboration de couche silicium par épitaxie en phase liquide sur substrat « étranger » est plus difficile par rapport au substrat silicium. Un substrat efficace doit répondre à un certain nombre de critères dont on peut citer ici :

- a. bonnes caractéristiques de mouillabilité et de nucléation,
- b. une faible contamination de la couche de silicium,
- c. une dilatation thermique voisine du silicium cristallin et
- d. un bon support mécanique

Les matériaux utilisés pour l'élaboration de substrats sont choisis de manière à satisfaire ces conditions en plus d'un faible coût de procédé.

Une étude préliminaire sur les substrats commerciaux de différentes natures a permis de définir certaines exigences au niveau du substrat céramique :

- a. faible coefficient de dilatation thermique afin d'obtenir un bon accord dilatométrique entre le substrat et le dépôt de silicium cristallin ( $\alpha_{Si} = 4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  de 20-200°C) et de minimiser les contraintes thermiques résiduelles ;
- b. stabilité thermique et chimique jusqu'à 1400°C ;
- c. absence de diffusion entre le silicium et le substrat ;
- d. bonne résistance mécanique ;
- e. bon état de surface, pas de rugosité trop forte ;
- f. porosité ouverte faible (< 5%)

la combinaison de toutes ces caractéristiques oriente le choix du substrat vers les métaux céramiques.

Ainsi, des dépôts de silicium ont pu être réalisés sur des substrats céramiques de différentes natures. Cependant les pièces obtenues étant de petites tailles, les contraintes thermiques résiduelles engendrées par un mauvais accord dilatométrique entre le substrat et la couche de silicium sont trop faibles pour être à l'origine de fissures sur les échantillons.

Toutefois, il est préférable que le substrat ait un coefficient de dilatation légèrement supérieur à celui du silicium ( $\alpha_{Si} = 4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  de 20-200°C), mettant ainsi la couche de silicium sous compression lors du refroidissement. Dans le cas contraire, des fissures dans les

films déposés peuvent être observées ; c'est le cas de dépôt sur la silice qui a un coefficient de dilatation dix fois inférieur à celui de silicium (couche de silicium en traction).

Jusqu'à présent les principaux substrats pour l'industrie électronique sont en alumine. Mais la différence de dilatation thermique entre le silicium et l'alumine est trop importante et conduit à de fortes contraintes thermiques résiduelles dans la couche de silicium, surtout pour les dépôts à hautes température.

La sélection d'un matériau de bonne pureté et de dilatation thermique voisine du silicium est nécessaire mais pas suffisante à l'obtention d'une couche de silicium cristallin de bonne qualité. En effet, des études ont mis en évidence qu'il est important de bien contrôler la microstructure du substrat céramique élaboré (rugosité de surface, porosité, tailles de grains) afin de déposer la couche de silicium désirée. Il est également très important de mieux définir et de quantifier rapidement les exigences du substrat, tout particulièrement en ce qui concerne les caractéristiques mécanique, les propriétés diélectriques, la porosité, la rugosité de surface et la taille des grains.

Des études récentes [185,186] ont été menées afin d'optimiser la qualité de la couche de silicium en modifiant les propriétés du substrat. Ces modifications consistent de faire varier la microstructure (tout spécialement la taille des grains), la structure topographique (par attaque thermique révélatrice de joints de grains, par gravure laser) et la nature du substrat. C'est pourquoi l'attaque thermique des substrats céramiques se révèle être un procédé économique pour structurer la surface du matériau [187], permettant la création de sites de nucléation nécessaires à la croissance polycristalline du silicium. Quant à la croissance des grains, rendant le texture du substrat céramique grossière et modifiant ses propriétés, elle conduit à la diminution de la densité de joints de grains à la surface du substrat. En conséquence, le nombre de sites de nucléation du silicium sera réduit, et ainsi la taille des grains déposés pourrait être accrue.

En fait, la technique de déposition en phase vapeur permet la réalisation d'une couche de silicium sur pratiquement tous les types de substrats céramiques ; un atome de silicium présent à la surface du substrat constitue, alors, un site privilégié d'épitaxie. Concernant le dépôt en phase liquide, le choix du substrat est plus délicat, la présence de sites de silicium étant essentielle. En effet, pour une bonne qualité (taille de grains, cristallinité) et une vitesse élevée de dépôt de silicium, la surface du substrat devrait être constituée du maximum d'atomes de silicium, la surface du substrat devrait être du maximum d'atomes de silicium (sites de nucléation).



Pour faciliter la nucléation du silicium, [188,189] développent actuellement des dépôts en phase liquide sur des substrats céramiques à base de silicium. La composition de leurs matériaux conducteurs poreux (30-50% de porosité) à base de SiAlON évolue afin d'obtenir la conductivité souhaitée. Leur résultat indique que le recouvrement du substrat céramique par une couche de silicium est influencé par la quantité de sites de silicium disponibles à la surface de ce substrat. La couche de Si déposée sur leurs matériaux poreux étant non continue, leur étude met en évidence la nécessité de réaliser des films de Si sur des substrats plus denses.

La taille du germe joue un rôle important pour la croissance sur un substrat Si polycristallin ou un substrat céramique. La nucléation se fait grâce au dépôt de couche polycristallin par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) réalisé sur un substrat céramique. Par ailleurs, pour avoir une croissance par EPL, il est nécessaire que les germes de croissance aient une taille de rayon au moins égale au rayon critique de nucléation [190]. En cas de non-satisfaction de cette condition, les germes en question se dissolvent pendant la croissance épitaxiale. L'application des lois de la thermodynamique [190], montrent que la taille critique ( $R_c$ ) du germe dépend à la fois de la température de saturation et de la manière dont la sursaturation peut être effectuée.

avec  $\gamma_{LS}$  : énergie d'interface liquide-solide

$\Omega$  : volume occupé par un atome cristallin

$K_B$  : constante de Boltzmann

$B$  : paramètre spécifique du matériau du système silicium/solution-métal.



**Tableau IV.2 propriétés des différents matériaux utilisés comme substrats dans le domaine de, l'électronique[7]**

Propriétés	Coefficient d'expansion thermique (20-200°C) $10^{-6} K^{-1}$	Résistance à la rupture (MPa)	Constante diélectrique (à 1MHz)	Conductivité thermique (W/mK)	Température de mise en œuvre (°C)
Alumine( $Al_2O_3$ )	6.5	280	9.4	25	1500
SiC(2%BeO)	3.7	420	42	270	2000
$Si_3N_4$	2.3	350	7.0	33	1600
AlN	4.2	350	8.8	230	1900
BeO	6.8	250	6.8	290	2000
Mullite	4.0	200	6.5	7	1400
Verre borosilicate	3.0	70	4.0	2	800
Verre+céramique	3.0	210	5.0	5	950

### III. Croissance de silicium par épitaxie en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur est une étape-clé dans la fabrication des composants à semiconducteurs. Il consiste à former une couche solide non volatile à la surface d'un substrat par décomposition et/ou réaction chimique en phase vapeur d'espèces chimiques (réactifs) qui contiennent les constituants voulus. Le silane ( $SiH_4$ ) est presque universellement utilisé comme source gazeuse dans les systèmes de dépôt LPCVD en anglais Low Pressure Chemical Deposition de polysilicium, à cause d'une part de sa réactivité à basse température, et d'autre part parce qu'il permet un dépôt uniforme sur les marches d'oxyde.



les halosilanes (dichlorosilane, trichlorosilane,...) étant plutôt réservés aux dépôts sélectifs à travers des zones gravées sur un substrat diélectrique ( $\text{SiO}_2$ ,...).

Les gaz réactifs sont introduits dans la chambre de réaction puis déposés sur le substrat directement à partir de la phase gazeuse. Une grande variété de couches minces utilisées dans les circuits intégrés de la dernière génération, la VLSI (Very-Large Scale Integration) sont préparés par CVD (Chemical Vapeur Deposition). Les dépôts diffèrent par le mode d'activation qui peut être:

- Thermique: pyrolyse des gaz, le chauffage se fait par une résistance (effet Joule) ou par conduction(suscepteur).
- Décharge dans un plasma (PECVD de l'anglais, Plasma-Enhanced CVD): Apport d'énergie à travers un plasma sous pression réduite,
- Photons (Laser CVD): activation par flash de lumière,
- Transfert d'énergie par une source de lumière (lampes UV).

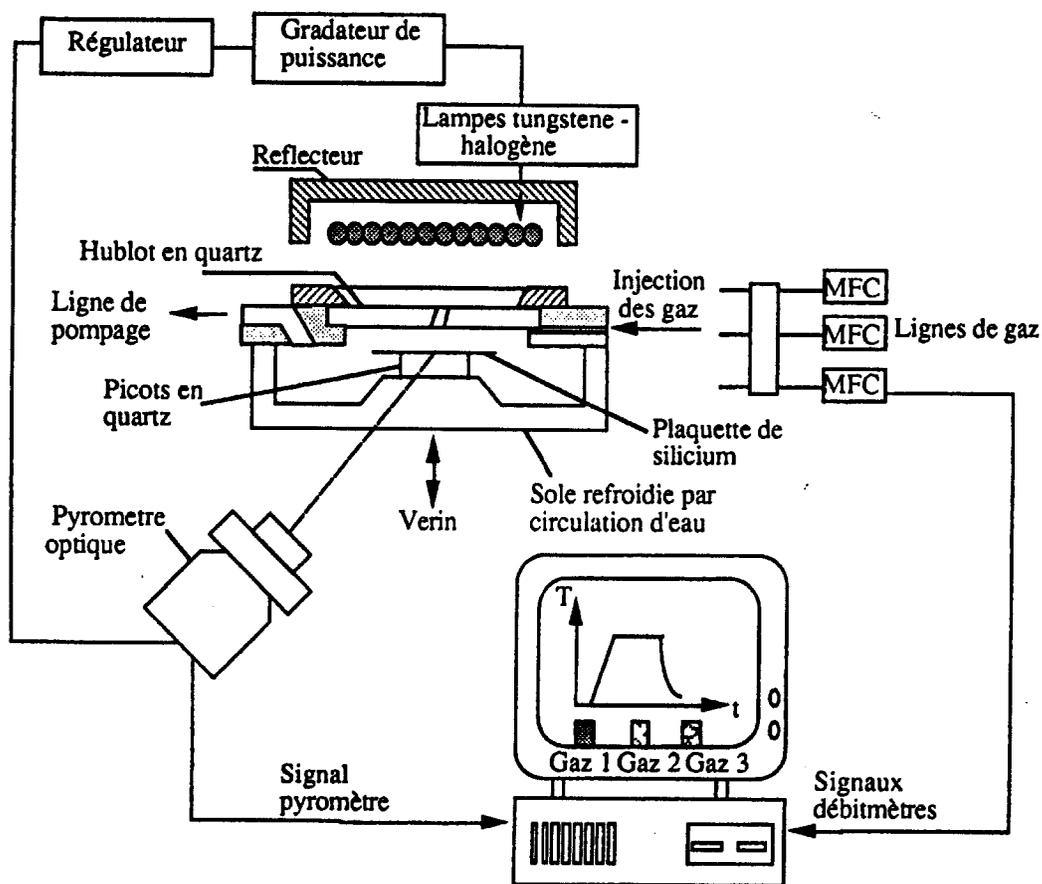


Figure IV.15 : schéma descriptif du réacteur et des accessoires de contrôle et suivi du dépôt RTCVD de polysilicium dans un réacteur FAV 4

### III.1. Principe de base du dépôt CVD

La figure IV.16 indique les différentes étapes développées dans le dépôt CVD qui sont respectivement:

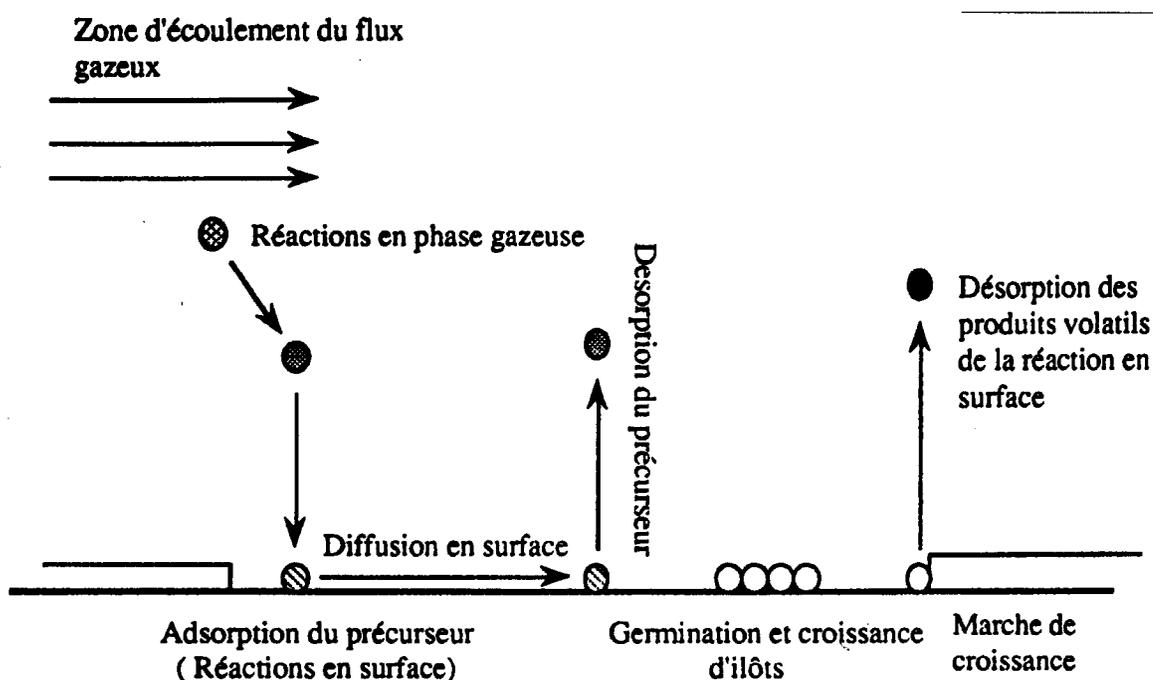


Figure IV.16: Schéma des différentes étapes développées pour la formation d'une couche mince de polysilicium par dépôt chimique en phase vapeur.

#### III.1.a. Activation et transport des espèces réactives vers la surface:

Les espèces chimiques sont excitées optiquement ou thermiquement selon les techniques citées auparavant. Le transport est gouverné par la dynamique des fluides et par la diffusion à l'intérieur de la masse gazeuse. Ces phénomènes sont bien évidemment fortement influencés par la géométrie de la chambre de réaction ainsi par d'autres facteurs critiques, tels que la distribution et le positionnement des injecteurs.

#### III.1.b. Transport à travers la couche limite:

Il se forme au voisinage de toute surface à l'intérieur du réacteur (substrat, parois,...), une couche limite établie par les forces visqueuses. La vitesse d'écoulement des gaz décroît à partir de sa valeur moyenne dans la masse gazeuse vers la surface du substrat où elle s'annule.

L'épaisseur de cette couche limite est déterminée par plusieurs paramètres dont la pression, la température, et le flux gazeux. Comme la température varie entre les parois et la masse gazeuse, un gradient thermique s'installe à travers la couche limite. Ce gradient thermique permet d'activer les espèces chimiques qui traversent cette couche limite en direction du substrat. Ce mouvement est principalement déterminé par la diffusion et est donc influencé à la fois par le flux et la température à proximité du substrat.

### III.1.c. Adsorption des espèces réactives à la surface du substrat:

Après avoir atteint la surface du substrat, les espèces réactives sont adsorbées. Ce phénomène est gouverné par la distribution des atomes du substrat aussi bien que par le recouvrement de cette surface par d'autres atomes comme les dopants ou les contaminants.

### III.1.d. Réactions chimiques:

La figure suivante schématise les deux régimes de réactions que nous retrouvons habituellement dans les dépôts CVD.

Selon que les réactions chimiques se fassent en surface ou en phase gazeuse, on parlera de réactions hétérogènes ou de réactions homogènes.

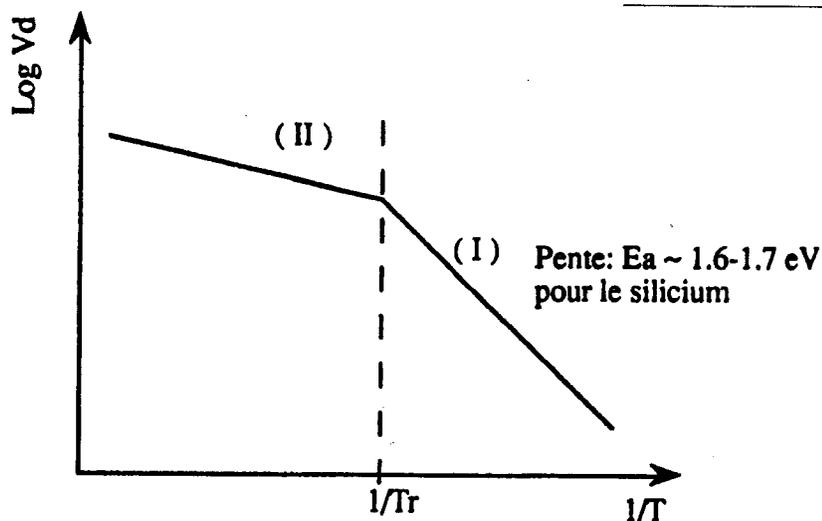


Figure IV.17: Diagramme d'Arrhénius représentant les deux régimes de réaction (limitée en surface ou en phase gazeuse) observés dans le dépôt CVD du polysilicium.

En général, les réactions en surface sont plus souhaitables puisqu'elles ont lieu sélectivement sur les surfaces chaudes et donnent des couches de bonne homogénéité d'épaisseur, dans la mesure où la température du substrat est uniformément bien contrôlée.

Dans ce cas, la vitesse de réaction en surface augmente avec la température selon la loi d'Arrhénius (Zone I sur la figure IV.17)

$$V_d = V_0 \exp (-E_a/k_B T),$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation apparente,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $V_0$  une constante. Dans cette zone, les réactions de surface contrôlent la vitesse de croissance, car le taux de décomposition à l'interface gaz-substrat est inférieur au taux d'incorporation des espèces réactives. La mobilité de surface adsorbées est dans ce cas le facteur dominant qui limite la réaction chimique.

Aux températures élevées, la vitesse de réaction dépasse celle à laquelle les espèces réactives arrivent en surface, et la réaction est donc limitée par le transfert de masse (Zone II sur la figure IV.17). Ce dernier régime est gouverné par le coefficient de diffusion qui dépend faiblement de la température ( $T^{3/2}$ ), mais est sensible à la pression et au flux gazeux. Le coefficient de diffusion en phase gazeuse est défini par:

$$Dg = C \eta / \rho$$

où  $C$  est un coefficient empirique ( $1,3 < C < 1,5$ ),  $\eta$  est la viscosité et  $\rho$  la densité du gaz qui est proportionnelle à la pression. La transition entre les deux régimes de croissance est déterminée par le nombre de Sherwood,  $Sh$ , défini par la relation suivante:

$$Sh = k_s \delta / Dg$$

$k_s$  étant le coefficient cinétique de la réaction de surface, et  $\delta$  l'épaisseur de la couche limite. Lorsque  $Sh \ll 1$ , la réaction est contrôlée en surface, alors que dans le cas contraire où  $Sh \gg 1$  elle est limitée par le transfert du gaz réactif à travers la couche limite.



L'effet de la pression est dominé par la variation du coefficient de diffusion en phase gazeuse,  $D_g$ , lequel est inversement proportionnel à la pression dans le réacteur. Quand la pression diminue, on favorise le dépôt par réaction en surface et logiquement la température de transition entre les deux régimes devrait se déplacer vers les hautes températures. A titre indicatif, on notera que lorsque l'on passe de la pression atmosphérique à une pression de 1 torr,  $D_g$  augmente de trois ordres de grandeurs, l'épaisseur de la couche limite ne changeant que d'un facteur 3 à 10. En dépit de la basse pression, les vitesses de dépôt augmentent seulement d'un ordre de grandeur par rapport à celles obtenues à pression atmosphérique. Cette différence est sans doute liée à la forte dilution du gaz réactif habituellement utilisée en APCVD. .

Afin d'obtenir la meilleure uniformité d'épaisseur des couches déposées, on doit choisir des conditions pour lesquelles l'un des deux régimes est dominant de façon que le dépôt soit moins sensible aux variables qui sont faiblement contrôlées dans un réacteur donné. Cependant d'autres facteurs, tels que la vitesse de dépôt ou la taille des grains peuvent nous imposer d'opérer le dépôt autour de la zone de transition entre les deux régimes. Les deux dernières étapes du cycle de dépôt sont la désorption des sous-produits des réactions en surface et leur transfert à travers la masse gazeuse vers la zone d'extraction.

### **III.2. CVD dans réacteur classique: cas du silicium polycristallin**

#### **III.2.1. Hydrodynamique des gaz:**

C'est le transport des espèces réactives dans la masse gazeuse qui régule leur incorporation dans le film. La convection naturelle établie par les gradients thermiques existant dans la masse gazeuse entraîne un écoulement turbulent des gaz au niveau de la plaquette alors que la convection forcée, induite par une action mécanique (pompage, débit gazeux,...) permet un écoulement des gaz indépendant des gradients de température. C'est bien entendu ce dernier type d'écoulement qui sera recherché pour l'obtention de couches homogènes.

L'écoulement gazeux dans le régime de convection forcée est caractérisé par le nombre de Reynolds,  $Re$ , défini par:

$$Re = L. v. \rho / \eta$$



où  $L$  correspond à une dimension caractéristique du réacteur (exemple: diamètre d'un réacteur cylindrique),  $v$  est la vitesse moyenne d'écoulement des gaz qui dépend du débit gazeux et de la vitesse de pompage, enfin  $\rho$  et  $\eta$  correspondent respectivement à la densité volumique et à la viscosité dynamique du gaz. La transition entre le régime d'écoulement laminaire et le régime turbulent se fait pour  $Re = 2300$ .

D'autre part, les effets de dépletion du gaz réactif constituent l'une des sources d'inhomogénéité du dépôt. Ils sont définis par un facteur important, à savoir le nombre de Peclet  $N_p$ :

$$N_p = L \cdot v / D_g$$

Afin d'éviter ces effets de dépletion on doit faire en sorte que le nombre  $N_p$  soit suffisamment élevé. Dans le cas contraire, où par exemple l'on désire augmenter la pression partielle de gaz réactif tout en conservant la pression totale dans l'enceinte, on doit s'attendre à une sursaturation de la vitesse de dépôt qui est due à une réduction de  $N_p$  consécutive à celle de la vitesse d'écoulement (plus faible débit ou vitesse de pompage). En fait, lorsque le rapport  $N_p/Sh$  est assez élevé, le flux gazeux est suffisant par rapport à la consommation des espèces. Cette condition est favorisée par le dépôt LPCVD (à basse température) caractérisé par  $Sh < 1$ . Enfin, la dépletion est remarquée lorsque l'on dévie de la relation de linéarité qui existe entre la vitesse de dépôt et la concentration de silane.

### III.2.2. Modèles réactionnels

Dans le cas du dépôt LPCVD de polysilicium, il est généralement admis que les réactions en phase gazeuse sont négligeables sous les conditions habituelles de pression (0,1-0,5 Torr) et de température (600-620°C). La croissance des couches est supposée être complètement due à la décomposition hétérogène du silane en silicium et de l'hydrogène à la surface du substrat. Cette supposition est confirmée expérimentalement lors des procédés de dopage in-situ où de faibles quantités de phosphines ( $PH_3$ ) sont rajoutées au mélange gazeux. En effet, Meyerson et coll., ont remarqué que la vitesse de dépôt chute brutalement (d'un facteur 25) et ce à cause du fort coefficient de collage des molécules de phosphine adsorbées (40 fois plus élevé que celui du silane) qui bloquent les sites vacants pour l'adsorption du silane en surface.



### III.2.2.a Cinétiques de dépôt du silicium polycristallin:

#### Mécanismes de réactions homogènes

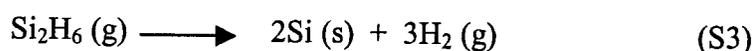
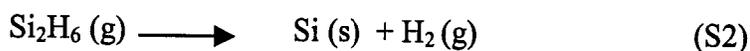
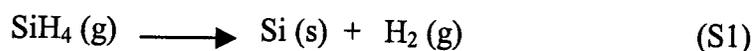
Les réactions en phase gazeuse jouent un rôle dominant dans l'épithaxie du silicium par décomposition du silane à pression atmosphérique. Coltrin et coll. ont démontré que sous ces conditions, la croissance peut être presque entièrement due aux espèces intermédiaires formées dans la phase gazeuse. Un traitement théorique complet des cinétiques chimiques en phase vapeur fait intervenir 17 espèces chimiques intermédiaires et 27 réactions homogènes possibles par les calculs d'équilibre thermochimiques.

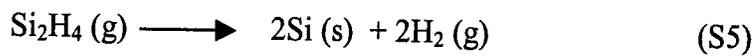
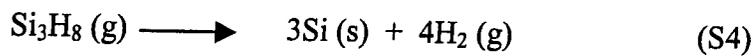
La réaction-clé du mécanisme cinétique en phase vapeur est la réaction de décomposition monomoléculaire de formation de silyène ( $\text{SiH}_2$ ) et d'hydrogène. Le silyène réagit facilement avec le silane pour former le disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) qui à son tour peut produire du trisilane ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ ) suivant la chaîne de polymérisation que nous présentons ci-dessous:



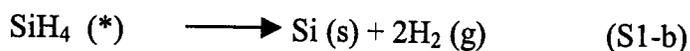
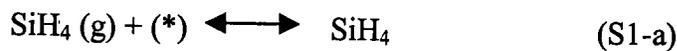
#### Mécanismes de réactions hétérogènes en surface

Les réactions en surface se font à partir du silane ou des espèces intermédiaires formées en phase gazeuse,





La première réaction e fait d'abord par un mécanisme à deux étapes d'adsorption/désorption + réaction, tel que décrit précédemment sur la figure IV.16, la deuxième réaction est à trois étapes, la troisième à quatre, etc; la formation du silyène pouvant se faire soit dans la phase gazeuse ou après adsorption du silane en surface. Ainsi pour le silane on a:



où (\*) indique un site libre de surface, et  $\text{SiH}_4 (*)$  est une molécule de silane adsorbée. De plus, puisqu'il a déjà été démontré expérimentalement que l'hydrogène inhibe l'adsorption du silane, nous incluons aussi l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur les sites vacants de surface:



Certains auteurs associent le régime de transfert de masse à la décomposition des espèces intermédiaires produites par les réactions homogènes de silane, et le régime de réaction en surface à la décomposition directe du silane. Les figures déterminées à partir de calculs thermodynamiques semblent indiquer que sous des conditions de basse pression ou en présence de gaz inerte, la transition entre les deux régimes apparaît à température plus basse. En effet, elle peut passer de 950°C à pression atmosphérique (APCVD) à moins de 700°C pour les dépôts LPCVD (< 1 torr). En d'autres termes, cela signifie que la basse pression ou l'utilisation d'un gaz inerte ont un effet accélérateur sur les réactions homogènes de  $\text{SiH}_4$ . On remarquera au passage que ces résultats sont en complète contradiction avec ceux prévus par le modèle déjà décrit de la couche limite. En fait, ce dernier modèle devrait tenir compte du coefficient de collage du silane, (RSC de l'anglais, Reactive Sticking Coefficient) qui correspond à la probabilité qu'une molécule de silane pour s'incorporer dans le silicium solide après collision avec la surface. D'après Buss et coll., ce coefficient est une mesure convenable de la vitesse de dépôt, notamment lorsque celui-ci est limité par les réactions en



surface. Ces auteurs trouvent en particulier, que RSC dépend de la pression partielle de silane, et que la variation d'énergie d'activation en fonction de la température est en fait le reflet de cette dépendance. En considérant le même mécanisme de réaction en surface à deux étapes, Seto avait déjà rapporté que la vitesse de dépôt est d'ordre un pour les basses pressions de silane, et d'ordre zéro pour les pressions élevées. L'expression de la vitesse de dépôt donnée par Seto et reprise plus tard par Van Den Brekel et coll. , est donnée sous la forme:

$$V_d = a.P_{SiH_4} / (1 + b.P_{SiH_4})$$

où a et b sont des constantes qui dépendent des facteurs cinétiques des réaction S1-a, b et c).

Cette relation est obtenue en considérant l'adsorption de Langmuir-Hinshelwood qui relie le taux de recouvrement de surface aux concentrations de gaz à proximité du substrat. On notera, par ailleurs que l'effet de la température est dicté par les facteurs cinétiques.



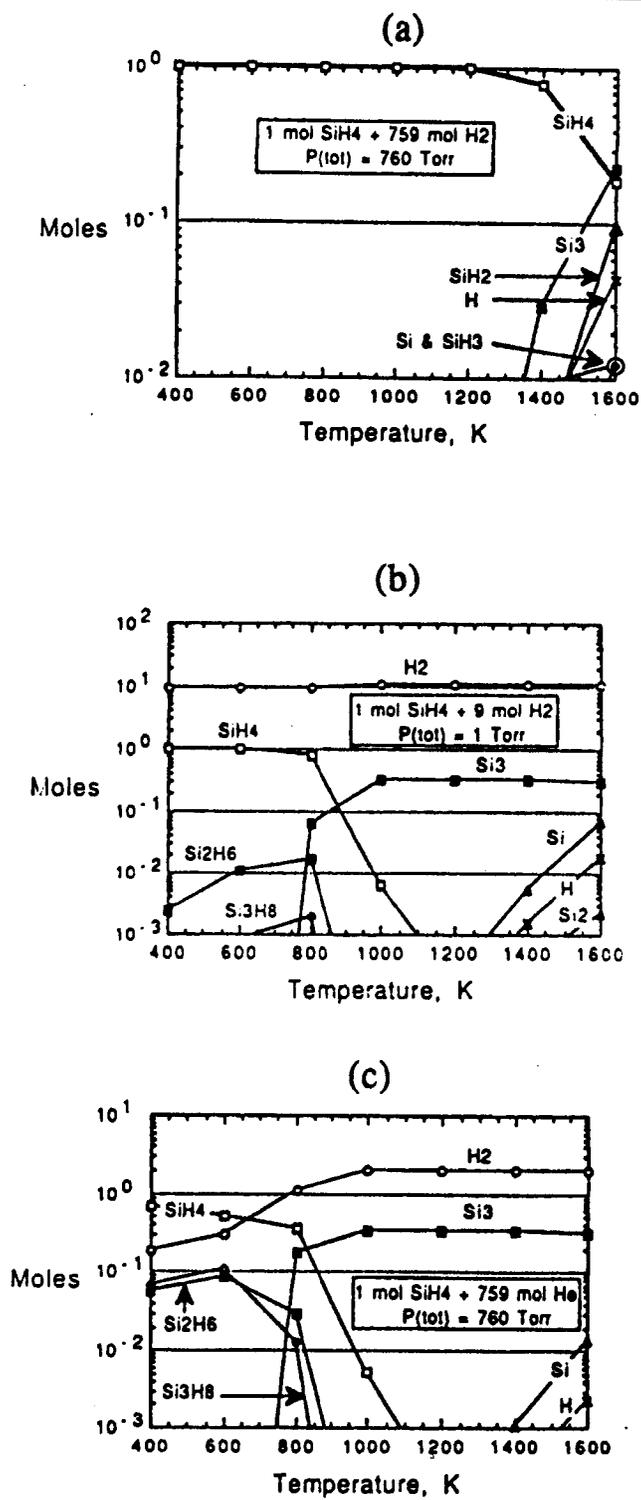


Figure IV.18: Compositions calculées des espèces en phase gazeuses. (a) à pression atmosphérique, (b) sous basse pression (1 torr), (c) effet du gaz porteur ( $\text{H}_2$  ou  $\text{He}$ ) à pression atmosphérique.

**Chapitre V**  
**Applications du silicium poreux**  
**Applications aux cellules solaires photovoltaïques**

Ce chapitre comporte les principales applications du silicium poreux dans le domaine technologique.

La première partie s'intéresse à l'application du SiP aux dispositifs d'affichage de grande surface grâce aux changements de couleurs de luminescence dans des milieux de constante diélectrique variable.

La deuxième partie de ce chapitre nous renseigne sur l'utilisation du SiP dans les dispositifs microélectronique qui utilisera la forme oxydée de ce matériau.

La troisième partie s'intéresse à l'utilisation du SiP dans les capteurs chimiques et biochimiques.

La quatrième partie sera consacrée aux microcapteurs thermiques nous étudions le phénomène de transport thermique.

La cinquième partie sera composée de :

Un travail bibliographique qui comportera des rappels théoriques sur le principe de couches anti-reflet dans les cellules solaires en rappelant les aspects techniques d'une cellule photovoltaïque en citant les différentes manières de pertes de photons, et afin de remédier à ce problème plusieurs méthodes de confinement optiques sont présentées dont la texturisation par le silicium poreux, sujet de notre étude.

Un travail expérimental qui comporte nos travaux envisagés dans le cadre de cette étude, concernent les propriétés optiques et électriques des jonctions  $p/n^+$  réalisées sur un substrat de silicium avec un émetteur partiellement poreux obtenu sous différentes conditions de formation du SiP (porosité, épaisseur de la couche poreuse, paramètres du substrat, épaisseur de l'émetteur etc...). l'objectif étant d'optimiser les propriétés anti-réfléchissantes de la couche poreuse. Par ailleurs, nous montrons qu'un traitement d'oxydation améliore les propriétés optiques de la couche anti-reflet et donc les propriétés électriques de la jonction SiP  $p/n^+$ . L'analyse par spectroscopie d'ellipsométrie, par mesure de réflexion et réponses spectrales, pourront être comparées à celles des couches anti-reflet obtenues classiquement par les techniques de dépôt chimique.

Un impact économique de la présente étude touchera directement le coût d'exploitation de l'énergie solaire.



Nos travaux se poursuivent dans l'étude de l'utilisation de couches de SiP graduelles comme couches sacrificielles ainsi comme support de couche épitaxiée afin d'être transférées sur support économique comme le verre ou les céramiques dans le but de la réalisation de cellules solaires minces sujet de la sixième partie de ce chapitre.

### I. Dispositifs d'affichage de grande surface

Les échantillons de SiP laissés dans l'électrolyte après leur formation, font apparaître une faible luminescence de couleur verte. Chazalviel et coll. [1] expliquent ce changement de la luminescence rouge au vert par la variation de la constante diélectrique  $\epsilon$  des milieux dans lesquels baigne la microstructure. Le spectre de PL d'un même échantillon de SiP gardé dans l'électrolyte HF après son anodisation puis immergé dans différents solvants de divers constantes diélectriques après avoir été rincé dans l'eau désionisée est représenté sur la figure V.1. on remarque un décalage du pic de luminescence verte vers le rouge quand la constante diélectrique du milieu d'immersion diminue. Ceci est dû au fait que les états électroniques localisés responsables de la luminescence rouge ne sont plus accessibles aux porteurs de charges en raison de la relaxation de la constante diélectrique dans l'électrolyte aqueux.

L'émission la plus intense est celle qui se décale vers le bleu quand la constante diélectrique du milieu avec lequel la microstructure est mise en contact augmente. Ce qui favorise l'utilisation du SiP dans les dispositifs d'affichage.

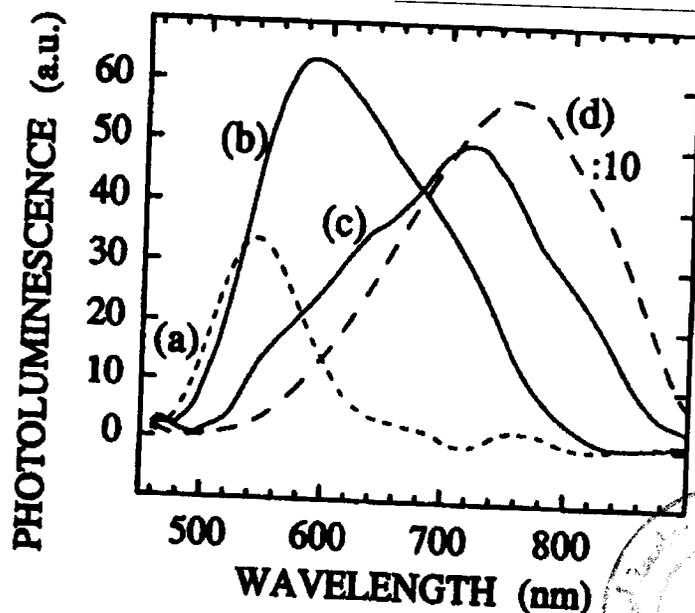


Figure V.1 : Spectre de PL d'un échantillon de SiP gardé dans des solvants de différentes constantes diélectriques : (a) HF ( $\epsilon > 80$ ), (b) dioxolane ( $\epsilon \approx 6$ ),

(c) dioxane ( $\epsilon = 2.2$ ), (d) air ( $\epsilon = 1$ ) [1]

### **III. En qualité d'isolant dans les dispositifs microélectroniques**

Le silicium poreux oxydé est utilisé comme isolant électrique. Sa constante diélectrique  $\epsilon$  est comprise entre 6 et 11.

Le silicium meso-poreux est connu comme isolant électrique, même à faible porosité, cependant l'explication de sa forte résistivité électrique est encore à l'étude [2]. Différents mécanismes de transport sont proposés et semblent converger vers le piégeage des porteurs libres aux états d'interface très nombreux vue la grande surface spécifique du silicium poreux [2, 3].

### **IV. Applications aux capteurs chimiques et biochimiques**

La morphologie du silicium poreux, sa grande surface spécifique et sa forte réactivité chimique en font un matériau propice à l'analyse de gaz ou liquides in-situ. Lorsque les molécules sont absorbées à la surface du silicium poreux, certaines de ses caractéristiques (résistance, capacité ou photoluminescence) sont modifiées et peuvent être mesurées. L'utilisation du silicium poreux dans les capteurs gaz ou biochimiques se développe depuis une quinzaine d'années. Une membrane de silicium poreux peut alors être utilisée comme couche active du capteur, par exemple une électrode de référence d'un ISFET ou comme matrice pour immobiliser des molécules (enzymes [4], brin d'ADN, etc...). Le capteur d'humidité Figure(V.2), a été développé à l'IMSAS (institute for Microsensors, actuators and Systems) en Allemagne [4].

Son principe de fonctionnement est fondé sur l'adsorption et la concentration de la vapeur d'eau dans les pores. La vapeur modifie à la fois la capacité et la permittivité de la couche poreuse.  $N_2$ ,  $NO$ ,  $CO$  et des hydrocarbures peuvent également être détectés à l'aide de ce genre de capteurs.

Les capteurs à couche de silicium poreux présentent souvent une très grande sensibilité ; cependant leur sélectivité n'est pas toujours optimale, leurs caractéristiques ainsi que leur stabilité évoluent au cours du temps.

### **V. Applications biomédicales (microcapteurs thermiques)**

Les nouveaux besoins et contraintes de la médecine et de labiométrie humaine nécessitent la création de dispositifs de mesure répondant aux critères suivants :



- diminution de l'agressivité des interventions par le recours de plus en plus fréquent à des techniques mini invasives (coelmoscopie, navigation endovasculaire,...) ou non invasive.
- Recours à des dispositifs à usage unique permettant d'éliminer les risques de contamination inter sujets.
- Développement de dispositifs ambulatoires, pour le suivi en conditions normales de fonctions physiologiques (rythme cardiaque, pH gastrique, glycémie,...) ou la réhabilitation de fonctions déficientes.

Les microtechnologies permettant la réalisation d'une nouvelle génération de microcapteurs et microsystèmes répondant à ces exigences.

La microcirculation sanguine est indiquée par la mesure de la conductivité thermique tissulaire in-vivo sous la forme d'une aiguille implantable.

#### **A- Principe de la mesure**

La diffusion de chaleur dans un tissu vivant permet la quantification des possibilités d'échanges du réseau microcirculatoire [5]. La quantification de l'irrigation sanguine tissulaire est réalisée par la mesure de la conductivité thermique tissulaire.

La conductivité thermique tissulaire dépend de 2 paramètres physiques :

- la conductivité thermique qui est relative au matériau considéré (proportion de protéines, d'eau et de lipides).
- La convection thermique, qui dépend de la quantité et de la nature des fluides en mouvement, ici, la microcirculation sanguine.

L'échelle de conductivité thermique tissulaire chez l'homme s'étend de 0 à 10 mW/cm.°C. La mesure de la conductivité thermique nécessite un microsystème actif in-vivo [5]. Une source de chaleur crée localement une différence de température de 2°C entre un point chaud et un point de référence situé à quelques millimètres de celui-ci. La puissance dissipée  $P_{diss}$  nécessaire au maintien du gradient de température thermique du milieu  $K_{eff}$  est utilisée pour quantifier la microcirculation locale.

Pour effectuer une mesure efficace de la conductivité thermique, le champ thermique doit être confiné autour de l'élément chauffant avec un rayon maximum de 3 mm. En effet, l'écoulement du flux de chaleur doit se produire uniquement à travers le tissu et non pas dans le capteur. Ainsi la différence de température entre les deux points de mesures sera



significative de la conductivité thermique du tissu et sera indépendante des fuites thermiques dans le capteur de conductivité  $K_p$ .

La résolution sur la conductivité thermique  $K_{eff}$  doit atteindre  $0.01 \text{ mW/cm}^\circ\text{C}$  soit  $1/1000$  sur l'étendue de mesure  $0-10 \text{ mW/cm}^\circ\text{C}$ . la sensibilité ( $\Delta P_{injectée} / \Delta K_{eff}$ ) doit être de l'ordre de  $1 \text{ mW}$  par  $\text{mW/cm}^\circ\text{C}$ .

L'insertion d'une couche de Si poreux sur un substrat en silicium monolithique limite le champ autour de la zone de chauffage utile, mais il subsiste une fuite thermique par le substrat en silicium ce qui engendre une réduction du rendement thermique du dispositif et l'écartement des isothermes le long de l'aiguille.

#### **IV. Couches antireflet dans les cellules photovoltaïques**

##### **IV.1. Aspects techniques des cellules photovoltaïques**

Ce paragraphe est divisé en cinq sections, dont la première décrit brièvement le principe d'une cellule photovoltaïque et la deuxième les types de matériaux utilisés. La troisième et la quatrième sections sont consacrées aux traitements qui conduisent à la réduction des pertes optiques sur la surface avant de la cellule. Les techniques classiques sont comparées avec celle utilisant le SiP. La dernière section comporte l'intégration du SiP dans les cellules photovoltaïques. Les résultats des performances des cellules photovoltaïques utilisant le SiP traitées par oxydation anodique ou thermique rapide (RTO) sont présentées, ce qui permettra de montrer l'effort de ce travail dans ce domaine.

##### **IV.2. Principe d'une cellule photovoltaïque**

La cellule photovoltaïque 'classique' est constituée d'une plaque de silicium de type p de  $200 \mu\text{m}$  d'épaisseur sur laquelle a été réalisée la jonction  $n^+/p$  collectrice par diffusion de phosphore sur une profondeur de  $0.3 \mu\text{m}$ . La résistivité du matériau de base est comprise entre  $0.3$  et  $10 \Omega\text{cm}$ . La surface arrière est métallisée soit entièrement soit sous forme d'une grille pour réaliser un contact ohmique. En outre il est possible de réaliser une diffusion  $p^+$  sur cette face arrière pour créer un champ électrique supplémentaire (Back Surface Field BSF) afin d'assurer la réflexion de photoélectrons vers l'électrode collectrice de la face avant. Le contact sur la région  $n^+$  est également pris par métallisation : il a la forme d'une grille qui

limite la résistance série de la cellule en n'occultant que 5 à 10% de la face d'entrée de la cellule photovoltaïque à la lumière. Une couche de  $\text{SiO}_2$  ou/et de  $\text{TiO}_2$  est généralement déposée sur cette face avant pour adapter les indices respectifs de l'air et du silicium et diminuer les pertes par réflexion de photons incidents. Le rôle de la couche  $\text{SiO}_2$  est aussi de passiver la surface de l'émetteur  $n^+$ .

Voilà l'essentiel d'une cellule photovoltaïque simple, alors qu'en réalité la configuration peut être bien plus raffinée pour assurer de hautes performances.

#### IV.2.1. Type du matériau

Un paramètre décisif sur le rendement maximal d'une cellule photovoltaïque est le choix du matériau de base [6].

L'usage du *Si monocristallin* a permis d'obtenir des rendements supérieurs à 25% pour des cellules d'élaboration très complexe. L'absence de joints de grain, qui représentent des centres de recombinaison conduit à des propriétés électriques optimales au départ. Les traitements de texturisation de la face avant pour réduire les pertes optiques sont très efficaces, car la présence d'une seule orientation cristallographique ( $\langle 100 \rangle$ ) conduit uniformément aux meilleurs résultats (voir aussi paragraphe 1.4.3.2.). Au niveau industriel où le coût de production est important, des cellules de structure simple de rendement de 15% - 17% sont obtenues. Mais malgré la réduction des étapes de traitement le coût de fabrication d'une plaquette de Si monocristallin reste élevé. Il faut dire, que contrairement aux techniques de couches minces, le photovoltaïque du si cristallin a un besoin d'environ 500  $\mu\text{m}$  épaisseur de Si au départ pour réaliser une cellule d'une épaisseur d'environ 215  $\mu\text{m}$ . Donc, le coût de ce matériau est un des facteurs déterminant du prix final d'un module photovoltaïque.

Pour cette raison, on accepte un rendement plus faible (théoriquement ~18% maximal) en s'orientant vers le Si multicristallin (mc-Si). Il est obtenu par solidification directionnelle de déchets de silicium (porté à la fusion) provenant de la microélectronique de faible coût. Il correspond bien aux besoins des industriels. Par contre on a affaire à un matériau, qui premièrement possède des propriétés électriques moins bonnes que le Si monocristallin à cause de nombreux joints de grains, empêchant la collecte de tous les porteurs de charge photogénérés, et deuxièmement présente une surface avec différentes orientations cristallographiques. Sur une telle surface, les traitements de texturisation appliqués jusqu'à présent étant anisotropes, se montrent beaucoup moins efficaces que lorsqu'ils sont utilisés en surface monocristalline. Les pertes optiques dues au caractère multicristallin du Si sont de



30% après un traitement de texturisation NaOH, alors que le même traitement d'une surface monocristalline orientée <100> permet de réduire ces pertes à ~10%. Sachant, que même les meilleures caractéristiques électriques d'un matériau ne peuvent assurer la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique que sur la base de ce qui y est absorbé, la mise au point d'une technique permettant de réduire la réflectivité indépendamment de l'orientation cristallographique est donc très importante pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques.

L'effet photoélectrique a été découvert par A. E. Becquerel en 1839 : deux électrodes plongées dans un liquide peuvent être traversées par un courant électrique quand l'une d'elles est éclairée. La première cellule photovoltaïque avec un rendement notable a été élaborée en 1954 par Pearson, Fuller et Chapin des « Bell Laboratories » et avait un rendement de conversion de 4.5% [7].

Aujourd'hui la production mondiale en photovoltaïque connaît une croissance annuelle avoisinant les 20% (18.6% en 1998) et devient ainsi une réalité industrielle et économique dans laquelle l'Europe reste encore assez peu impliquée par rapport aux autres pays producteurs tels que le Japon ou les Etats Unis.

Le principal facteur limitatif de l'énergie photovoltaïque est le coût actuel du Watt-crête, encore trop élevé (3.5\$) pour être compétitif avec les principales sources d'énergie actuelles, notamment l'énergie nucléaire. Le coût du matériau représentant 40% du coût final des cellules, de nombreux travaux de recherche et de développement sont aujourd'hui en cours pour limiter la consommation de silicium cristallin, d'autant plus que les ressources en silicium de qualité électronique ne peuvent pas suivre la croissance de la demande en modules photovoltaïques [8].

Les deux principales voies permettant la réduction de la consommation en silicium sont :

- 1/- la diminution de l'épaisseur des plaques, tout en adaptant les procédés technologiques de fabrication : Photowatt international, qui commercialise déjà les cellules en silicium multicristallin les plus minces de l'industrie photovoltaïque (230  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), travaille actuellement à la mise en place en production de la découpe de plaques d'épaisseur 150  $\mu\text{m}$  ;
- 2/- la diminution des pertes de matériau pendant la fabrication des cellules, notamment en éliminant les étapes de débitage et de sciage des lingots de silicium puisque du lingot à la cellule, 60% environ du matériau est perdu dans les découpes. De nombreux travaux sont



aujourd'hui dirigés vers l'élaboration de nouvelles techniques de fabrication de couches minces de silicium (40 à 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), détachées du substrat sans étape de découpe.

Un facteur déterminant pour le rendement des cellules est leur capacité d'absorber la lumière incidente, puisque le nombre de porteurs de charge électrique générés par une cellule est proportionnel au nombre de photons absorbés, or l'absorption des photons varie en  $\exp(-\alpha e)$ , avec  $\alpha$  : coefficient d'absorption du silicium et  $e$  : épaisseur de la plaque de silicium. Pour réaliser des cellules minces de haute qualité, il faut adapter les technologies de fabrication, notamment en augmentant le nombre de porteurs générés (en créant un confinement optique) et en augmentant la collecte de ces porteurs (en diminuant leurs recombinaisons).

Le silicium est un semi-conducteur, c'est-à-dire qu'il faut apporter une énergie au moins égale au gap ( $E_g = 1.12 \text{ eV}$ ) pour qu'un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), devenant ainsi un porteur libre et rendant le silicium conducteur électriquement. C'est un matériau à gap indirect, ce qui signifie qu'une transition bande à bande nécessite l'intervention des phonons du réseau ; les transitions radiatives de la BC à la BV ont moins de chance de se recombiner avec les trous libres de la BV, et il est donc plus facile de les collecter et de récupérer leur charge électrique.

Pour générer des paires électrons-trous, il suffit d'exposer à une source lumineuse dont les photons ont une énergie  $E = h\nu$  supérieur à  $E_g$  ( $h = 6.625 \cdot 10^{-34}$  : constante de Planck et  $\nu = c/\lambda$  : vibration propre du photon) ; pour collecter ces porteurs libres en limitant leurs recombinaisons, il faut séparer les électrons des trous en appliquant un champ électrique dans le matériau, ce qui est réalisé de manière simple en utilisant une jonction P-N.

Les porteurs majoritaires créés dans les zones neutres (émetteur et base) dérivent vers les contacts ohmiques où ils sont accélérés par le champ électrique jusqu'à la zone où ils sont majoritaires, et sont alors collectés par les contacts ohmiques. Comme la durée de vie des électrons minoritaires est plus grande que celle des trous minoritaires, la base est généralement dopée P, faiblement pour limiter les recombinaisons avec des espèces dopantes, et l'émetteur est dopé N, plus fortement que la base pour avoir un champ électrique suffisant dans la ZCE. Les trous formés dans l'émetteur se recombinent très vite avec les dopants en forte concentration, aucun porteur ne peut être collecté et l'émetteur constitue une « zone



morte » de la cellule, l'épaisseur de l'émetteur est donc réduite à  $0.5 \mu\text{m}$  pour que seuls les photons les plus énergétiques y soient absorbés.

#### **IV.2.2. Principales causes de limitation du rendement des cellules solaires:**

##### **IV.2.2.a. Pertes de photons incidents :**

Le silicium est un matériau faiblement absorbant, d'aspect métallique très réfléchissant : l'indice de réfraction du silicium étant environ 3.05, le coefficient de réflexion d'une interface air-Silicium est de l'ordre de 30%, ce qui représente les pertes directes de photons par réflexion sur la face avant, et son coefficient d'absorption diminue très vite au voisinage du gap, conduisant à des pertes par transmission dans le proche infra-rouge. Pour diminuer les réflexions face avant, une solution courante est le dépôt d'une couche très fine de  $\text{TiO}_2$  (quelques dizaines de nanomètres) dont l'indice de réfraction (environ 2.2) est inférieur à celui du Silicium. Pour augmenter l'absorption dans le silicium, il faut augmenter le trajet optique des photons, c'est-à-dire les confiner dans l'épaisseur de la plaque.

##### **IV.2.2.b. Pertes de photons pénétrant dans le matériau :**

Les photons dont l'énergie est inférieure au gap ne sont pas absorbés dans le substrat (sauf si des impuretés introduisent des niveaux permis dans la bande interdite du silicium), tous les photons de longueur d'onde supérieure à 1250 nm sont donc perdus. Les photons d'énergie supérieure au gap sont absorbés, mais l'excès d'énergie ( $h\nu - E_g$ ) est dissipée sous forme de chaleur par les phonons du réseau, ce qui constitue une perte du point de vue énergétique. Enfin, les photons très énergétiques sont absorbés et les porteurs photogénérés sont perdus par recombinaisons avec les dopants.

##### **IV.2.2.c. Résistances parallèles et série :**

Ces résistances parasite consomment une partie du courant photogénéré ; les résistances série sont principalement dues à la résistivité du substrat, à la résistance des lignes de connexion ; les résistances parallèles (shunts) représentent en fait les courants de fuite dans la cellule, dus aux pertes dans les joints de grains, à de mauvais contacts entre le silicium et les connexions, à des courts-circuits qui peuvent être créés pendant la fabrication des cellules,...

**IV.2.2.d.Recombinaisons des porteurs générés :**

On considère deux types de recombinaison, qui ne dépendent que de la qualité du matériau :

1/- Les recombinaisons de surface : elles sont dues aux défauts cristallographiques présents à la surface, tels que les liaisons pendantes, les zones écrouies induites par le sciage des lingots,...Elles sont caractérisées par  $S$  : vitesse de recombinaison en surface des porteurs minoritaires, qui peut varier de 100 cm/sec pour des surfaces très bien passivées à  $10^7$  cm/sec pour des surfaces très recombinaisons ;

2/- Les recombinaisons en volume : elles sont dues aux défauts cristallographiques du substrat, notamment à la présence d'impuretés et de dislocations au sein du matériau. Elles sont caractérisées par  $L_b$  : longueur de diffusion des minoritaires et par  $\tau_b$  : durée de vie des porteurs minoritaires, ces deux grandeurs étant liées par la relation :

$$L_b = \sqrt{D \cdot \tau_b} \quad \text{eq. V-1}$$

$D$  étant le coefficient de diffusion des porteurs considérés.  $L_b$  est proche de l'épaisseur de la cellule, moins il y aura de recombinaisons en volume et donc plus le rendement de la cellule sera élevé

**IV.2.2.e. grandeurs caractéristiques**

Une photopile se comporte à la fois comme un générateur de courant et comme un générateur de tension, c'est la charge qui détermine les valeurs de courant et de tension débitées. Sa caractéristique électrique  $I(V)$  est celle d'une diode à laquelle se retranche le courant photogénéré  $I_{ph}$  (ce dernier ne dépend que de la cellule et de son éclaircissement) :

$$I_{cellule} = I_0 \left[ \exp \frac{qV}{kT} - 1 \right] - I_{ph} \quad \text{eq. V-2}$$

$I_{ph}$  : courant photonique

$I_1$  : courant de diffusion dans les zones neutres

$I_2$  : courant de génération – recombinaison ou courant tunnel dans la ZCE

$R_p$  : résistance parallèle

$R_s$  : résistance série

Le courant peut alors s'écrire :

$$I = I_{ph} - I_1 \left[ \exp \frac{q(V + I R_s)}{kT} - 1 \right] - I_2 \left[ \exp \frac{q(V + I R_s)}{kT} - 1 \right] - \frac{V + I R_s}{R_p} \quad \text{eq. V-3}$$

Les paramètres caractéristiques d'une photopile sont :

- le courant de court circuit  $I_{cc}$
- la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$
- le facteur de forme FF
- le rendement  $\eta$

$$FF = \frac{V_{\max} I_{\max}}{V_{oc} I_{cc}} \quad \text{eq. V-4}$$

le rendement  $\eta$

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{inc}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{oc}}{P_{inc}} \quad \text{eq. V-5}$$

### IV.3. Nécessité d'un confinement optique dans les couches minces- Technologie et mesure de confinement optique sur des plaques minces industrielles

#### IV.3.1. Partie 1 : Etude théorique du confinement optique

Le rendement de conversion d'une photopile dépend fortement de la capacité du matériau à absorber les photons incidents, le coefficient d'absorption dépend fortement de la capacité du matériau à absorber les photons incidents, le coefficient d'absorption  $\alpha$  et l'indice de réfraction  $n$  (qui détermine notamment le coefficient de réflexion de la surface) sont donc des caractéristiques déterminantes pour l'efficacité des photopiles.

#### A. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption du silicium est défini comme étant la variation relative de densité de photons par unité de longueur, selon la direction de propagation :

$$\alpha(d) = \frac{-1}{\phi} \frac{d\phi}{dx} \quad \text{eq. V-6}$$



En notant  $\phi_\lambda(0)$  le flux entrant de photons, le flux transmis à une profondeur  $x$  dans le matériau s'écrit :

$$\phi_\lambda(x) = \phi_\lambda(0)\exp(-\alpha(\lambda)x) \quad \text{eq. V-7}$$

$\alpha$  dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  des photons incidents, de la température et du matériau (dopage, présence d'impuretés ou de défauts,...).

Les valeurs de  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde pour du silicium intrinsèque à 300K sont représentées sur la courbe suivante :

Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde d'après [9]

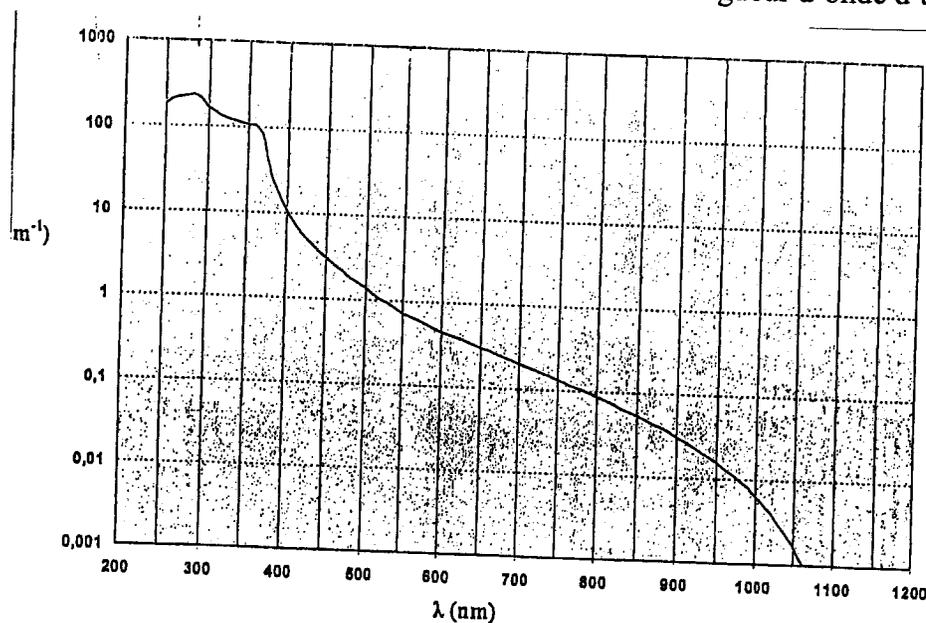


Figure V.2. : Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde

On distingue sur cette courbe trois régions :

- $\lambda < 380 \text{ nm}$  : les photons sont assez énergétiques pour faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction par une transition directe (le gap direct étant de 3.4 eV)
- $380 \text{ nm} < \lambda < 1100 \text{ nm}$  : l'absorption doit être assistée par les phonons du réseau, ce qui correspond à une transition indirecte des électrons de la BV vers la BC (le gap indirect étant de 1.12 eV)

- $\lambda > 1100$  nm : l'énergie des photons n'est plus suffisante pour une absorption bande à bande, le coefficient  $\alpha$  diminue rapidement aux fortes longueurs d'onde, le matériau est dit transparent.

Pour  $\lambda$  compris entre 1100 et 1250 nm, il existe une faible absorption du silicium, due aux phénomènes d'absorption par les phonons du réseau ; en général, le spectre solaire utile considéré pour les photopiles est compris entre 400 et 1100 nm, néanmoins il peut être intéressant pour l'étude du confinement optique de considérer le spectre jusqu'à 1200 nm, l'effet des réflexions internes à l'intérieur des plaques intervenant pour  $\lambda > 900$  nm.

A ces longueurs d'onde élevées où l'absorption du silicium est faible (de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ ), les absorptions parasites, c'est-à-dire les absorptions optiques qui ne génèrent pas de paires électrons-trous, ne sont plus négligeables : il existe en effet un phénomène d'absorption des porteurs libres (FCA) qui gêne l'absorption bande à bande (BBA), et qui dépend de la résistivité du matériau et de la longueur d'onde des photons :

$$\alpha_{\text{FCA}} = 2,4 \cdot 10^{-18} \lambda^2 \cdot N \quad \text{eq. V-8}$$

avec  $N$  : dopage en  $\text{cm}^{-3}$  et  $\lambda$  : longueur d'onde en  $\mu\text{m}$  [10].

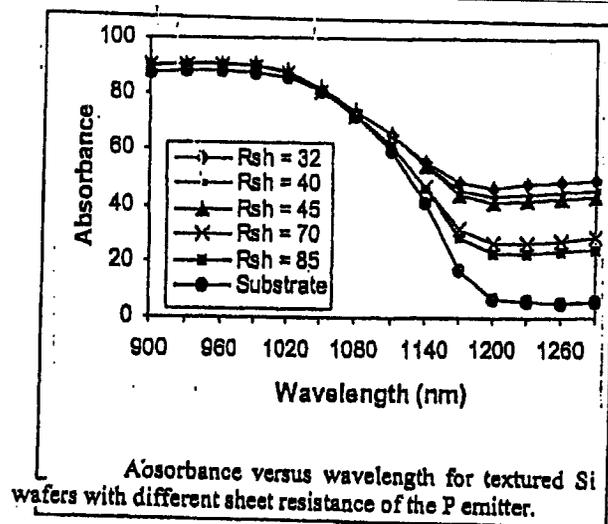


Figure V.3: Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons de Si texturisés avec différentes résistances (sheet) de l'émetteur P.

Ces pertes par FCA sont d'autant plus élevées que les cellules sont minces, et les absorptions parasites peuvent devenir très supérieures à l'absorption bande à bande aux grandes longueurs d'onde.

### B. Indice de réfraction

Le silicium étant un matériau absorbant, son indice de réfraction  $\tilde{n}_{Si}$  comporte une partie notée  $n$  et une partie notée  $k$  :  $\tilde{n}_{Si} = n + ik$ ,  $n$  et  $k$  sont fonction de la longueur d'onde des photons incident :

Partie réelle ( $n$ ) et partie imaginaire ( $k$ ) de l'indice de réfraction du silicium d'après [11].

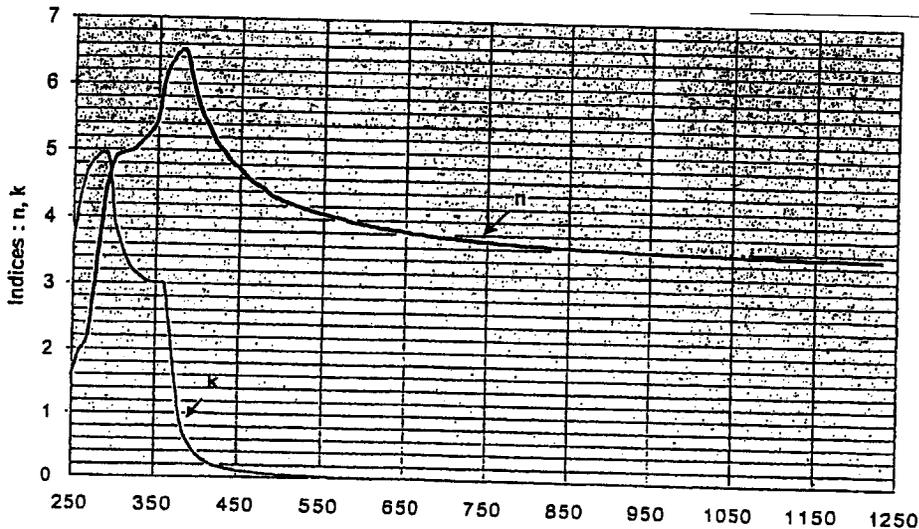


Figure V.4 : Partie réelle ( $n$ ) et imaginaire ( $k$ ) de l'indice de réfraction du silicium [11].

Le coefficient de réflexion variant avec la longueur d'onde, il est souvent préférable, pour quantifier les pertes par réflexion d'une photopile, de connaître la quantité de photons réfléchis sur l'ensemble du spectre solaire utile ( $R_{eff}$ ) et les pertes par réflexion exprimées en terme de photocourant ( $J_R$ ), en considérant un rendement quantique interne (IQE) égal à 1 (c'est-à-dire en considérant qu'un photon incident crée une paire électron-trou) :

$$R_{eff} = \frac{\int_{400nm}^{1100nm} R(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda}{\int_{400nm}^{1100nm} I_0(\lambda) d\lambda} \quad \text{eq. V-9} \quad J_R = \frac{q}{hc} \int_{400nm}^{1100nm} \lambda R(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda \quad \text{eq. V-10}$$

$I_0$  étant le flux solaire incident exprimé en  $W/(m^2 \cdot nm)$ , fonction de  $\lambda$  (en nm).

L'IQE d'une photopile est considéré constant et égal à 1 lorsqu'on ne s'intéresse qu'aux caractéristiques optiques d'une cellule solaire ; pour avoir une idée plus précise des pertes par réflexion en terme de rendement de conversion, il faut considérer les variations de l'IQE en fonction de la longueur d'onde et de la zone d'absorption, des photons (émetteur, base ou ZCE). Les paramètres  $R_{\text{eff}}$  et  $J_R$  calculés avec un IQE égal à 1 permettent toutefois de comparer efficacement les différentes techniques de texturations utilisées.

Pour une plaque de silicium poli, d'épaisseur considérée infinie devant la longueur d'onde, le réflexion effective vaut 34.9%.

### C. Influence de l'épaisseur des cellules

Dans le cas d'une plaque de silicium poli à faces parallèles, d'épaisseur  $e$ , les pertes directes de photons incidents par réflexion (R) et par transmission (T) s'écrivent [12]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{eq. V-11} \quad T = (1-R) \exp(-\alpha e) \quad \text{eq. V-12}$$

(en considérant un flux de photons incidents égal à 1 et en négligeant les réflexions internes dans la plaque)

L'absorption A vaut alors :

$$A = 1 - R - T = (1-R) (1 - e^{-\alpha e}) \quad \text{eq. V-13}$$

Le nombre de photons absorbés est donc plus important quand l'épaisseur de la plaque est grande, par conséquent toutes les caractéristiques électriques des cellules ( $I_{\text{cc}}$ ,  $V_{\text{oc}}$ ,  $\eta$  et FF) deviennent plus faibles quand l'épaisseur diminue.

Pour avoir une cellule mince efficace, il faut :

- 1- Diminuer les pertes directes des photons incidents, donc diminuer le coefficient de réflexion de la surface (par texturation et dépôt d'une couche anti-réfléchissante) et augmenter l'absorption dans la plaque ( en créant un confinement optique, par texturation et formation d'un réflecteur face arrière)



- 2- Diminuer les recombinaisons des porteurs photogénérés, en passivant le matériau et en créant un champ électrique face arrière (BSF). [13]

#### IV.3.2. Les différentes méthodes de confinement optique

Le confinement optique a pour but d'augmenter le chemin optique de la lumière à l'intérieur des plaques pour que le trajet des photons y soit au moins égal à la longueur d'absorption du silicium  $L\alpha = \alpha^{-1}$ . Les principales techniques de confinement optique sont :

- 1) la texturisation des faces avant et arrière des cellules
- 2) la formation d'un réflecteur ou d'un réseau de diffraction en face arrière.

##### IV.3.2.1. Texturisation

Indépendamment du dépôt d'une couche antireflet (CAR), la surface avant de toute cellule photovoltaïque est texturée, car il s'agit d'une première étape vers la baisse de réflectivité. La texturisation, soit mécanique soit chimique, modifie la structure de la surface en affectant la lumière incidente.

###### A. Principes de la texturisation

*Multiples réflexions* : Il s'agit de conduire le faisceau lumineux premièrement réfléchi sur une surface géométriquement structurée, de nouveau sur cette surface afin d'augmenter le nombre des possibilités d'absorption [14]. Le pourcentage de lumière réfléchi après multiples réflexions est donc diminué à chaque nouvelle réflexion par la réflectivité,  $R$ , du Si. La partie de la lumière pénétrant dans le Si est augmentée par des composantes additionnelles, s'ajoutant à la première qui serait celle d'une surface plane. Le principe est schématisé dans la figure V.I correspondant à une section transversale des pyramides tétraogales, qui conduit à la structure idéale.

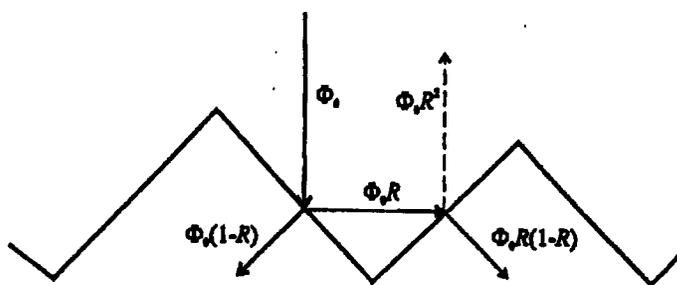


Figure V.6 : Trajet optique d'un faisceau après réflexion sur les bases  
d'une chaîne des pyramides

Pour  $N$  réflexions dans la structure, le flux de photons réfléchi,  $\Phi_R$ , est  $\Phi_R = \Phi_0 R^N$ . Le pourcentage du flux de photons incident,  $\Phi_0$ , pénétrant après  $N$  réflexions dans le Si,  $\Phi_{pen.}$ , peut être décrit par l'équation suivante:

$$\Phi_{pen} = \sum_{i=1}^N \Phi_0 R^{i-1} (1-R) = \Phi_0 (1 - R^N)$$

*Augmentation du trajet optique* : L'absorption n'est pas seulement augmentée par un plus grand nombre de photons disponibles mais également à cause d'un trajet optique plus long, qui permet aux photons d'être absorbés dans une faible profondeur de la plaquette de Si. La loi de Lambert Beer qui suit, relie le flux de photons,  $\Phi$ , absorbé dans le Si avec le coefficient d'absorption  $\alpha$  au trajet  $x$  de lumière fait dans le Si [15]. Lorsque l'angle sous lequel le faisceau rencontre la face d'une pyramide est plus grand que  $0^\circ$  (par rapport à la lumière), l'angle,  $\Theta$ , du faisceau réfracté est également plus grand que celui qui résulterait d'une réflexion sur une interface plane. Le trajet du faisceau transmis dans le Si est donc plus oblique, précisément augmenté d'une valeur de  $1/\sin\Theta$ . L'absorption effective à une profondeur donnée sera plus forte, que si le trajet était perpendiculaire à l'interface. Cette effet est notamment important pour une meilleure collection des porteurs de charge, qui seront créés proches de la zone de charge d'espace (se trouvant à une faible profondeur de la surface de la cellule photovoltaïque).

$$\Phi(x,y) = \Phi(x=0,\lambda)\exp[-\alpha(\lambda).x]$$

*Piégeage de la lumière* : En ce qui concerne les photons de grande longueur d'onde ( $\lambda > 800$  nm), l'absorption dans une plaquette de Si d'une épaisseur de  $180 \mu\text{m}$  est faible à cause du faible coefficient d'absorption ( $\alpha = 869 \text{ cm}^{-1}$  à  $800 \text{ nm}$ ). Ces photons ne peuvent être piégés dans la cellule photovoltaïque qu'en mettant en jeu la face arrière. A cet endroit le faisceau rencontre une interface constituée de Si et d'air. Venant du Si avec un indice de réfraction plus grand que celui de l'air, le faisceau y est réfracté avec un angle plus large que l'angle incident par rapport à la normale. Si l'angle incident est plus faible qu'une valeur critique, le faisceau ne traverse plus l'interface mais est totalement réfléchi à l'intérieur du Si. L'angle critique, donné par la loi de Snell par  $\Theta_{crit.} = \text{arc sin}(1/n_{Si})$ , vaut donc autour de  $16^\circ$ , selon la longueur d'onde ( $\lambda = 800 \text{ nm} : n_{Si} = 3.671 \quad \Theta_{crit.} = 16.4^\circ$ ). La texturisation de la surface avant d'une cellule photovoltaïque modifie l'angle d'entrée comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent afin que le faisceau rencontre la face arrière sous un angle égal à ou



plus petit que  $16^\circ$ , ce qui conduit à un piégeage de la lumière à l'intérieur de la cellule photovoltaïque. En faisant des trajets optiques multiples, l'absorption est augmentée.

## B. Techniques de texturisation

### IV.4.3.. Texturisation chimique

#### IV.4.3.1. Texturisation alcaline

Une géométrie exemplaire est une surface constituée de pyramides tétraogales inversées. Le faisceau incident perpendiculaire à la base des pyramides rencontre la surface des cotés des pyramides sous un angle, qui conduit à une deuxième réflexion vers le plan adjacent dans la pyramide, permettant une deuxième fois l'absorption de la lumière avant qu'elle ne ressorte vers l'air. La méthode classique est le traitement dans une solution de soude ou de potasse chaude (NaOH, KOH), basée sur la dissolution chimique du Si avec formation d'oxyde suivie de celle d'un silicate décrite dans l'équation I-8 [16]



La dissolution est anisotrope car les plans d'orientation cristallographique  $\langle 100 \rangle$  sont attaqués plus rapidement [17-18]. Les plans orientés  $\langle 111 \rangle$  sont ainsi révélés. Partant d'une surface plane orientée  $\langle 100 \rangle$ , ce traitement fait apparaître des pyramides tétraogales, dont les faces sont orientées  $\langle 111 \rangle$ . Leurs hauteur et largeur sont limitées par les lignes d'intersection des plans  $\langle 111 \rangle$ . Grâce à ces pyramides la réflectivité effective,  $R_E$ , diminue de 34.9% (face polie) à 12%. Ce simple traitement est extrêmement efficace sur une surface orientée  $\langle 100 \rangle$ . Mis à part la surface orientée  $\langle 110 \rangle$ , pour laquelle ce traitement conduit à des canaux alignés en forme de 'V', le traitement alcalin ne conduit pas à une texturisation satisfaisante pour toute autre orientation cristallographique. Il faut considérer que sur une plaquette de Si multicristallin obtenu par solidification, les grains d'orientation  $\langle 100 \rangle$  ne représentent qu'un pourcentage de 10% - 15%, pendant que ceux des autres orientations (excepté  $\langle 110 \rangle$ ) constituent environ 50%. La réflectivité effective d'une telle plaquette texturisée à la soude est en moyenne de 30%, ce qui ne fait qu'une réduction de 5% par rapport à une plaquette non texturisée. A part le manque d'efficacité de la texturisation sur le Si multicristallin, ce traitement pose un autre problème. La vitesse de dissolution chimique différente entre les différentes orientations cause une marche de 20  $\mu\text{m}$  en hauteur entre les



grains d'orientation  $\langle 100 \rangle$  et les autres, ce qui nuit à la bonne qualité du dépôt du contact électrique par screen printing sur la face avant.

#### IV.4.3.3. Micro-texturisation et double texturisation

L'attaque chimique de p-Si en milieu acide fluoré conduit à la formation d'une micro-texturisation de la surface du Si similaire à celle obtenue par voie électrochimique en milieu aqueux. La texturisation de la surface se fait uniformément sur les grains indépendamment de leur orientation cristallographique. La surface obtenue est caractérisée par la présence de trous d'un diamètre typique du dixième de micron. Puisque la dimension des trous est inférieure à celle de la longueur d'onde du spectre solaire utile (400 nm – 1100 nm), un effet antireflet efficace est observé par double texturisation de la surface. Dans ce cas, la micro-texturisation est effectuée sur une surface prétexturisée à la soude. L'association de la micro-texturisation à la texturisation alcaline paraît être prometteuse avec une réflectivité effective de 15% pour une surface en Si multicristallin, comparée à une réflectivité de 30% pour la même surface après simple traitement NaOH [19].

#### IV.4.4. Texturisation mécanique

Une autre technique est la texturisation *mécanique* par scie multifils. La production régulière de canaux alignés en forme de 'V' (ressemblant à la structure d'une surface orientée  $\langle 110 \rangle$  texturisée à la soude, abaisse de manière efficace la réflectivité à une valeur de  $R_E = 8.6\%$ . En combinaison avec le dépôt d'une couche antireflet ( $Ta_2O_5$ , ZnS/MgF<sub>2</sub>) cette technique permet d'abaisser  $R_E$  à 5%. Le problème de cette texturisation est qu'elle crée une quantité importante de défauts sur une grande profondeur près de la surface, ce qui nécessite de décaper chimiquement la surface plus en profondeur. Plusieurs conséquences actuellement non résolues rendent ce traitement moins efficace de point de vue d'une application industrielle. Citons entre autres le besoin d'utiliser des plaquettes de plus grande épaisseur, la dégradation de la structure géométrique idéale au cours du décapage et la fragilité des plaquettes résultant en une casse importante [20].

#### IV.4.5. Texturisation par le Si poreux

##### 1.4.3.4.1. Macroporeux du n-Si

La réduction de la réflectivité par une couche de Si macroporeux dans un substrat de n-Si a été étudiée en 1993 par Lagoubi [10]. Il constate une remarquable diminution de la réflectivité



de 35% pour le Si massif à 2% (300 nm – 1200 nm) pour le Si macroporeux obtenu par attaque photoélectrochimique en milieu HF aqueux suivie d'un traitement dans NaOH pour dissoudre la couche nanoporeuse formée en surface. D'après ce travail, l'effet de piégeage de la lumière est obtenu grâce à la présence de nombreux macropores de diamètre de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  et de forme tubulaire d'environ 4  $\mu\text{m}$  de profondeur. L'amélioration du rendement d'une cellule photoélectrochimique a été démontré par mesure de photoresponse du système n-Si/HI<sub>aq</sub> (acide iodhydrique 57%) grâce à la réduction des pertes optiques [21]

#### 1.4.3.4.2. Macroporeux du p-Si

La formation de macropores dans le Si de type p est particulièrement importante car ce type de Si sert de base dans les cellules photovoltaïques. L'attaque électrochimique d'un Si de type p en milieu HF aqueux conduit généralement à une structure d'éponge faite d'un réseau de pores de taille de 2 – 5 nm (nanoporeux) et de nanoplaquettes de Si interconnectés. Pour obtenir du macroporeux à partir du p-Si, d'autres solutions ont été trouvées. Différentes techniques ont été proposées, comme la formation d'une couche macroporeuse (attaque de la surface entière par voie électrochimique ou chimique avec dissolution partielle du Si) et la dissolution sélective du Si en utilisant un masque. Tandis que la première méthode est applicable sans précautions particulières, la deuxième nécessite la mise au point d'une technique pour dissoudre le Si dans des régions sélectionnées de la surface tandis que les autres doivent être protégées.

La formation de macro-pores avec un diamètre de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , a été observée durant l'anodisation électrochimique du p-Si dans une solution HF non-aqueuse. Les premiers travaux réalisés dans un électrolyte non-aqueux (ou aprotique) on eût pour but d'étudier à l'aide des caractéristiques  $j-V$  l'influence de la présence  $\text{H}^+$  dans l'électrolyte sur le mécanisme de formation du SiP. Les auteurs ont alors observé la formation d'une couche macroporeuse à la surface du p-Si. Ces études ont ensuite été étendues par le groupe de Lévy-Clément dans le but d'utiliser la couche macroporeuse pour piéger la lumière à la surface d'une cellule photovoltaïque. L'influence de l'orientation cristallographique et du dopage du substrat, aussi que la teneur en eau dans l'électrolyte sur la formation sur la formation des macro-pores et la réflectivité des couches obtenues a été étudiée.

Il a été démontré, que l'anodisation chimique d'un p-Si dans une solution HF/acétonitrile (MeCN) ou HF/diméthylformamine (DMF) contenant même une quantité d'eau importante conduit à la formation d'une couche macroporeuse, recouverte d'une couche macroporeuse,



recouverte d'une couche nanoporeuse en surface. La dissolution de cette dernière couche, révèle des macropores, dont le diamètre peut atteindre 1.6  $\mu\text{m}$  aux faibles densités de courant (10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Le diamètre diminue à 0.6  $\mu\text{m}$  lorsque la densité de courant augmente (500  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Les macro-pores propagent perpendiculairement à l'interface Si/électrolyte et leur profondeur qui peut atteindre 10  $\mu\text{m}$  dépend de la charge transférée. La couche macroporeuse est très efficace pour piéger la lumière indépendamment de l'orientation cristallographique. La réflectivité effective a été réduite de 35.5% (surface polie) à 5% pour une couche macroporeuse formée sur Si orienté  $\langle 100 \rangle$ , et à 14% pour l'orientation  $\langle 111 \rangle$ . Ces valeurs sont à comparer aux 12.4% et 35.5% obtenus par la texturisation classique à la soude sur les mêmes orientations respectives. Cependant, la formation de macropores dans HF/MeCN est limitée à un substrat, avec une résistivité  $\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$ , tandis que celle obtenue dans HF/DMF a encore lieu si la résistivité est  $\rho = 1 \Omega \cdot \text{cm}$ .

D'une façon non conventionnelle le groupe de Vallera s'est servi d'un courant cathodique pour réaliser l'attaque photoélectrochimique dans l'électrolyte HF/Br<sub>2</sub>. Au contraire des autres travaux, ce traitement permet de remplir deux fonctions suivantes : (i) l'inhibition de la dissolution chimique du Si et (ii) la dissolution chimique du Si par effet oxydant du Br<sub>2</sub>, en combinaison avec HF. Sous polarisation cathodique du Si (potentiel modéré) dans une jonction p-Si/HF-Br<sub>2</sub> on observe les deux situations suivantes : a) à l'obscurité la dissolution du Si due à l'oxydation du Si par Br<sub>2</sub>, et la dissolution de l'oxyde par HF et b) sous l'illumination la réduction de Br<sup>0</sup> en Br<sup>-1</sup> tandis que le Si reste inerte. En illuminant à travers un masque, la surface de Si subit une dissolution sélective aux endroits non éclairés, résultant dans une macrotexturisation avec une structure de l'ordre de 160  $\mu\text{m}$ .

Il est possible de combiner la texturisation par SiP avec d'autres texturisations, par exemple la texturisation à la soude : la surface des pyramides est alors constituée de silicium poreux ; les réflexions effectives obtenues avec ce type de structure sont présentées dans le tableau suivant : [22]

Texturisation de la plaque	R <sub>eff</sub> (en %)
Polie	33.9



Chapitre V : Applications du silicium poreux-  
Applications aux cellules solaires photovoltaïques

Texturisée soude	12.6
Poreux	9.7
Texturisée soude + poreux	3.4

Par rapport à une simple texturisation soude, les caractéristiques électriques des photopiles ont été augmentées de 20 à 30% par la formation de SiP sur les pyramides.

Malgré les problèmes d'absorption dans les couches de SiP, de recombinaison de surface, et de compatibilité avec les prises de contacts, la formation d'une couche de silicium poreux semble être une voie de texturisation très prometteuses pour l'industrie du photovoltaïque : en effet le procédé est adapté aux traitements de grandes surfaces et peut être installé sur une ligne de production, l'indice de réfraction est déterminé par les conditions de formation et peut par conséquent être optimisé en contrôlant les paramètres de la réaction, les photons sont confinés dans les structures nanoporeuses, l'effet multicouche permet de diminuer la réflexion effective face avant d'un facteur 8, les propriétés de passivation des surfaces sont intéressantes pour l'augmentation des caractéristiques électriques des cellules.

#### IV.4. Couches antireflets

##### IV.4.1. Couches antireflets classiques

Le principe sur lequel repose le dépôt d'une couche antireflet est d'adapter l'indice de réfraction de la couche de manière à produire des interférences destructives à une certaine longueur d'onde selon l'épaisseur de la couche. Dans le cas optimal, l'indice de réfraction de la couche devrait être égal à 1.96 – 1.94 et l'épaisseur de l'ordre de 90 nm pour situer le minimum d'interférence vers 650 – 750 nm ( $n_{Si} = 3.9$ ), correspondant au flux de photons solaires le plus élevé entre 450 nm et 840 nm. A part ces paramètres, le matériau doit être non-absorbant dans le domaine du spectre utilisé (300 nm – 1200 nm). Pour optimiser l'épaisseur il faut tenir compte de la couche passivante de SiO<sub>2</sub> ( $n_{SiO_2} = 1.4 - 1.5$ ). Les matériaux utilisés sont les oxydes de silicium (SiO<sub>2</sub>), de titane (TiO<sub>2</sub>), de tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) et une double couche de sulfure de zinc et fluorure de magnésium (ZnS/MgF<sub>2</sub>).

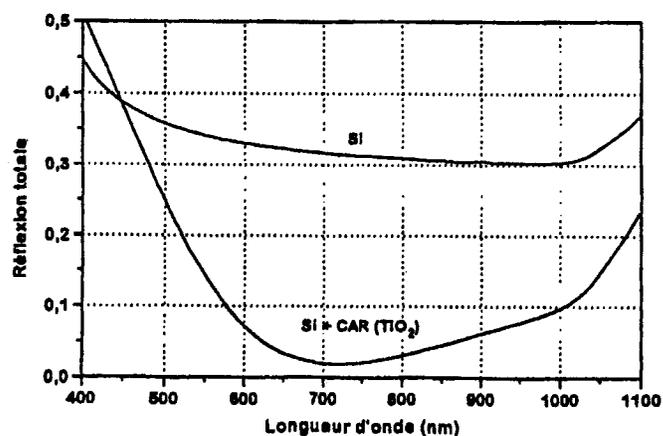


<i>Matériau</i>	<i>Indice de réfraction, n</i>
SiO <sub>2</sub>	1.4 – 1.5
TiO <sub>2</sub>	2.4 – 2.8
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.1 – 2.3
Si <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	1.9
ZnS	2.3 – 2.4
MgF <sub>2</sub>	1.3 – 1.4

**Tableau I-2 :** Valeurs moyennes de la partie réelle de l'indice de réfraction des matériaux utilisés comme CAR. Domaine de longueur d'onde : 300 – 1200 nm

Les indices de ces matériaux sont donnés dans le tableau I-2. A cause de leur caractère transparent, les indices varient très peu en fonction de la longueur d'onde. Il s'agit de valeurs moyennes dans le domaine  $\lambda = 300 \text{ nm} - 1200 \text{ nm}$ . Le dépôt d'une couche simple de TiO<sub>2</sub> sur une surface mc-Si texturisée alcaline réduit la réflectivité effective à 11% comparée à 35% pour une surface polie. Une diminution jusqu'à 8% est obtenue par le dépôt d'une simple couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Lorsque l'indice est quasi constant l'efficacité d'une simple couche est limitée à la longueur d'onde pour laquelle l'épaisseur a été optimisée. En s'éloignant du point d'optimisation la réflectivité augmente considérablement.



**Figure V.7:** Réflectivité d'une surface de Si monocristallin poli, et d'une surface de Si multicristallin, prététexturisée à la soude et recouverte d'une CAR en SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.



Elle peut atteindre des valeurs plus grandes que celles d'une surface polie de Si sans CAR ainsi que l'illustre remarquablement la figure I-13 pour une CAR formée de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . Ce problème est mieux maîtrisé en déposant une double couche de  $\text{ZnS}/\text{MgF}_2$  qui s'est révélée jusqu'à présent être de loin la couche la plus efficace avec  $R_E = 3.3\%$ . La tentative d'utiliser une CAR conductrice paraît intéressante, car cela permettrait d'augmenter la distance entre les doigts métalliques de la grille de contacts et ainsi de réduire les pertes optiques dues aux régions couvertes de forte réflectivité. Le dépôt d'une couche diélectrique texturisée en  $\text{ZnO}$  sur une face plane en mc-Si à réduit  $R_E$  à 6% après encapsulation.

La réduction des pertes optiques de la face avant est un des facteurs déterminants pour les performances des cellules photovoltaïques. Le rendement énergétique est considérablement amélioré en réduisant  $R_E$  grâce à l'augmentation du courant du court circuit,  $I_{cc}$ . Malgré les performances moindres de la simple couche de  $\text{TiO}_2$ , elle est la seule à être utilisée par les entreprises au niveau industriel (exclu Kyocera au Japon qui utilise  $\text{ZnS}/\text{MgF}_2$ ), car elle est également la seule à être obtenue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui est une technique courante dans l'industrie. Le dépôt des autres types de CAR nécessite une technique sous vide et l'assistance d'un plasma ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), ce qui ne contribue pas seulement à augmenter les coûts de la production mais rend également difficile le traitement d'une grande quantité de plaquettes. Le tableau I-3 résume les différents types de matériaux utilisés comme CAR, leur technique d'obtention,  $R_E$  et le rendement énergétique,  $\eta$ , des cellules photovoltaïques obtenues respectivement.

<i>Matériau (épaisseur en nm)</i>	<i>Obtenu par</i>	$R_E$ (%)	$\eta$ (%)
$\text{SiO}_2$ (10)/ $\text{TiO}_2$ (80)	CVD	11	12.6
$\text{SiO}_2$ (6)/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (64)	Evaporation sous vide		14.1
$\text{SiO}_2$ (6)/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ (70)	CVD assisté par plasma sous vide	8	14.8
$\text{SiO}_2$ (6)/ $\text{ZnS}$ (46)/ $\text{MgF}_2$	Evaporation sous vide	3.3	15.1
(106) $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$	Evaporation par plasma sous vide	6	

**Tableau I-3 :** Comparaison des différents matériaux utilisés comme CAR.  $R_E$  et  $\eta$  sont obtenus pour des cellules photovoltaïques au mc-Si avec la surface avant prétexturisée à la soude

Pour toutes les couches antireflets étudiées jusqu'à présent un autre problème apparaît lorsqu'on utilise comme base du mc-Si texturé. Dû au caractère non absorbant ( $n = \text{constant}$ ,  $k = 0$ ) l'angle de réflexion dépendra de la longueur d'onde et de l'angle sous lequel le faisceau rencontre la surface, car la réflectivité des grains texturisés (orientation  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ ) est différente de celle des grains non texturisés (autres orientations que  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ ). L'optimisation de l'épaisseur de la CAR faite pour une surface texturisée ne conduit pas à un résultat optimal et dépend du pourcentage de grains non texturisés à la surface d'une plaquette de mc-Si. D'ailleurs, le choix des matériaux est limité par les paramètres cristallographiques, qui doivent être proches à ceux du Si, pour éviter la création de nouveaux centres de recombinaison à l'interface Si/CAR.

#### IV.4.2. Couche antireflet en Si nanoporeux

La capacité du si nanoporeux d'agir comme couche antireflet vient de son indice de réfraction intermédiaire entre celui du Si massif et de l'air. Pour agir efficacement comme CAR l'indice de réfraction du SiP doit pouvoir être contrôlé. L'adaptation de l'indice de réfraction peut être obtenue en contrôlant la porosité et l'épaisseur de la couche pendant la formation du SiP. Tandis que la dispersion de l'indice de réfraction,  $n$ , des matériaux utilisés classiquement comme CAR est différente de celle du substrat, la dispersion de  $n$  du SiP suit celle du c-Si. Donc, l'indice  $n_{\text{SiP}}$  est plus faible que celui du substrat,  $n_{\text{c-Si}}$ , à toutes les longueurs d'ondes ce qui n'est pas le cas pour les autres matériaux servant de CAR. Par conséquence, même en s'éloignant de la longueur d'onde, pour laquelle l'indice,  $n$ , et l'épaisseur,  $d$ , remplissant les conditions pour que  $R$  soit nul, la réflectivité du SiP reste relativement faible.

L'efficacité d'une couche nanoporeuse formée électrochimiquement comme couche AR a été démontrée par différents groupes. Pour la première fois en 1982 Prasard et coll. ont rendu poreux l'émetteur  $p^+$  d'une jonction  $p^+/n$  du Si monocristallin montrant que le SiP peut réduire les pertes optiques à 8% et améliorer les performances photovoltaïques de la jonction. Les propriétés antiréfléchissantes du SiP formé étaient comparables à celles obtenues pour un dépôt de  $\text{SiO}_2$  par évaporation sous vide. La très haute porosité et la faible épaisseur ont permis de déposer des contacts métalliques à travers la couche poreuse. Les mesures des caractéristiques  $I-V$  sous illumination solaire ont montré une augmentation du courant de court circuit,  $I_{\text{cc}}$ , due à la faible réflectivité et de la tension de circuit ouvert,  $V_{\text{co}}$ . Toutefois,

une dégradation du facteur de remplissage à cause des résistances série et parallèle élevées dues au pauvre comportement électrique des contacts à travers le SiP a été observée.

En 1991 Lévy-Clément et coll.[20] ont montré la capacité du SiP à servir de CAR et de passiver les centres de recombinaison dans une cellule photoélectrochimique. Les résultats majeurs de ce travail sont la minimisation de la réflectivité et la réduction des états de surface. En 1993 Tsuo et coll. [21] ont exploré les effets d'un émetteur  $n^+$  partiellement poreux sur les performances des cellules photovoltaïques. Une réduction très efficace de la réflectivité est observée sans toutefois maintenir les performances des cellules photovoltaïques pour lesquelles une forte dégradation du courant de court circuit et de la tension du circuit ouvert sont observées malgré l'augmentation de l'absorption de la lumière.

Ces premières études montrent donc :

- (i) qu'il y a modification des propriétés photoélectriques des jonctions par la formation d'une couche poreuse,
- (ii) que le caractère isolant du SiP conduit à une mauvaise qualité des contacts ohmiques pris directement sur la surface poreuse.

Pour comprendre comment le SiP modifie les propriétés de la jonction Bastide a étudié en 1994 l'influence de la profondeur de la couche poreuse dans l'émetteur  $n^+$  sur les performances de jonctions  $n^+/p$ . Il montre qu'une amélioration des performances photovoltaïques des jonctions  $n^+/p$  d'un émetteur profond (de profondeur  $x_j = 1.2 \mu\text{m}$  peut être obtenue en rendant l'émetteur  $n^+$  partiellement poreux dans sa partie externe, à cause de la faible réflectivité d'une couche nanoporeuse (3%, 300 – 700 nm, face prétexturisée NaOH). Des gains de 70% du  $I_{cc}$ , et de 20% du  $V_{co}$  ont été obtenus. Puisque les couches poreuses sont formées en mode galvanostatique, le paramètre caractéristique est la charge transférée, qui est proportionnelle à l'épaisseur. Une épaisseur critique du SiP limitée à 70% de celle de l'émetteur, au dessus de laquelle les performances des cellules photovoltaïques se dégradent, est à respecter. La dégradation des performances de la jonction est interprétée par la destruction du champ électrique interne de la jonction  $p/n^+$ , ainsi qu'une mauvaise séparation des photoporceurs.

Un groupe hongrois a ensuite consacré une étude à la caractérisation optique (réflexion et transmission) des couches nanoporeuses formées électrochimiquement dans l'émetteur  $n^+$  d'une jonction  $n^+/p$ , afin de déterminer l'épaisseur et la porosité optimales de la couche SiP



conduisant à une réflectivité minimale et une transmission maximale. Ils ont formé une série de couches avec différentes durées de formation du SiP (temps d'anodisation : 1 – 10 s) et les ont caractérisées ensuite par ellipsométrie spectroscopique. D'après eux, l'épaisseur optimale est de 74 nm pour obtenir un indice de réfraction de 1.94 (à 633 nm), ce qui correspond aux matériaux classiques de CAR. Mais pour que le maximum de la transmission soit situé vers 600 nm, une plus grande épaisseur est nécessaire (120 nm, porosité : 74%). Pour l'application aux cellules photovoltaïques multicristallines un compromis a été trouvé en utilisant les deux solutions suivantes : soit une simple couche de SiP de 86 nm (porosité : 67%) ou soit une fine couche de SiP de 43 nm (porosité : 67%) en association avec une couche de TiO<sub>2</sub> traditionnelle. Les valeurs de réflectivité n'ont pas été publiées mais les auteurs notent des performances photovoltaïques respectives de  $\eta = 11.5\%$  et  $\eta = 11.7\%$  pour des cellules de 10x10 cm<sup>2</sup> au Si multicristallin, valeurs comparables à celles obtenues avec le dépôt d'une simple couche de TiO<sub>2</sub> ( $\eta = 11.9\%$ ) [24].

Une approche similaire a été faite par Menna et coll., qui ont étudié l'optimisation d'un jeu de paramètres (temps d'attaque, concentration HF et agent oxydant) qui conduit à la *formation chimique* d'une couche poreuse, étant optimale pour une certaine application photovoltaïque (profondeur de l'émetteur :  $x_j = 0.5 \mu\text{m}$  avec différentes porosités dans un substrat polycristallin de type p, et déterminé la porosité qui résulte en même temps en la plus basse réflectivité et la plus forte transmission. D'après eux, une porosité de 70% remplirait le mieux ces conditions avec une réflectivité effective détectée considérablement faible de 5% (350 – 1150 nm). Dans ce travail aucune cellule photovoltaïque n'a été réalisée avec une couche poreuse, pour vérifier l'effet de passivation. Les auteurs ont remarqué des difficultés à contrôler en même temps la porosité et l'épaisseur de leurs couches et à reproduire des couches avec des caractéristiques constantes.

#### IV.5. Cellules photovoltaïques avec émetteur partiellement poreux

Pour intégrer le SiP dans le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques différentes conditions sont à respecter. Concernant la couche poreuse nous avons déjà noté les contraintes liées à l'épaisseur du SiP par rapport à la profondeur de la jonction,  $x_j$ , et à la porosité. Un autre problème s'impose lors de la réalisation des cellules photovoltaïques à cause du caractère isolant du SiP et de la fragilité de la morphologie du SiP vis-à-vis des températures élevées.



La morphologie du SiP ne permet pas de traitement aux hautes températures, propres aux procédés de fabrication des cellules photovoltaïques, puisque à haute température la structure du SiP se densifie et le SiP perd ses propriétés antiréfléchissantes. Donc, la couche est formée en dernière étape dans la partie supérieure de l'émetteur  $n^+$  pendant la production des cellules photovoltaïques. Un des plus grands problèmes à résoudre dans l'application du Si nanoporeux aux cellules photovoltaïques comme CAR est la compatibilité de la formation du SiP avec la réalisation des contacts métalliques sur la face avant. En principe, le SiP peut être formé soit sur la surface entière suivi de la métallisation, soit sélectivement entre les doigts de la grille de contact métallique préalablement déposée sur la face avant.

Dans le premier cas, le dépôt direct des contacts sur le SiP apporte comme nous l'avons déjà signalé, une série très élevée à cause du caractère isolant du SiP. Par photolithographie il est possible d'obtenir une grille de contact de bonne qualité, ce qui nécessite toutefois une procédure en plusieurs étapes. Ceci étant le dépôt d'une double couche d'un matériau photorésistant sur le SiP, permettant la dissolution sélective du SiP, suivi du dépôt des contacts dans les parties où le SiP a été dissout, et enfin la dissolution du matériau photorésistant sans attaquer le SiP. La complexité et le coût élevé d'une telle procédure la classe dans la catégorie des essais de laboratoire qui peuvent servir à comprendre et à améliorer le système. Il ne s'agit sûrement pas d'une solution pour une application industrielle.

La deuxième version remplit mieux les conditions industrielles et offre en même temps la possibilité de réaliser des émetteurs sélectifs. Toutefois, la solution de HF, essentielle pour la formation du SiP conduit à une autre contrainte. A présent, industriellement la métallisation de la surface avant est faite par sérigraphie à la base d'une pâte d'argent qui contient des particules de verre. Il faut donc éviter d'endommager les contacts par la solution de HF, en sélectionnant un temps de formation du SiP le plus court possible ou en travaillant avec des solutions faiblement concentrées en HF. Afin le problème peut se transformer même en avantage, puisque cette technique permet la formation des émetteurs sélectifs en une seule étape, alors que cela demande traditionnellement plusieurs étapes de photolithographie. Ceci est la raison pour laquelle la réalisation des émetteurs sélectifs n'a pas atteint le niveau commercial, malgré l'évidence de leur effet bénéfique pour le rendement énergétique.

#### IV.5.1. Formation par voie électrochimique

Au niveau des cellules photovoltaïques commerciales, le groupe hongrois a étudié l'effet de la formation d'une couche SiP dans la partie supérieure de l'émetteur  $n^+$ . Les cellules de Si

mono- et multicristallin d'une surface  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  ont été caractérisées en fonction de l'épaisseur de la couche de SiP et du dépôt supplémentaire d'une CAR classique de  $\text{TiO}_2$ . Dans ce travail, les contacts sur la face avant ont été déposés avant la formation du SiP, mais protégés de la solution HF pendant le traitement électrochimique par une couche de polymère.

Ils ont trouvé des résultats comparables pour les cellules avec une simple CAR en SiP (86 nm) ou avec une double couche en SiP (43 nm)/ $\text{TiO}_2$  (40 nm) avec un rendement de 13.8% ou 14.3% respectivement pour un substrat monocristallin (11.5% ou 11.7% respectivement pour un substrat multicristallin) prétexturé (Eurosolare). Les cellules avec un dépôt d'une couche classique de  $\text{TiO}_2$  ont présenté un rendement de 13.9% pour un substrat monocristallin (11.9% pour un substrat multicristallin). En comparant ces résultats, il faut tenir compte, pour des raisons de préparation, du fait que la surface poreuse a été de 20% plus petite que celle couverte par une CAR classique. L'augmentation du  $I_{cc}$  est proportionnelle à l'épaisseur de la couche SiP, par contre, une perte de  $V_{co}$  a été observée, aussi qu'une dégradation du facteur de remplissage.

Ces résultats montrent la capacité du SiP à agir efficacement comme CAR. Toutefois les étapes supplémentaires de photolithographie, pour protéger ou déposer les contacts métalliques sur la face avant, sont à éviter pour une application du SiP au niveau industriel.

#### IV.5.2. Formation par voie chimique

Une couche de SiP a été formée chimiquement ( $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}/\text{HNO}_3$ ) dans l'émetteur  $n^+$  ( $x_j = 0.3 - 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ ) d'une cellule photovoltaïque au Si multicristallin dont la surface avant a été prétexturisée à la soude. Les contacts de type standard (pâte d'argent déposée par sérigraphie suivie d'un recuit à  $700^\circ\text{C}$ ) ont été présents sur la face avant. Ils ont été protégés par une couche de polymère contre l'attaque de la solution  $\text{HF}/\text{HNO}_3$ . Au maximum 85% d'une surface de  $12.8 \times 12.8 \text{ cm}^2$  a été rendue poreuse. La couche de polymère a été dissoute après le traitement chimique. Un rendement photovoltaïque de 12.1% a été obtenu grâce à la faible réflectivité intégrale de 3% (400 – 800 nm) de la couche de SiP de 100 nm. Une amélioration de 12.7% a été obtenue après dépôt supplémentaire d'une CAR de  $\text{TiO}_2$  (50 nm) à comparer à la valeur de 11.8% obtenue pour le même type de cellule avec une simple CAR de  $\text{TiO}_2$ .

Un autre travail avec SiP comme CAR obtenu par voie chimique sur la face avant d'une cellule au Si multicristallin (Baysix) avec contacts sur la face avant (dépôt par sérigraphie d'une pâte d'argent) montre la possibilité de travailler sans protéger les contacts. Les auteurs ont obtenu un rendement de 12.3% pour une cellule de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  (CAR en SiP) nettement

amélioré par rapport à une cellule sans SiP (9.9%). La réflectivité intégrée mesurée est de 5% (300 – 900 nm). L'amélioration du rendement quantique interne est expliquée par les propriétés passivantes du SiP, qui conduisent à une longueur de diffusion effective des porteurs minoritaires de 140 nm par rapport à 130 nm sans SiP et une résistance parallèle de 15.5 k $\Omega$ /cm<sup>2</sup> (3.87 k $\Omega$ /cm<sup>2</sup> sans SiP). Pourtant, une amélioration photovoltaïque plus importante du rendement était attendue après simulation des caractéristiques *I-V* de la cellule étudiée. Apparemment, le traitement chimique endommage les contacts de la face avant ce qui s'exprime par l'augmentation de la résistivité série de 0.72  $\Omega$ /cm<sup>2</sup> sans SiP à 1.01  $\Omega$ /cm<sup>2</sup> après l'attaque chimique. La dégradation de la qualité des contacts pendant la formation du SiP conduit à une diminution du facteur de remplissage de 77.4% (sans SiP) à 74.0% après la formation du SiP[24,25].

Le même groupe de recherche a choisi de travailler avec un autre type de contact, qui se montre plus résistant contre l'attaque de la solution HF/HNO<sub>3</sub>, afin d'optimiser les propriétés optiques de la couche poreuse et les caractéristiques de la jonction p/n<sup>+</sup>/SiP. Ils ont travaillé avec des cellules au Si multicristallin (Baysix) non texturisées de surface 2x2 cm<sup>2</sup> avec les contacts sur la face avant réalisés par dépôt par évaporation de trois couches Ti/Pd/Ag. La couche poreuse a été formée chimiquement sous différentes conditions dans l'émetteur n<sup>+</sup> de différentes épaisseurs et différents dopages. La couche optimisée d'une épaisseur de 100 – 120 nm, de 60% de porosité et d'un indice de réfraction de 1.9 possède une réflectivité intégrale de 2.5 – 2.7% (300 – 900 nm). La résistance carrée de la jonction initiale a été trouvée optimale avec 25  $\Omega$ /sq. Le rendement d'une telle cellule avec SiP est de 13.4%, sans qu'une dégradation du facteur de remplissage n'ait été observée. En ce qui concerne les propriétés passivantes du SiP, les mesures de dégradation de photoconductivité ont montré que la durée de vie des porteurs minoritaires est diminuée de 30%. Comme dans le travail précédent, le rendement attendu de 14.5% après simulation n'est pas atteint.

Le tableau I-4 ci-dessous résume les résultats obtenus dans les années précédentes et au cours de ce travail de thèse sur les cellules photovoltaïques avec un émetteur partiellement poreux. Le type de matériau utilisé, la manière de traiter le problème de métallisation de la face avant et la taille des plaquettes sont mis en correspondance avec le rendement énergétique,  $\eta$ , obtenu en utilisant une couche SiP comme CAR ou en combinant cette couche avec une couche classique. La dernière ligne montre en comparaison l'objectif du présent travail.



### I.5. Objectif du présent travail.

Comme le montre le tableau I-4 de la section précédente, le travail de cette thèse a pour but d'utiliser le SiP poreux comme couche antireflet dans les cellules photovoltaïques. La jonction n<sup>+</sup>/p est une abrupte et la surface avant est recouverte d'une grille de contacts standard en Ag faite par une sérigraphie d'une pâte d'argent. Nous profiterons de ce fait pour former la CAR SiP et des émetteurs sélectifs par voie électrochimique sans prendre de précautions particulières, afin de tenter d'améliorer le rendement des cellules Photowatt. Une étape supplémentaire, l'oxydation de la couche poreuse, permettra la réalisation d'une couche passivante, pour assurer des performances optimales de photoresponse sur toute la région du spectre visible.

### IV.6. Propriétés antiréfléchissantes des couches poreuses :

Le SiP a été utilisé comme couche antireflet (ARC) dans les cellules solaires car son indice de réfraction, dépendant de la porosité, a été trouvé plus faible que celui du silicium massif (figure ). [26,27], la partie réelle de l'indice de réfraction suit la même variation que celle de l'échantillon de référence.

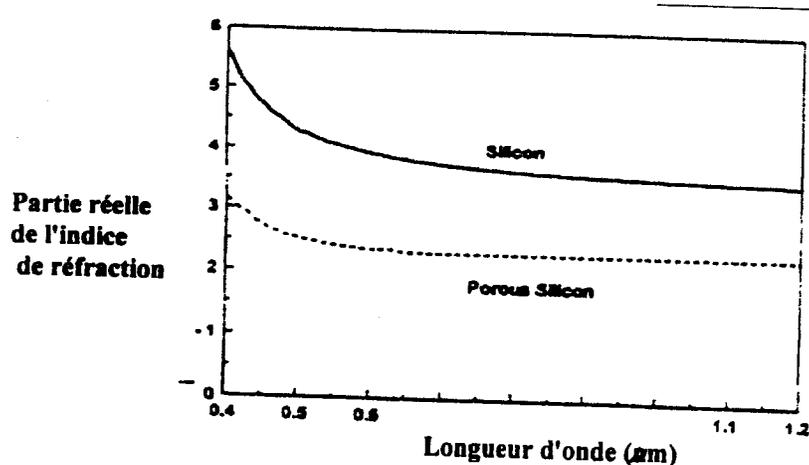


Figure V.8 : Partie réelle de l'indice de réfraction du Si-c et du SiP en fonction de la longueur d'onde obtenue à l'aide de mesure d'ellipsométrie.

La figure V.9 représente la réflectivité en fonction de la longueur d'i\*onde. Nous remarquons que le SiP obtenu sous différentes conditions de formation présente une réflectivité plus faible que celle du Si massif (échantillon de référence)

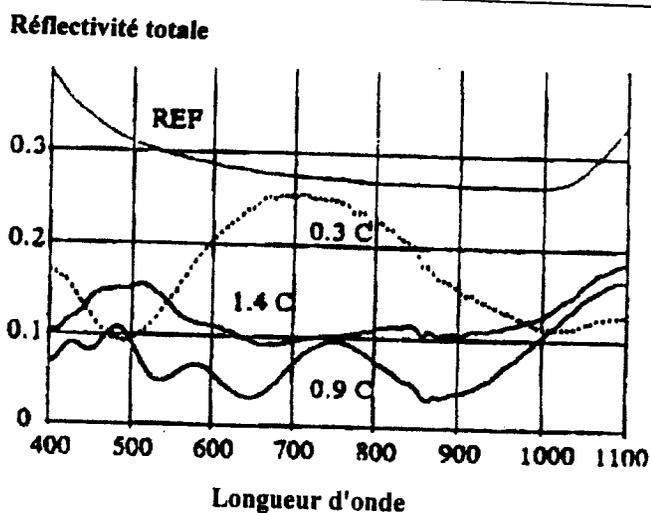


Figure V.9. : Réflectivités du Si massif (REF) et du SiP formé avec différentes densités de charge: 0.3, 0.9, et 1.4 C/cm<sup>2</sup>

Récemment, à partir de certaines conditions de formation des couches poreuses, une amélioration des propriétés optiques tels les rendements quantiques interne (iQE) et externe (eQE). Ainsi, le rendement quantique de cellules solaire possédant une ARC de SiP atteint 13.2% [26]. cette valeur est du même ordre que celle obtenue pour les cellules solaires mc-Si commercial avec une ARC classique. Cependant, une dégradation des réponses spectrales et du iQE dans les régions de courtes longueurs d'onde a été observée dans les premières cellules contrairement aux secondes (fig ).

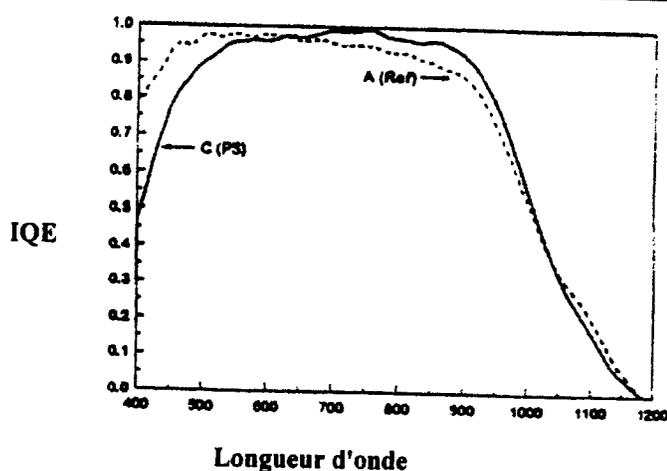


Figure V.10 : Rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde d'une jonction Si p/n+ avant (A) et après formation du SiP (C).

Cette dégradation causée par la recombinaison des porteurs de charge à la surface et/ou à l'interface SiP/Si massif, peut être réduite à partir de l'oxydation des couches de SiP qui permet leur passivation et leur densification ainsi, l'atténuation de la recombinaison des porteurs de charge à la surface.

#### IV.6.1.Effets de traitement de passivation

##### IV.6.1.1.Oxydation anodique

L'oxydation anodique des échantillons affecte les propriétés optiques . Cependant, le spectre de photoluminescence met en évidence un « blue-shift » dû à la réduction des cristallites par l'oxyde. En même temps, on assiste à une isolation du squelette de la couche poreuse, réduisant la fuite des porteurs vers des centres non radiatifs, cet effet conduit et comme le montrent les figures et , à une augmentation des propriétés antiréfléchissantes de l'émetteur poreux pour l'émission de la lumière à plus faible longueurs d'onde.

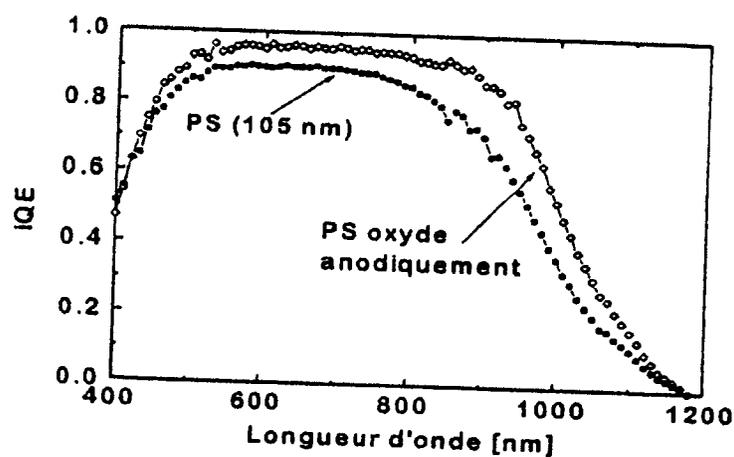


Figure V. 11: rendement quantique interne du SiP avant et après oxydation anodique.

##### IV.6.1.2.Oxydation thermique rapide (RTO)

L'analyse par spectroscopie d'ellipsométrie de la couche poreuse traitée par la RTO, révèle une diminution importante de la porosité de 66% à 15%. Cette diminution est due à l'oxydation et la densification de la couche poreuse.

L'oxydation thermique rapide de SiP affecte elle aussi sa luminescence. Contrairement à l'oxydation anodique, elle produit «un « red-shift du pic de PL. Il est évident que la taille des cristallites n'intervient pas dans ce cas et que c'est l'accroissement de la densité de l'énergie de PL. quant à l'intensité lumineuse, elle augmente avec le degré d'oxydation accroissement de la barrière de potentiel Si/SiO<sub>2</sub>, réduisant ainsi la fuite des porteurs vers des cristallites non luminescentes. L'effet d'un tel traitement se traduit par une stabilisation, accompagnée d'une amélioration du rendement quantique interne de la jonction SiP p/n<sup>+</sup> traitée par RTO par L'effet de la RTO sur le rendement quantique interne iQE est fortement déterminé par le budget thermique (température et temps). Ainsi, en augmentant ce paramètre, il résulte une augmentation de la réponse bleue et une diminution de la réponse rouge figure [27].



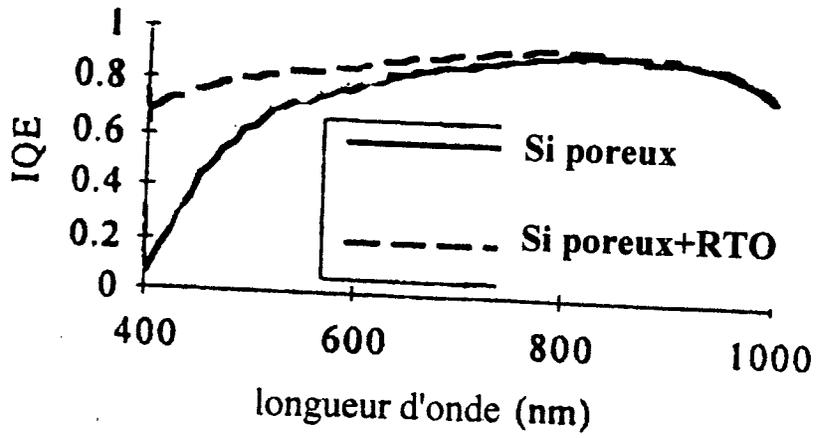


Figure V.12 : Effet de la RTO sur le rendement quantique interne de la jonction.

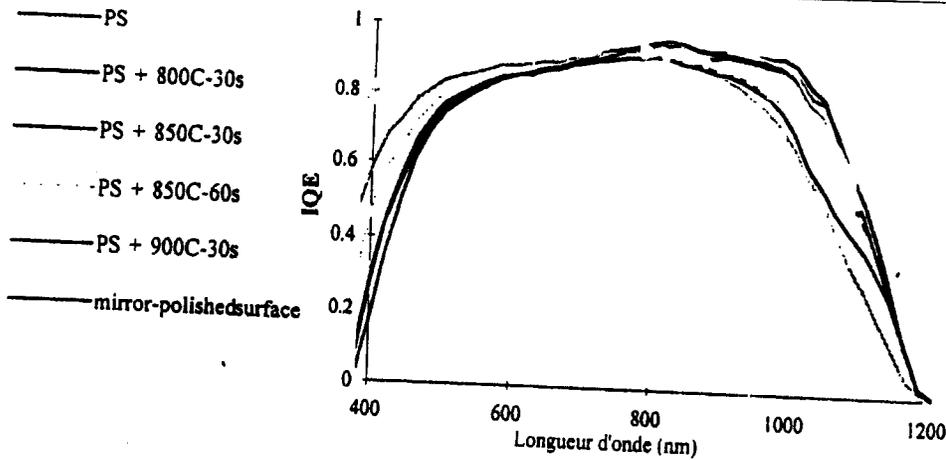


Figure V.13. : Effets de la variation des conditions de la RTO sur le IQE d'une jonction Si p/n+ à émetteur partiellement poreux d'une cellule solaire.

Une condition optimale peut être trouvée à 850°/ 30-60 s où une augmentation de la réponse bleue et seulement une faible diminution de la réponse rouge. Les changements dans la région rouge sont partiellement reliés aux effets de gettering influençant ainsi la longueur de diffusion des porteurs de charge.



## Chapitre VI

### Optimisation technologique des couches poreuses graduelles pour la réalisation de cellules solaires minces et transfert sur céramique ou verre

#### I. Introduction

Les cellules en silicium cristallin à couche mince présentent un grand intérêt dans le domaine photovoltaïque. Toutefois, deux problèmes sont à résoudre : trouver le bon substrat à faible coût, ayant le même coefficient de dilatation thermique que le Si ...etc ainsi que la technique adéquate pour y déposer du silicium monocristallin. Comme substrats à faible coût, les céramiques ont été utilisées dans plusieurs travaux de recherches [1-2]. Cependant la réalisation directe de telles cellules, nécessite une couche tampon devant jouer le rôle de support pour la couche épitaxiée. Demandant une grande maîtrise technologique et la réalisation de couches tampons adéquates, cette technique reste peu attractive industriellement. Un bon candidat pour une amélioration du rapport qualité / prix des cellules solaires à usage terrestre est le silicium poreux (PS). En effet, la réalisation du silicium poreux ne demande que de simples moyens ! : une anodisation du silicium monocristallin dans de l'acide fluorhydrique et du méthanol. Son application s'est étendue dans plusieurs domaines tels que les diodes électroluminescentes [3], les capteurs thermiques [4], de gaz [5], en technique SOI [6,7], et le photovoltaïque [8-10]. La croissance par épitaxie en phase liquide (EPL) sur du poreux a été utilisée pour la première fois en 1978 [11], il restait toutefois à trouver un moyen pour séparer la couche épitaxiée afin de la coller sur un substrat à faible coût comme les céramiques. Ce problème a été résolu [12] en utilisant une couche poreuse graduelle (faible porosité par dessus et forte en dessous) comportant une couche sacrificielle, localisée en son milieu. Pour réaliser des cellules solaires en silicium monocristallin à faibles coûts, le silicium poreux ainsi que son détachement est donc d'une grande nécessité ; les autres techniques



offrant les mêmes résultats, comme le smart cut par exemple [13], se sont avérées trop coûteuses. Dans ce sens, quelques techniques de détachement du poreux (couche épitaxiée sur poreux) ont été rapportées dans la littérature dont nous citons ici, la technique de séparation à l'aide d'une solution d'attaque à base d' $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  à l'aide d'une agitation par ultrasons [14]. D'autres techniques peuvent être aussi utilisées comme la séparation par irradiation et/ou ultrasons [12]. Le silicium poreux présente par ailleurs d'autres avantages ; en effet, après l'étape de séparation, étape qui suit la croissance d'une EPL, la diffusion (jonction n + /p), la réalisation des contacts interdigités, et l'étape de collage de la structure sur la face comportant les contacts. On se trouve alors avec le silicium poreux en face avant de la cellule solaire. Cette couche de forte porosité, se trouvant ainsi en face avant de la cellule, peut être utilisée comme couche antireflet. L'étude de la réflectivité et de l'effet bénéfique de telles couches a déjà été réalisée [15].

Le but de ce travail est d'étudier l'évolution de la microstructure du silicium poreux en fonction des différents traitements thermiques correspondant aux étapes technologiques de réalisation des cellules solaires minces à base de la technique d'épitaxie en phase liquide que nous résumons comme suit : (i) réalisation d'une couche de porosité graduelle, suivie par (ii) la croissance d'une couche EPL sur la couche moins poreuse, (iii) étape de la diffusion de dopants pour former la jonction  $n^+/p$  ainsi que (iv) la réalisation des contacts, et (v) étape de séparation de l'ensemble de la structure après son collage sur un substrat étranger peu coûteux. Notre étude est donc d'étudier l'influence des différents traitements thermiques : (i) à  $950^\circ\text{C}$  sous hydrogène (condition de l'EPL), (ii)  $1000^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  (condition de la diffusion), et (iii) à  $700^\circ\text{C}$  sous Air (condition de cuisson des contacts). Ces différents traitements thermiques peuvent influencer sur la microstructure de la couche poreuse. Notre contribution dans cette étude est donc de caractériser ces couches après chaque traitement thermique.

## II. Procédure expérimentales

Les structures poreuses sont obtenues par traitement anodique de substrats de Si de type p, d'orientation (100) et de résistivité  $0.01\text{-}0.025 \Omega.\text{cm}$  ainsi que des échantillons d'orientation (111). Cette attaque électrochimique est effectuée dans une solution de HF (48%) :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  de 1



Chapitre VI: Optimisation technologique des couches poreuses graduelles pour la réalisation des cellules solaires minces et transfert sur céramique ou verre

: 1 sous des densités de courant de 5 et 75 mA/cm<sup>2</sup> pendant 2, 3, 10 et 20 min. La densité de courant ainsi que le temps d'attaque choisis permettent de réaliser des couches graduellement poreuses ; ce choix a été précédé de plusieurs essais afin d'optimiser les conditions de réalisation de telles couches. Nous avons obtenu une faible porosité en surface et plus importante en profondeur. Après le traitement électrochimique, les échantillons sont rincés à l'eau désionisée et séchés sous flux d'azote. Les différents échantillons préparés dans cette étude sont décrits dans le tableau n°1. Par la suite, ces échantillons ont fait l'objet de traitements thermiques à haute température précédés par un prérecuit à 450°C pendant 15 ou 30min sous atmosphère d'hydrogène.

Avant et après recuit, les échantillons ont fait l'objet d'analyse microstructurale en utilisant les méthodes d'analyses suivantes : gravimétrie, spectroscopie par ellipsométrie, microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie Raman, et adsorption de gaz.

Les différents échantillons utilisés, leurs traitements thermiques ainsi que les méthodes d'analyses correspondantes, sont résumés dans le tableau n° 1 ci-dessous.

Au laboratoire sont utilisés deux types de cellule d'anodisation :

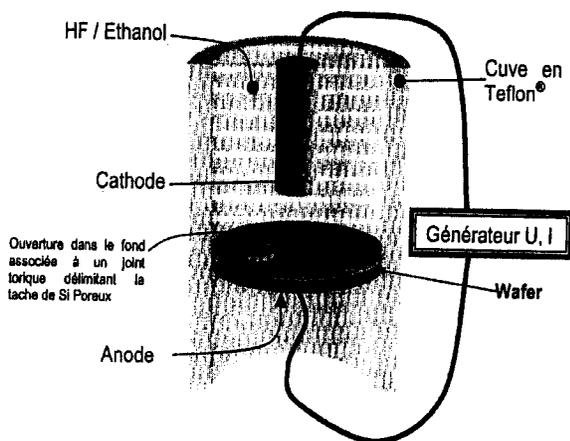


Figure VI.1 : Cellule d'anodisation à contact anodique métallique (anode en cuivre) (d'après [9])

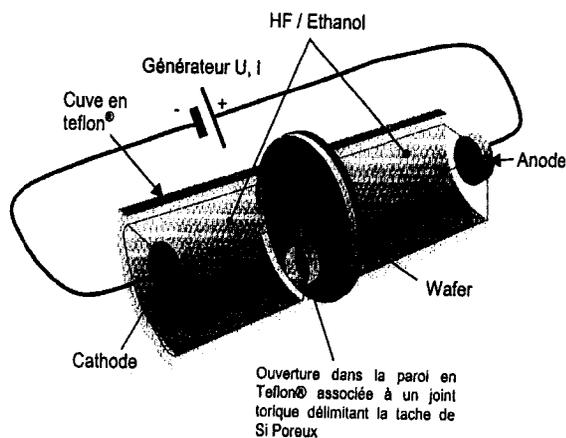


Figure VI.2 : Cellule d'anodisation à contact anodique par électrolyte (d'après [9])

Tableau n° VI.1 : Résumé des différentes conditions de préparation des échantillons, leurs traitements thermiques ainsi que les différentes techniques d'analyse utilisées dans ce travail [16].

Echantillons Si (100) type p	Solution utilisée : HF (48%) : C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH de 1 : 1			
	Densité de Courant J(mA/cm <sup>2</sup> )	Temps d'attaque (minutes)	Traitement thermique (atmosphère- température- temps)	Techniques d'analyse utilisées
A	5	10	H <sub>2</sub> -950°C-2h	MEB, Raman, Ellipsométrie
B	75	10	H <sub>2</sub> . 950°C-2h	MEB, Raman
C	5 / 75	2 / 2	(1) H <sub>2</sub> -950°C-2h, (2) N <sub>2</sub> -1000°C-1h, (3) Air-700°C-30s	MEB
D	75	3	H <sub>2</sub> . 950°- 2h	Adsorption de gaz
E	5	10	N <sub>2</sub> . 950°- 2h	Raman
F	75	10	N <sub>2</sub> . 950°- 2h	Raman
G	1	1		Ellipsométrie

### III. Résultats et discussions

Dans ce qui suit, nous donnons un résumé des résultats obtenus à l'aide des différentes techniques d'analyse choisies dans ce travail.

L'épaisseur des couches obtenues et une indication sur la morphologie des pores sont obtenues par microscopie optique en première approche puis par microscopie électronique à balayage (MEB).

#### III.1.Mesure de porosité par gravimétrie

La mesure de la porosité, qui représente la proportion de vide dans le matériau, est essentiellement déterminée par méthode gravimétrique : la porosité est donc le rapport entre la masse de silicium qui a disparu après l'attaque électrolytique et l'équivalent massique de la zone étudiée. L'élimination de couche poreuse se réalise par une attaque à l'aide de KOH. Il vient donc finalement :

$$\text{porosité moyenne} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

L'épaisseur  $e$  est déterminée expérimentalement par la relation :

$$e = \frac{m_1 - m_3}{S\rho}$$

$S$  représente la surface attaquée,  $\rho$  la masse volumique du silicium massif,  $m_1$  est la masse de l'échantillon de Si avant l'attaque électrochimique,  $m_2$  est la masse de l'échantillon après formation du SiP et  $m_3$  représente la masse de l'échantillon après dissolution du SiP dans le KOH.

Nous avons établi la courbe donnant la porosité de la couche poreuse, son épaisseur, ainsi que la vitesse d'attaque du substrat en fonction de la densité de courant de formation pour un substrat Si-p(100) ). Figure (VI.3), Figure VI.4) et pour un substrat Si-p(111) Figure(VI.5), Figure(VI.6).

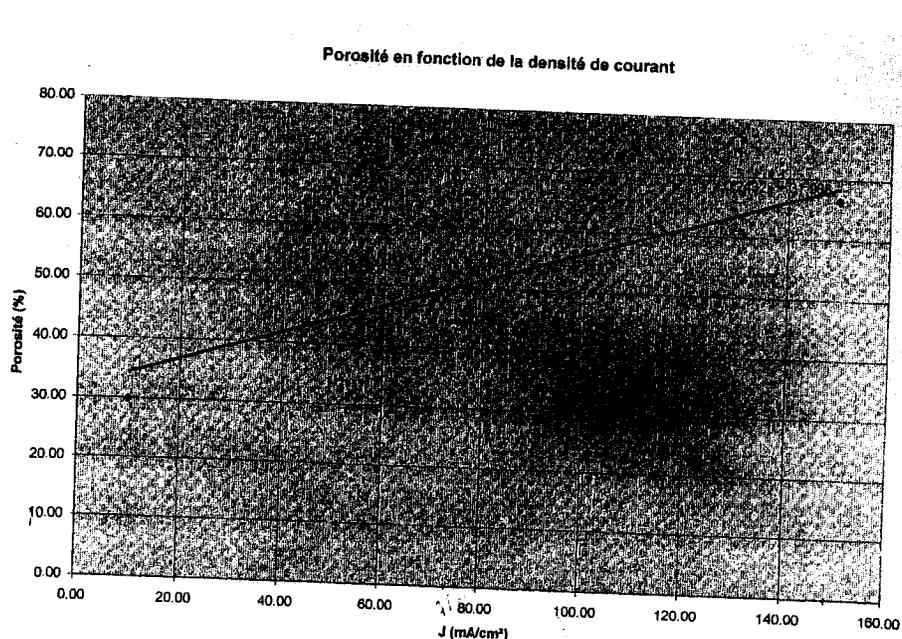


Figure VI.3 : Porosité en fonction de la densité de courant  
pour le Si-p(100) de résistivité 0.01  $\Omega.cm$

Chapitre VI: Optimisation technologique des couches poreuses graduelles pour la réalisation des cellules solaires minces et transfert sur céramique ou verre

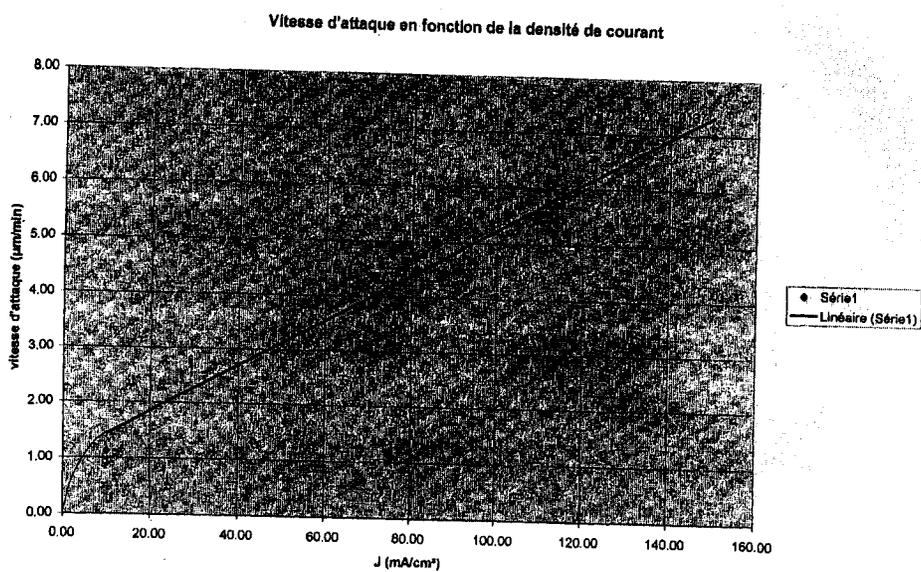


Figure VI.4 : vitesse d'attaquée en fonction de la densité de courant pour le Si-p(100) de résistivité 0.01 Ω.cm

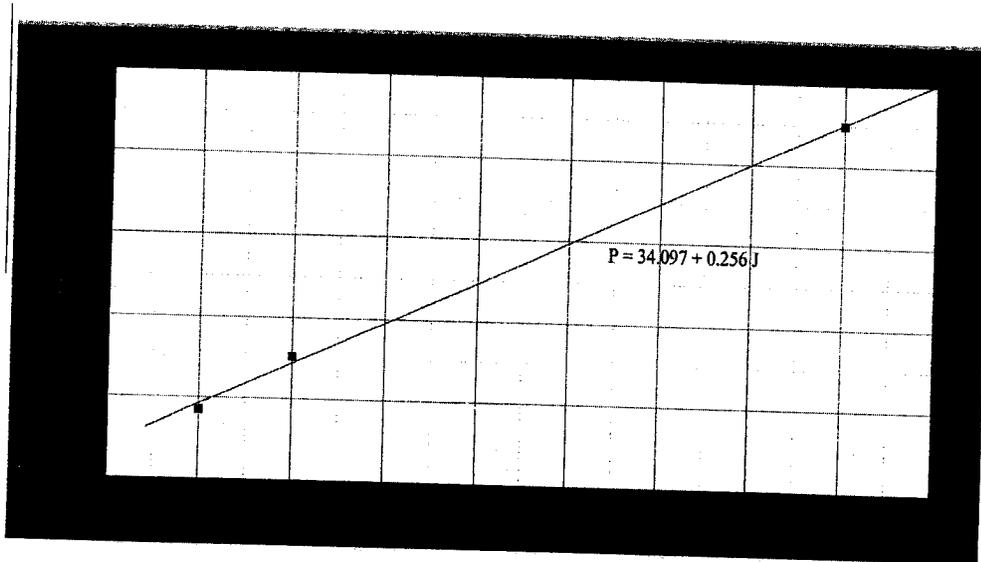


Figure VI.5 : Porosité en fonction de la densité de courant pour le Si-p(111) de résistivité .01 Ω.cm



avec  $R_p$  : réflectivité du silicium poreux et  $R_{Si}$  : réflectivité du silicium massif.

Cette méthode qui présente l'avantage d'être non destructive nécessite cependant l'utilisation de couches épaisses de silicium poreux ( $e > 50\mu\text{m}$ ) dont l'homogénéité en profondeur est difficile à obtenir. C'est pourquoi cette méthode n'a pas encore donné de résultats probants.

### III.3 Analyse par ellipsométrie spectroscopique.

Souvent, on appelle ellipsométrie la mesure des épaisseurs et indices de couches minces : c'est un abus de langage qui provient de l'application principale de l'ellipsométrie à la mesure d'épaisseur de couches minces dans l'industrie microélectronique.

La connaissance des deux quantités  $\psi$  et  $\Delta$  fonctions variables du système multicouche ( $\lambda, \Theta, n_i, e_i, n_s$ ) permet en utilisant le modèle de Bruggemann de mesurer l'indice du SiP qui pourra servir à évaluer la porosité ( $p$ ) et l'épaisseur ( $e$ ) à partir de l'équation :

$$(1-p) \frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_p}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_p} + p \frac{\epsilon_0 - \epsilon_p}{\epsilon_0 + 2\epsilon_p} = 0$$

Le SiP est décrit comme un milieu à 3 composantes constitué de Si, oxyde et pores.

Nous avons pu vérifier la porosité et l'épaisseur de nos échantillons à l'école centrale de Lyon avec l'aide du Pr. A. Gagnaire.

Les analyses par ellipsométrie ont été effectuées seulement avant recuit pour des échantillons de faible porosité, la gravimétrie donnant des résultats trop incertains. Les résultats sont résumés comme suit : pour  $1 \text{ mA/cm}^2$ , la porosité est de 17%, pour  $5 \text{ mA/cm}^2$ , la porosité est de 22%. (voir annexe).

### III.4 Analyse par microscopie électronique à balayage.



micrographies obtenues, il apparaît de façon évidente que la texture de la couche poreuse dépend énormément de la densité de courant de formation et son épaisseur dépend du temps de formation.

L'observation des échantillons par la tranche montre que l'utilisation d'un substrat fortement dopé ( $p$  à  $10^{19}$  at/cm<sup>3</sup>) conduit à une structure poreuse anisotrope dont l'orientation principale est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Les pores sont constitués par des canaux dont le diamètre moyen varie de 30 à 100 Å qu'on ne peut observer à l'aide de ce MEB. Ces canaux se propagent dans toute l'épaisseur de la couche et peuvent ainsi atteindre plusieurs microns de longueur. On observe sur ces cavités principales de nombreuses ramifications latérales de même diamètre. La longueur de ces ramifications est toutefois limitée à quelques centaines d'angströms.

L'analyse morphologique du silicium poreux a été réalisée dans le cas de trois échantillons A, B et C résumés dans le tableau n°1. Les trois échantillons, vus de profil (cf. Fig. VI. 7,8,9 et 10), ont montré qu'après traitement thermique, la couche du PS présente une modification importante de la structure. A l'aide de la microscopie électronique à transmission, R. Herino *et al.* [17] ont observé, après recuit à 900°C sous vide, une coalescence des pores. Cette coalescence a été expliquée par la diffusion des atomes de Si vers la surface de la couche poreuse qui voit son énergie diminuer. Dans le cas où une couche de SiO<sub>2</sub> est présente sur les parois des pores, la diffusion des atomes peut être limitée [18]. Les valeurs des épaisseurs déduites de cette analyse, sont résumées dans le tableau n° 2. Nous donnons, dans ce même tableau, la porosité des différentes couches déduite par mesures gravimétriques.

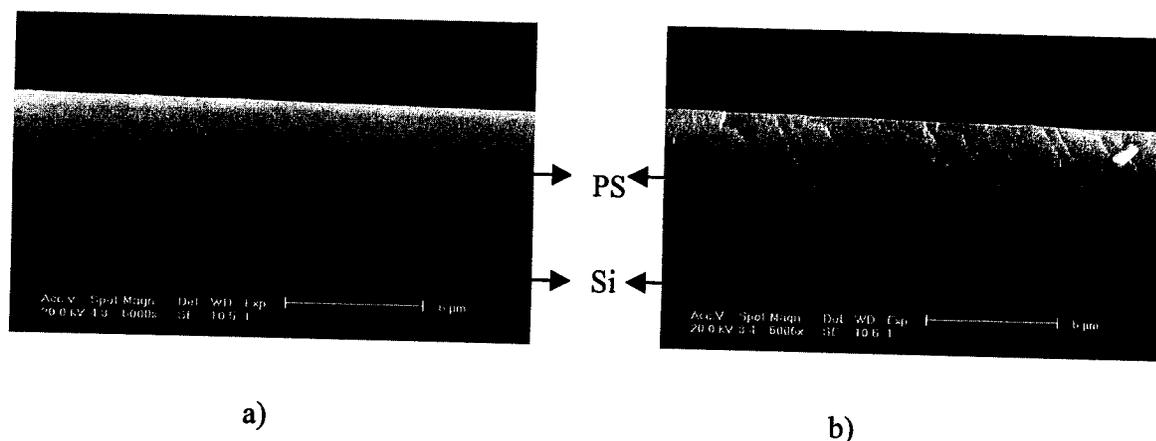


Figure VI.7 : micrographie du SiP - échantillon A, avant (a) et après recuit (b), H2 950°C-2h.

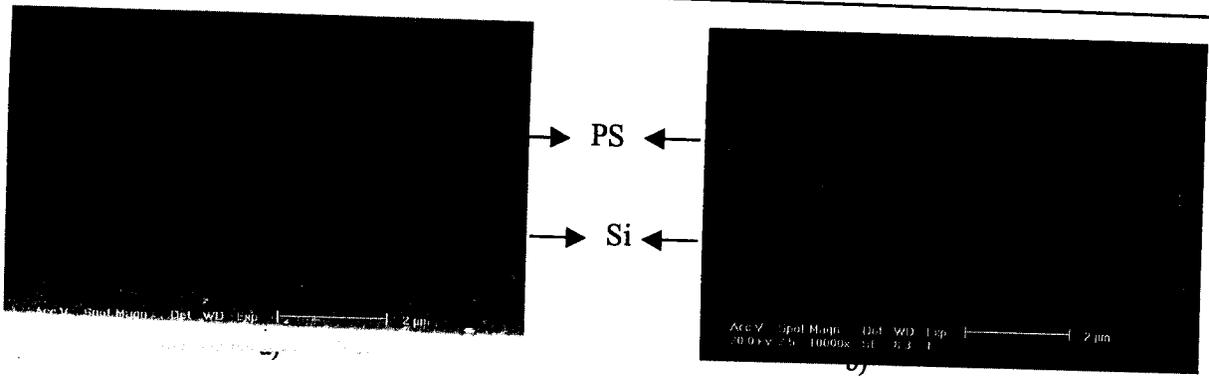


Figure VI.8 : micrographie du SiP - échantillon B, avant (a) et après recuit (b), H2 950°C-2h.

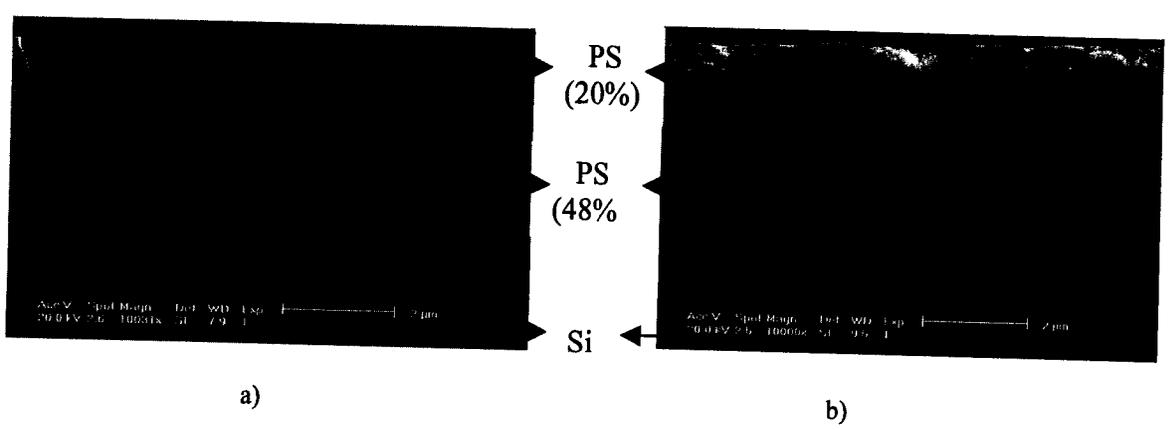


Figure VI.9 : micrographie du SiP - a) échantillon C avant recuit, b) échantillon C recuit sous (1).

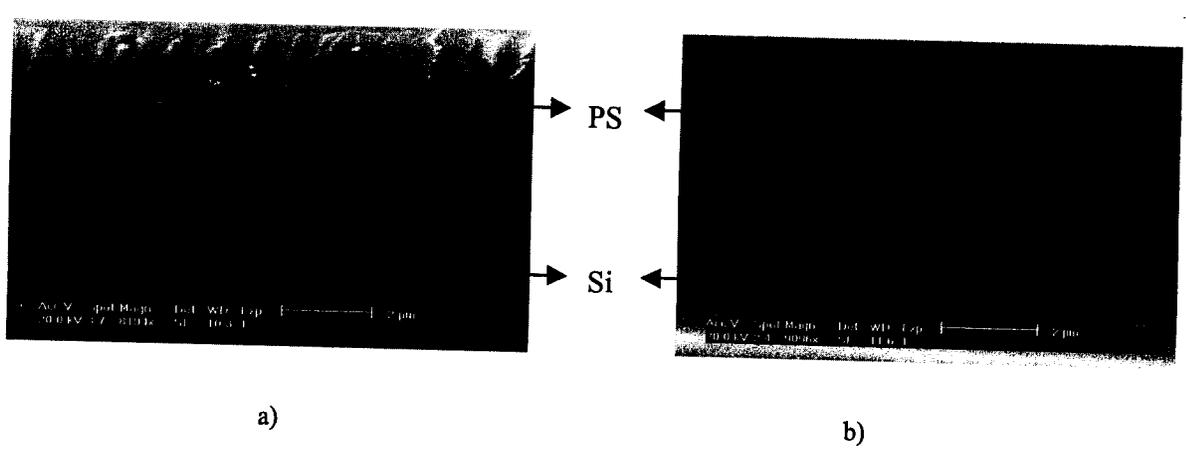


Figure VI.10 : micrographie du SiP : a) échantillon C recuit sous (1)+(2), b) échantillon C recuit sous (1)+(2)+(3) (voir tableau n°1).



Tableau n°2 : Epaisseurs et porosités des couches poreuses des trois échantillons A, B et C.

Echantillons	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Epaisseurs des couches poreuses (µm)	5	40	1 / 8
Porosité	20%	48%	20/48%

### III.5 Analyse par spectroscopie Raman.

Cette technique est utilisée dans notre cas afin de déterminer la taille des cristallites de la couche poreuse. Nous avons réussi à avoir des spectres pour les échantillons, élaborés avec différentes densités de courant, avant et après recuit thermique à l'aide de l'appareillage qui se trouve à l'université Claude Bernard de Lyon. Les résultats de ces spectres (voir tableau n°3) montrent une légère diminution de la taille des cristallites après traitement thermique. Notons toutefois que l'atmosphère du recuit n'influe pas sur ce paramètre ; en effet la taille des cristallites des échantillons (A et E) et (B et F), pris séparément, ont les mêmes valeurs (voir tableau n°3). Un exemple de spectre Raman est donné par la figure VI.9.

Tableau n° VI.3 : Tailles des cristallites obtenues à partir des analyses Raman [16].

Echantillons	<u>A(5m</u> <u>A/cm<sup>2</sup>-</u> <u>10mn)</u>		<u>B(75m</u> <u>A/cm<sup>2</sup>-</u> <u>10mn)</u>		<u>E(5mA/</u> <u>cm<sup>2</sup>-</u> <u>10mn)</u>		<u>F(75mA</u> <u>/cm<sup>2</sup>-</u> <u>10mn)</u>	
	avant 950°C-2h recuit H <sub>2</sub>	avant 950°C-2h recuit H <sub>2</sub>	avant 950°C-2h recuit H <sub>2</sub>	avant 950°C-2h recuit H <sub>2</sub>	avant 950°C-2h recuit N <sub>2</sub>	avant 950°C-2h recuit N <sub>2</sub>	avant 950°C-2h recuit N <sub>2</sub>	avant 950°C-2h recuit N <sub>2</sub>
Tailles des cristallites (nm)	9.5	7.4	8.7	5.5	9.5	7.3	8.7	5.5

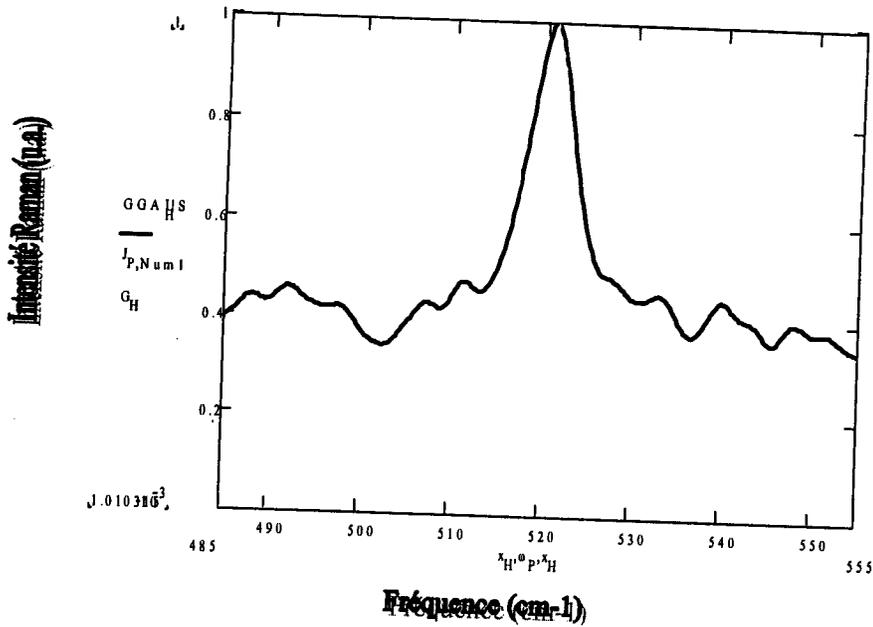


Figure VI.11 : Spectre Raman de l'échantillon A ( $J=5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=10 \text{ min}$ ) recuit sous  $\text{H}_2$  ( $950^\circ\text{C}$ ,  $2\text{h}$ )[16]

### III.6 Analyse par adsorption et désorption de gaz .

Cette analyse utilise les techniques BET (basée sur le volume de gaz absorbé par l'échantillon) et BJH (utilise la dépendance qui existe entre la cinématique de changement de gaz et le rayon du pore) [19] afin de déterminer la distribution de la taille des pores dans le SiP. Il est à noter que la méthode BJH est relative au cas du mésoporeux. La figure 6 représente l'isotherme d'adsorption-désorption physique de l'azote obtenue après un dégazage du SiP de l'échantillon D (voir tableau 1) durant 64 heures à une température de  $300^\circ\text{C}$  (traitement préliminaire). Ces mesures correspondent au volume adsorbé-désorbé de l'azote par le SiP en fonction de la pression relative d'équilibre ( $P/P_0$ ,  $P$  pression de l'azote et  $P_0$  sa tension de vapeur). La courbe présente une allure d'hystérésis dont la partie ascendante est due à l'adsorption du gaz par le SiP, le plateau de la courbe correspond au volume maximal remplissant les pores. La partie descendante est due au phénomène de désorption. La forme de ce cycle est représentative de la réponse du mésoporeux dont les pores ont une forme cylindrique [19,20]. A partir de cette courbe, nous déterminons les valeurs moyennes des paramètres suivants : (i) la surface spécifique déterminée par la méthode BET ( $5.36 \text{ m}^2/\text{g}$ ), (ii) le volume des pores à la désorption BJH ( $0.011 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). De ces valeurs, nous déduisons le diamètre moyen des pores qui est égal à  $6.9 \text{ nm}$ ,

et la porosité du silicium poreux qu'on estime à 48,5%, cette valeur étant en parfait accord avec les mesures par gravimétrie.

- Mesure de porosité, taille des pores et surface spécifique par adsorption gazeuse (BET)

Cette méthode est basée sur la détermination de l'aire de la surface des pores à partir de l'isotherme d'adsorption physique, c'est à dire la détermination du volume de gaz nécessaire pour garnir d'une couche monomoléculaire la totalité de la surface poreuse.

Ces mesures ont permis de caractériser les couches de forte porosité ( $J = 75 \text{ mA/cm}^2$ ) pour lesquelles ont été déterminés [16]:

- la porosité :  $p = 48,5\%$
- le diamètre des pores :  $\Phi_{\text{pore}} = 6.9 \text{ nm}$
- la surface spécifique :  $S_{\text{sp}} = 5.36 \text{ m}^2/\text{g}$

La méthode BET a également permis de mettre en évidence la nécessité de procéder à une étape de désorption conséquente (64 h à  $300^\circ\text{C}$  sous vide primaire pour obtenir des résultats probants).

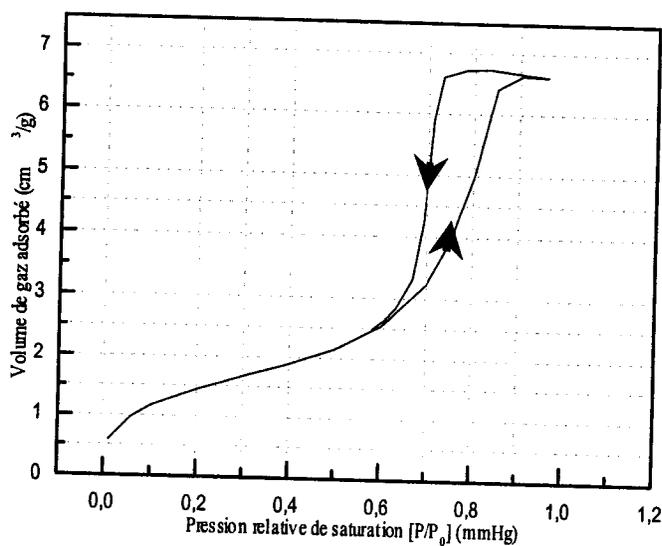


Figure VI.12 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote par l'échantillon B ( $J=75\text{mA/cm}^2$ ,  $t=10 \text{ min}$ ) avant traitement thermique

#### IV Réalisation de couches épitaxiées.

Nous avons fait croître par EPL une couche mince de silicium (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) sur l'échantillon A Si-p (100) et sur un échantillon en Si-p (111) de 20% de porosité (élaborées dans les mêmes conditions) . Les figures 13 a et b représentent les micrographies de deux échantillons après épitaxie en phase liquide. La différence de morphologie entre ces deux couches provient sans doute de la présence d'oxyde natif à la surface du poreux. La couche poreuse issue d'un substrat d'orientation (111) s'adapte mieux à une telle croissance par EPL du fait car la vitesse de croissance latérale est plus importante [21] .

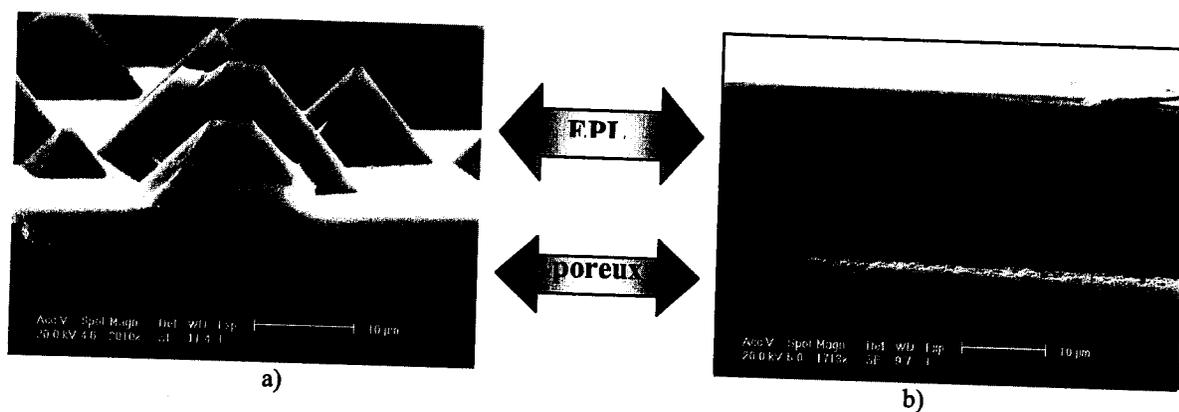


Figure VI.13 : Analyse MEB de la couche épitaxiée a) vue de profil de Si-p (100)  
et b) Si-p (111), 20% de porosité.

#### IVI.1 Evolution de la structure poreuse avec la température

Pour initier une étude sur le futur décrochage des couches épitaxiées, des structures présentant deux couches de porosité différente (bi-couches) ont été réalisées.

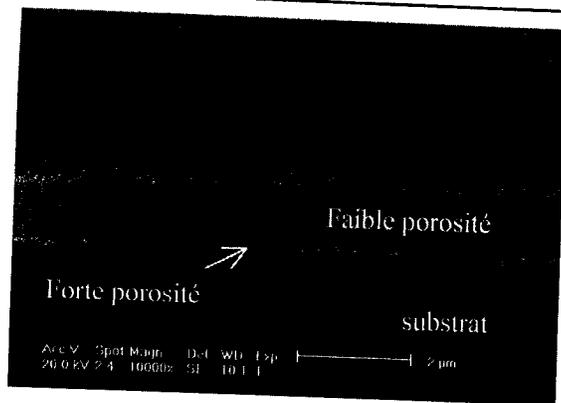


Figure. VI.14 : Vue de profil d'une bicouche de Si poreux.

Afin de simuler les différentes étapes nécessaires à l'élaboration de la cellule solaire, les couches poreuses (mono et bi-couches) ont été soumises à différents recuits :

- recuit sous hydrogène (à 450°C) pendant 15min pour désorber le silicium poreux puis à 950°C pendant 2h pour simuler l'étape d'épitaxie en phase liquide,
- recuit à 1000°C pendant 1h sous azote pour simuler l'élaboration de la jonction puis 700°C/30s sous air pour simuler la cuisson des contacts.

Après le recuit sous hydrogène, on observe une tendance à une recristallisation en surface (sur 2 à 3 µm à partir de la surface : région A de la figure VI.16) et à une modification microstructurale (coalescence des pores : région B de la figure VI.16). Le silicium poreux (111) subit les mêmes modifications que le (100). Les publications de Canon sur ce sujet confirment nos observations microscopiques. Cependant, ces résultats ne sont pas reproductibles et tous les échantillons de silicium poreux ne subissent pas cette transformation. Nous sommes probablement à la limite de la température de recristallisation (aux alentours de 1050°C d'après la littérature) et nous sommes limités par la température maximale (950°C) du bâti de recuit sous hydrogène. C'est pourquoi un nouveau four a été utilisé pour pouvoir réaliser des recuits à 1050°C. Les résultats sont plus reproductibles (figures VI.14 et VI.15) mais dépendent de la propreté du four. Nous avons ainsi été amenés à augmenter le temps et la température du pré-recuit sous hydrogène utilisé pour faire désorber le silicium poreux.

En ce qui concerne les couches graduelles qui ont subi tous les recuits nécessaires à la croissance du silicium et à l'élaboration de la cellule solaire, nous n'avons pas observé de

Chapitre VI: Optimisation technologique des couches poreuses graduelles  
pour la réalisation des cellules solaires minces et transfert sur céramique ou verre

décrochement prématuré du silicium poreux. Néanmoins après le recuit sous hydrogène, l'interface poreux / substrat est attaquée par endroits (cf. figure VI.18) mais ce phénomène n'est plus visible après clivage des échantillons. Il pourra ainsi peut-être être exploité pour le décrochage des couches. Après le recuit sous hydrogène, les couches de silicium poreux ne semblent plus subir de modification majeure de structure lors des recuits suivants, sous azote et sous air (simulation du process cellule) (figure VI.22).

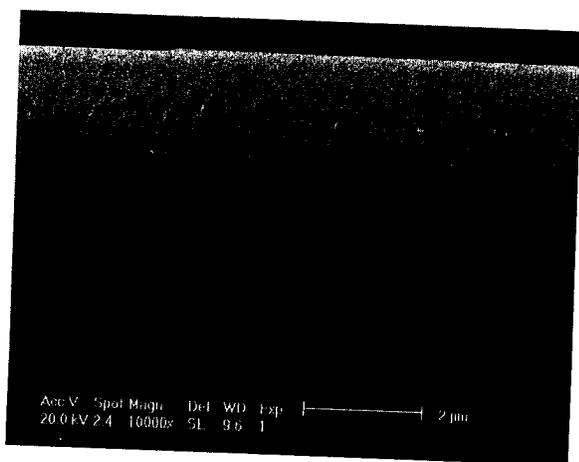


Fig. VI.15: Structure poreuse (monocouche de porosité 20%) avant recuit.

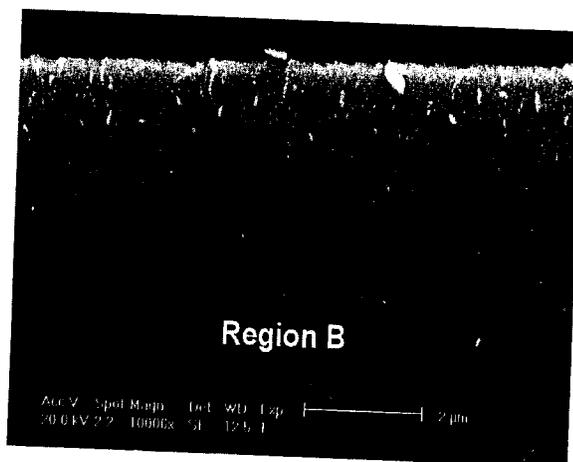


Fig. VI.16: Structure poreuse (monocouche de porosité 20%) après recuit sous hydrogène à 950°C.

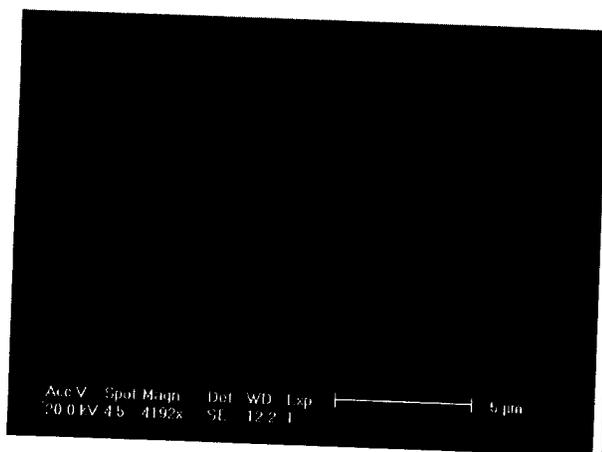


Fig. VI.17: Structure poreuse (bicouche) avant recuit.

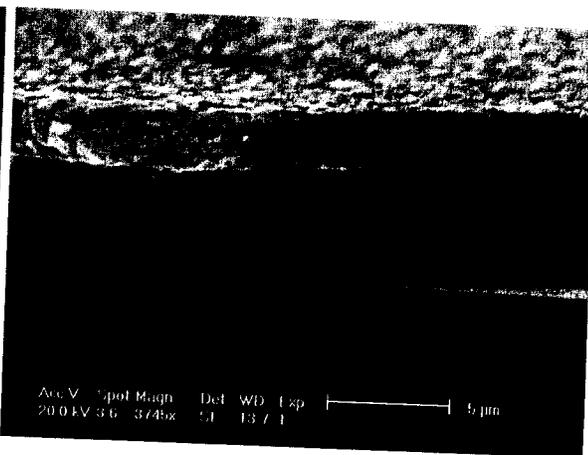


Fig. VI.18: Structure poreuse (bicouche) après recuit sous hydrogène à 1050°C.



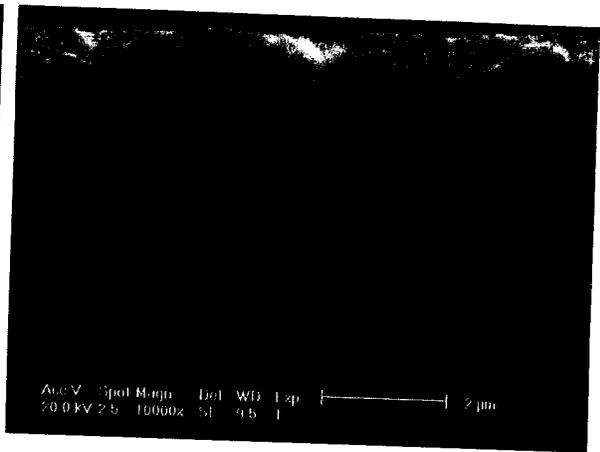
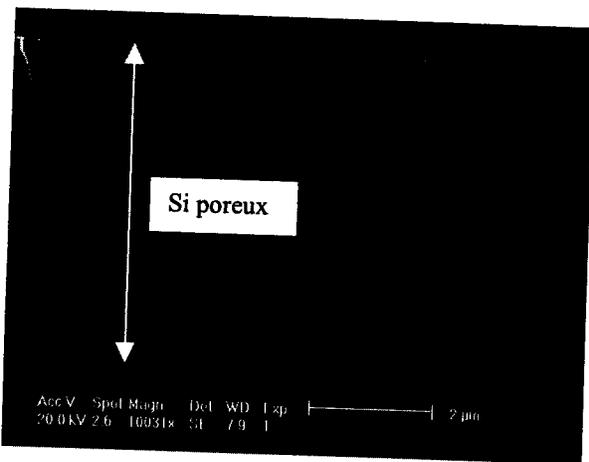


Fig. VI.19 : Structure poreuse (bicouche) avant recuit. Fig. VI.20 : Structure poreuse (bicouche) après recuit sous hydrogène.

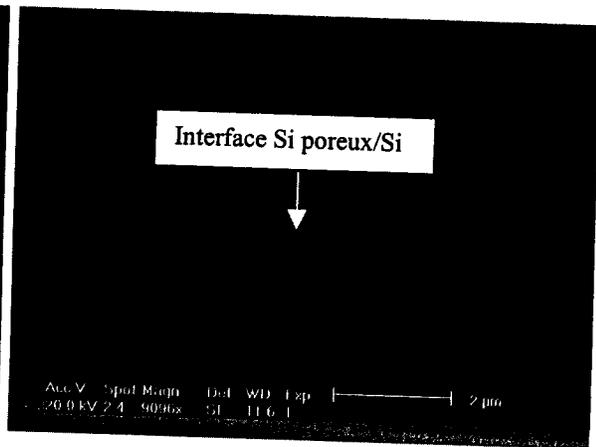
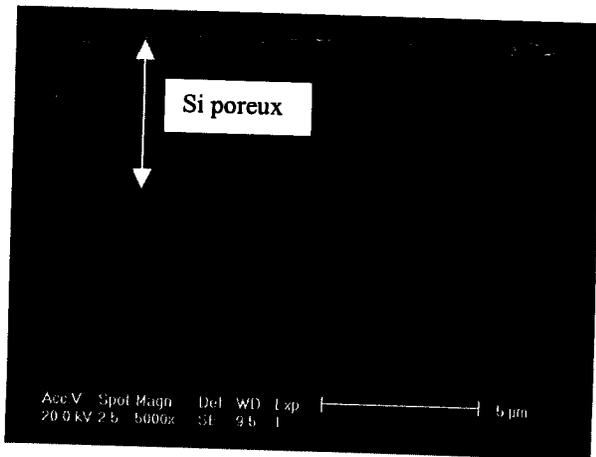


Fig. VI.21 : Structure poreuse (bicouche) après recuit sous hydrogène montrant les effets de bords. Fig. VI.22 : Interface substrat / Si poreux après recuit sous hydrogène (puis clivage), azote et air.

En parallèle à cette étude, les premières couches épitaxiées à 950°C ont été élaborées sur des monocouches de silicium poreux orienté (100) ou (111).



## IV.2 Epitaxie sur Si poreux à 950°C

### \* Conditions d'épitaxie

Le bâti d'épitaxie utilisé au LPM-INSA est un bâti horizontal avec une nacelle en graphite à cloisons, coulissante (figure VI.22).

Le bain [silicium + solvant (étain)] et le substrat sont introduits en même temps dans le four, et le système est porté à haute température ( $\sim 950^\circ\text{C}$ ) pendant environ 2 heures, jusqu'à ce que le bain soit saturé en silicium. Le bain est alors mis en contact avec le substrat silicium, ce qui provoque une légère élévation de température ( $<0,5^\circ\text{C}$ ), et le bain est en régime de sous-saturation : la surface du substrat de croissance est légèrement attaquée, ce qui permet de diminuer sa rugosité et d'assurer l'équilibre thermodynamique. Le système est ensuite refroidi le plus lentement possible (tout en permettant des vitesses de croissance suffisantes) pour pouvoir suivre la courbe d'équilibre Si-Solvant.

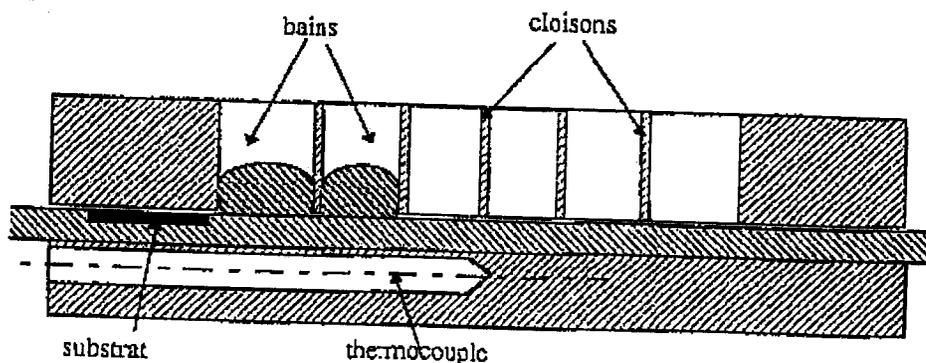


Figure VI.22 : Schéma du bâti d'épitaxie en phase liquide

Lors de la mise en contact du substrat de croissance avec le bain d'épitaxie, la surface du substrat est consommée par la sous-saturation du bain sur une profondeur qui dépend des conditions d'épitaxie. Cette consommation est évaluée à environ  $1\mu\text{m}$  de la surface en conditions

standards. Pour limiter cette attaque, un profil de température (figure VI.21) possédant une baisse de température de 5°C et une stabilisation de 10 min juste avant l'introduction est réalisé. Ce profil correspond à la réalisation d'une légère sursaturation du bain.

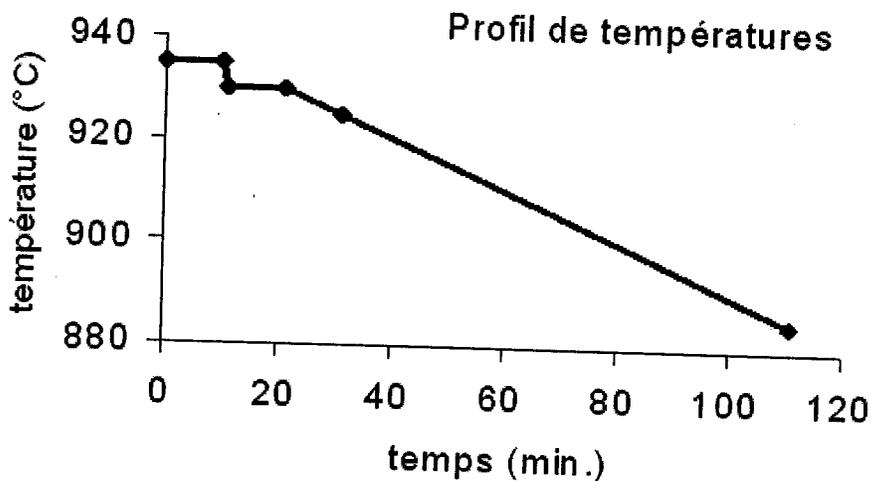


Fig. VI.23: Profil type des températures de l'EPL.

Les vitesses de croissance sont de l'ordre de 0,1 à 1  $\mu\text{m}/\text{minute}$  (suivant l'orientation du substrat, la température de croissance, la nature du solvant...); pour obtenir des couches épaisses (30 à 50  $\mu\text{m}$ ) les croissances réalisées ont en général une durée de deux heures. Le budget thermique total vu par le substrat de croissance est donc, avec ce bâti d'épitaxie, de 950°C – 4 heures. Dans d'autres configurations du bâti, le substrat n'est introduit qu'après la saturation du bain, ce qui réduit le budget thermique vu par le substrat de croissance à 950°C – 2 heures.

\* Si poreux orienté (100)

- La croissance par épitaxie en phase liquide sur Si poreux préparé sur des wafers orientés (100) conduit à une couche pyramidale (figure VI.24), quel que soit le profil de température. Des pyramides isolées sont obtenues à 930°C. Leur taille varie entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ . La densité des pyramides sur la surface est fonction de la durée de croissance. La croissance à 950°C permet aussi d'augmenter la densité des pyramides. La taille peut atteindre 100 $\mu\text{m}$  et la coalescence entre les pyramides est améliorée. Cela est probablement

dû à une meilleure réduction de l'oxyde natif in situ par l'hydrogène à température plus élevée.

- A noter aussi que durant la phase de saturation, la désorption du poreux se produit. Cela entraîne la formation d'un oxyde natif en surface, perturbant la croissance sur silicium poreux (100).

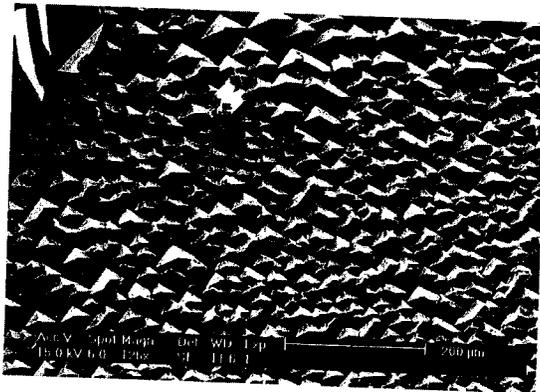


Fig VI.24: Vue de surface de la couche épitaxiée sur poreux orienté (100) monocouche 20% ;  
Saturation : 2h à 930°C, EPL : 1h à -0,5°C/min

\* Si poreux orienté (111)

La reprise par épitaxie sur le silicium poreux orienté (111) monocouche (porosité de 20%) a conduit à la réalisation d'une couche homogène (figure VI.25) avec une vitesse de croissance de 0,3 µm/min. Cependant la reproductibilité de la manipulation en terme d'obtention de couche continue sur Si poreux n'a pas pu être réalisée.

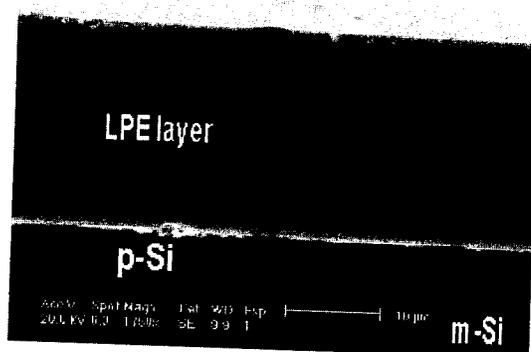


Fig VI.25 : Vue de surface de la couche épitaxiée sur poreux monocouche 20% orienté (111)  
Saturation : 2h à 930°C, EPL : 1h à -0,5°C/min

- La différence de morphologie des couches obtenues entre (100) et (111) est due aux différences de vitesse de croissance latérale entre ces mêmes substrats. En effet, la vitesse latérale de croissance d'un support (111) est plus importante que pour un support orienté (100) ce qui explique qu'un recouvrement de l'oxyde s'effectue mieux sur le silicium poreux (111). Ce recouvrement latéral entraîne une meilleure coalescence entre les nucléides

#### IV.3. Epitaxie liquide sur Si poreux à 1050°C

Pour améliorer la reproductibilité de l'épitaxie sur silicium poreux, une saturation à température plus élevée est nécessaire. Comme nous l'avons précisé précédemment, nous avons donc changé de four d'épitaxie afin de pouvoir monter au-dessus de 950°C, température limite de notre four actuel. Le bain d'étain a également été remplacé par de l'indium.

- A cause de l'inertie du four, le profil de température utilisé est sans phase de sursaturation. Après la période de saturation en silicium du bain d'indium, la décroissance contrôlée de la température se fait aussitôt. L'introduction de l'échantillon de croissance sous le bain est faite lorsque la température de ce dernier a déjà baissée de 0,5°C au minimum afin de limiter la consommation de la surface de l'échantillon.

- Sur du silicium poreux monocouche (111) avec 20% de porosité, l'épitaxie est nettement plus reproductible mais l'homogénéité est à améliorer.

- Sur du Si poreux graduel, le problème de la coalescence des pyramides observé pour les échantillons d'orientation (100) n'a pas été résolu (voir figure VI.24). Sur des substrats de type (111), la coalescence est meilleure (voir figure VI.25) mais reste à optimiser.

Les conditions d'élaborations des couches épitaxiées sont présentées dans le tableau qui suit ce paragraphe.

##### IV.3.1 Croissance sur poreux monocouche

En ce qui concerne la couche épitaxiée du programme (p123) sur une monocouche de PS élaborée à une densité de courant de 5 mA/cm<sup>2</sup> pendant 2 mn nous observons au MEB que la couche du poreux a disparu ce qui nous laisse penser que le SiP s'est dissout pendant l'épitaxie et



une couche d'EPL s'est formé sur toute l'épaisseur de la couche poreuse. Cette manipulation a cependant été réalisée avec un substrat (100) beaucoup plus résistif que ce que nous utilisons d'habitude (suite à une erreur de manipulation).

La même épitaxie a été réalisée sur du poreux réalisé à partir de Si (111) en suivant le programme p(124). La croissance est plus homogène même la couche est sous forme de plaques pas parfaitement coalescées.

#### IV.3.2. Croissance sur Si poreux graduel

Nous nous sommes intéressés par la suite à faire croître une couche épitaxiale sur du silicium poreux graduel.

Nous avons procédé à l'élaboration d'une couche graduelle de SiP (l'une à  $5\text{mA}/\text{cm}^2$ , 5mn et la deuxième en profondeur de  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 2 mn). Les porosités respectives sont de 20 et 40%.

Les échantillons ont été observés avant et après recuit sous hydrogène avec et sans couche épitaxiée. Sans couche épitaxiée mais avec un recuit, le Si-poreux subit une modification morphologique. En effet, la couche de faible porosité semble se recristalliser tandis que celle de plus forte porosité voit sa porosité augmenter sans toutefois que cette augmentation soit suffisante pour permettre un décrochage.

En ce qui concerne les couches épitaxiées, elles sont sous forme de plaques qui ne sont pas entièrement coalescées.

Nous n'avons pas remarqué sur les couches graduelles réalisées jusqu'à présent un détachement de la couche ce qui nous amena à penser qu'une augmentation de la porosité de la couche en profondeur est nécessaire. Nous avons donc essayé de former deux couches graduelles, en surface avec une densité de courant de  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  pendant 2 min et la seconde de  $120\text{mA}/\text{cm}^2$  pendant 30s sur un substrat de type p(100) de résistivité  $0.01-0.02\ \Omega.\text{cm}$ . Le programme d'épitaxie correspondant est le 129. Dans ce cas le décrochage s'est fait sans problème mais en raison du type de substrat, l'épaisseur de la couche épitaxiée était trop faible pour avoir une bonne tenue mécanique.



IV.4 Conditions d'élaboration de SiP et Programmes d'épithaxie

Programme	P123	P124	P125	P126	P127	P128	P129
Echantillons Type, dopage résistivité	P(100), B 0.3- 0.5Ω.cm	P(111), B 0.007- 0.008Ω.cm	P(111),B 0.007- 0.008Ω.cm	P(111)B 0.007- 0.008	P125 P128	P(111),B0.007 -0.008Ω.cm	<b>P(100),B</b> 0.01- 0.02Ω.cm
Nbre de couches de SiP	1	1	2	2	2	2	2
Densité de courant de formation	5 mA/cm <sup>2</sup>	5 mA/cm <sup>2</sup>	5/50mA/c m <sup>2</sup>	5/50mA/c m <sup>2</sup>	5/50mA/cm <sup>2</sup>	5/50mA/cm <sup>2</sup>	5/75mA/cm <sup>2</sup>
Temps de formation	2 mn	5 mn	5/ 2 min	5/2min	5/2min	5/2min	<b>2min/30s</b>
Solution d'électrolyse	HF :EtOH 1 :1	HF :EtOH 1 :1	HF :EtOH 1 :1	HF :EtOH 1 :1	HF :EtOH 1 :1	HF :EtOH 1 :1	HF :EtOH 1 :1
Epaisseurs des couches	0.33 μm		2.3μm/ 4.4μm		2/5	2.5/4.6	
Observations sur l'élaboration du poreux						Même cond d'élaboration que p125	Les contacts électriques des électrodes de la cellule d'électrolyse ont été refaits
Programme	P123	P124	P125	P126	P127	P128	P129
Atmosphère des recuits	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Température de précuit	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C
Temps de précuit	15min	20 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
Température de recuit	1050°C	1042°C	1050°C	1050°C	1050.2°C	1050°C	1060.0°C
Durée du recuit	1h 15'	1h 15'	1h 30'	1h 15'	1h 15'	1h 30'	1h 15'
Mélange du bain	Etain :6.3g Si Polix	Etain :7.01 g SiPolix :0.0 189g	Etain :7.91 g SiPolix :0.1 5771g	Etain :6.3g Si Polix	Etain :6.981 g SiPolix :0.11 649g	Etain :6.3g Si Polix	Etain :6.06g Si Polix :0.130g
Température de croissance initial	1040°C	1042.5°C	1041.5°C	1040°C	1046.2°C	1046.4°C	1049°C
Temps de refroidissement		1h	1h 30'	1h 30'	2h 15'	1h 30'	2h

Chapitre VI: Optimisation technologique des couches poreuses graduelles  
pour la réalisation des cellules solaires minces et transfert sur céramique ou verre

Température de croissance finale		1009°C	993.0°C	1002.7°C	1002.7	1000.5	993.7
Unités de refroidissement	0.5°C/min	0.5°C/min	0.5°C/min	0.3°C/min	0.3°C.min	0.5°C/min	0.5°C/min
Observations (épaisseurs des couches)	Non observation du SiP sous l'EPL Formation de pyramides non coalescées	Croissance de couches sous forme de lignes inclinées	Bonne croissance dans certains endroits début de décrochage du SiP	Pas de croissance du tout C'est un échantillon oxydé	Croissance d'EPL Non détachement de SiP Pour observer la reproductibilité		Bonne recristallisation du SiP à l'œil nu Décrochage à certains endroits Formation de pyramides

#### IV.5 Micrographies MEB des échantillons

##### Micrographies MEB des échantillons ayant suivi le programme 123

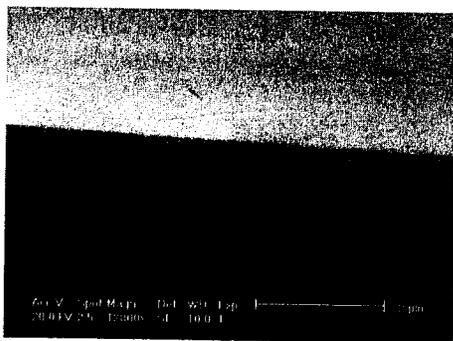


Fig. VI.26 : Vue de profil du SiP élaboré sur Si(100)  $\rho=0.3-0.5\Omega.cm.$  avant recuit. Surface lisse.

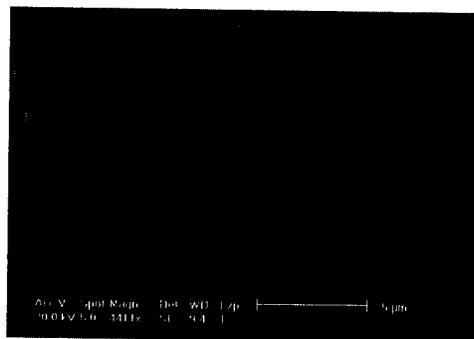


Fig. VI.27 : Vue de dessus du SiP élaboré sur Si(100)  $\rho=0.3-0.5\Omega.cm.$  sans bain. Surface rugueuse.

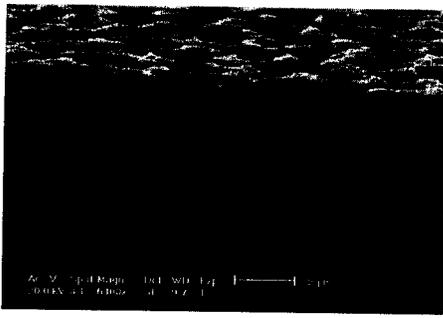


Fig. VI.28 : Vue de profil du SiP élaboré sur Si(100)  $\rho=0.3-0.5\Omega.cm$ . recuit sans bain. Surface rugueuse

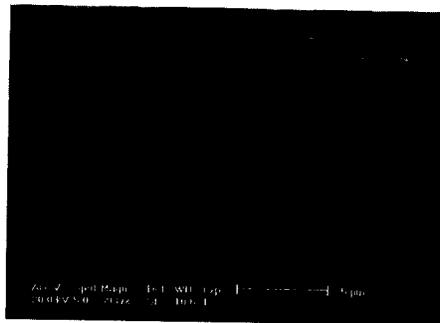


Fig. VI.29 : Vue de profil avec bain (classique pour du (100)).  $\rho=0.3-0.5\Omega.cm$  avec  $j=5mA/cm^2$ , 2mn. recuit à  $1050^\circ C$ , 1h30'. Croissance de pyramides.



Fig. VI.30 : Vue de dessus du SiP élaboré sur Si(100)avec bain,  $\rho=0.3-0.5\Omega.cm$  avec  $j=5mA/cm^2$ , 2mn. recuit à  $1050^\circ C$ . croissance de pyramides à des endroits.

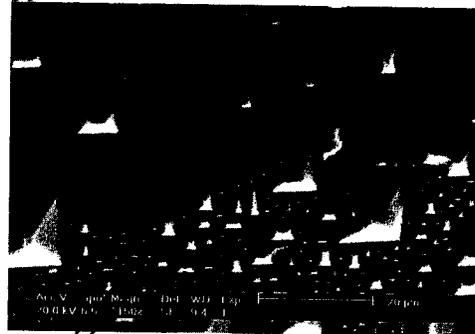


Fig. VI.31 : Vue de dessus du SiP élaboré sur Si(100)avec bain,  $\rho=0.3-0.5\Omega.cm$  avec  $j=5mA/cm^2$ , 2mn. recuit à  $1050^\circ C$  mais image plus zoomée ce qui fait apparaître la morphologie du Si poreux entre les pyramides.

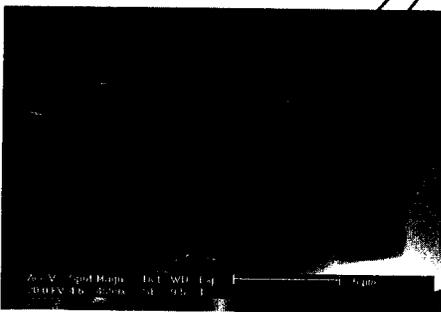


Fig. VI.30 : Vue de dessus du SiP élaboré sur Si(100)avec bain,  $\rho=0.3-0.5\Omega.cm$  avec  $j=5mA/cm^2$ , 2mn. recuit à  $1050^\circ C$  mais plus zoomée : on voit que les pores sont remplis.



Micrographies MEB des échantillons ayant suivi le programme 124

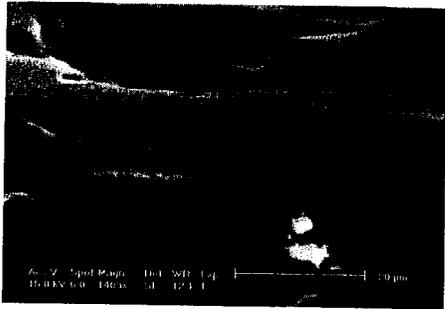


Fig. VI.31 : Vue de profil de la couche épitaxiée sur SiP élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  avec  $j=5mA/cm^2$ , 5 mn recuit à  $1050^{\circ}C$ , 2h30'.

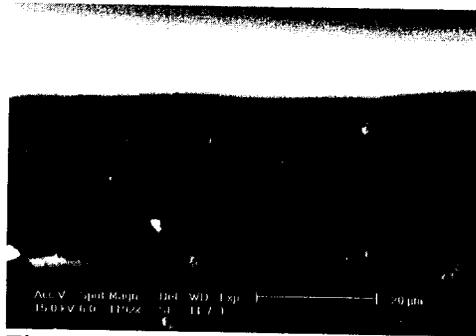


Fig. VI.32 : Vue de profil de la couche épitaxiée sur SiP élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  l'épaisseur de la couche épitaxiée est plus grande à cet endroit de l'échantillon.

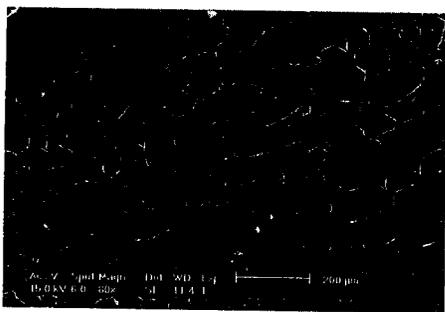


Fig. VI.32 : Vue de dessus de la couche épitaxiée montrant une couche non homogène mais mieux coalescée que pour l'échantillon 123.

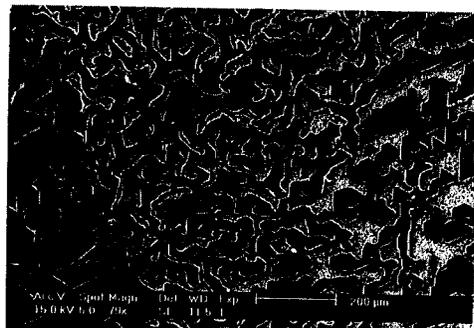


Fig. VI.34 : Vue de dessus de la couche épitaxiée montrant le bord du poreux : couche non homogène.

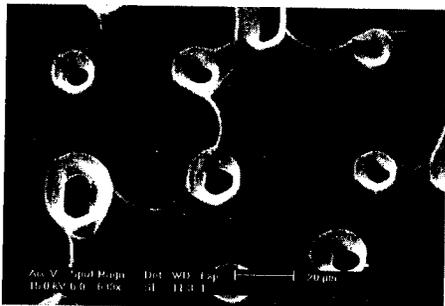


Fig. VI.35 : Vue de dessus de la couche épitaxiée montrant une structure de la couche épitaxiée avec des trous.



Micrographies MEB des échantillons ayant suivi le programme 125

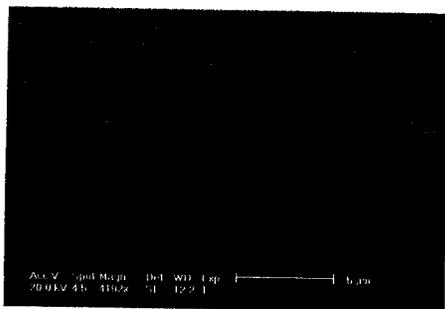


Fig. VI.36 : Vue de profil de SiP élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  avec  $j=5mA/cm^2$ , 5 mn ; non recuit .

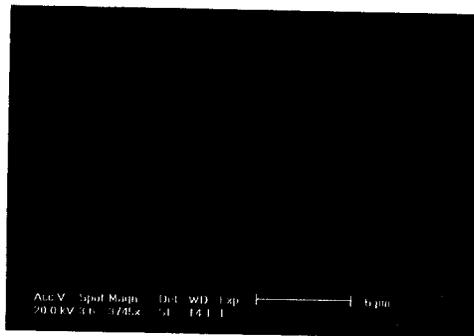


Fig. VI.37 : Vue de profil de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  avec  $j=5mA/cm^2$ , 5 mn ;  $50 mA/cm^2$ , 2mn puis recuit . recristallisation de la couche poreuse, surface rugueuse.

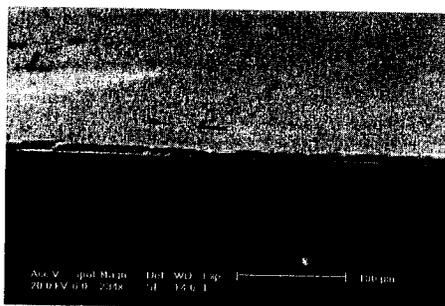


Fig. VI.38 : Vue de profil du SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  avec ( $j=5mA/cm^2$ , 5 mn ;  $50 mA/cm^2$ , 2mn) recuit à  $1050^{\circ}C-2h$  sous  $H_2$ .

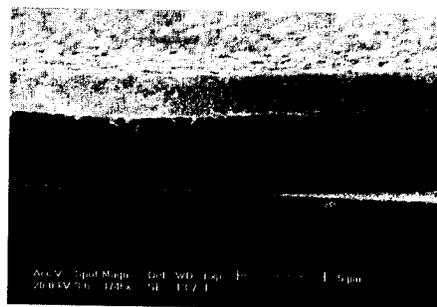


Fig. VI.39 : Vue de profil de SiP graduel recuit sans clivage : on voit deux couches distinctes et un début de détachement.



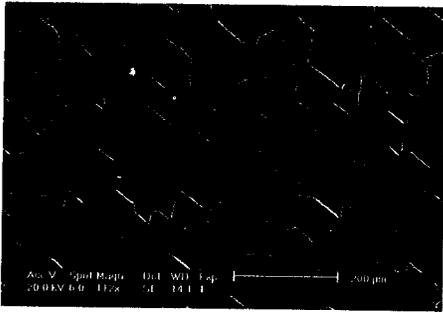


Fig. VI.40 Vue de dessus de la couche épitaxiée. Formation de surface formé de plaque sous forme d'écailles

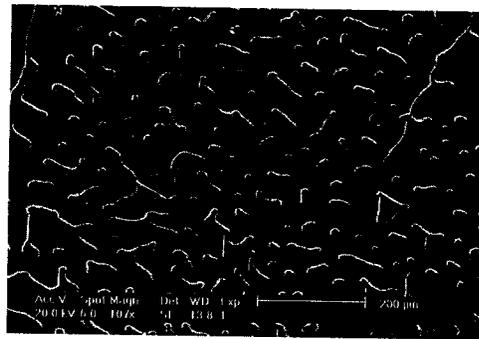


Fig. VI.41 : Vue de dessus de la couche épitaxiée à un autre endroit. Surface plus ou moins homogène avec des trous.

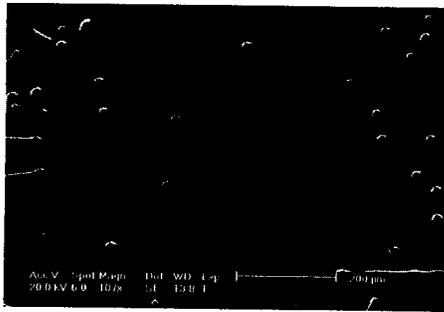


Fig. VI.42 : Vue de dessus de la couche épitaxiée Surface plus homogène avec des trous.

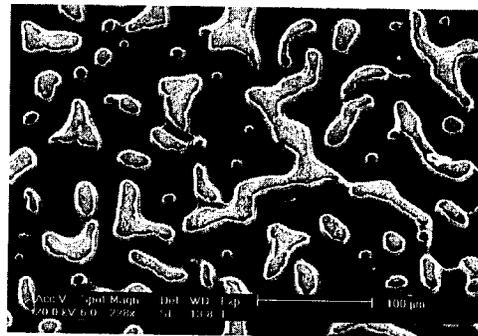


Fig. VI.43 : Vue de dessus de la couche épitaxiée montrant des trous

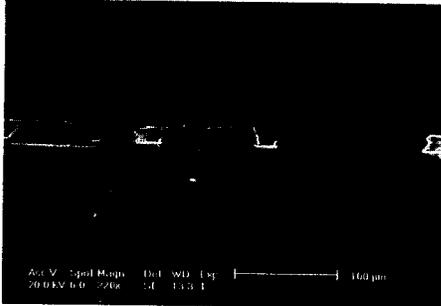


Fig. VI.44 : Vue de profil de la couche épitaxiée. Observation de la couche poreuse et la non coalescence des plaques formées par EPL

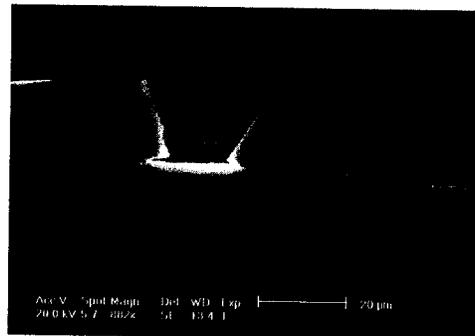


Fig. VI.45 : Vue de profil de la couche épitaxiée. Même image que VI.43 vu de plus près



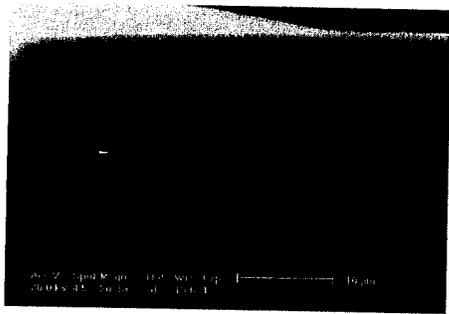


Fig. VI.46 : Vue de profil de la couche épitaxiée sur du silicium poreux.

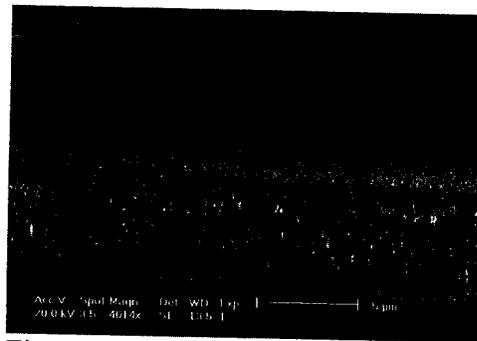


Fig. VI.47 : Vue de profil de la couche épitaxiée, mais on voit une fracture dans la couche de Si poreux.

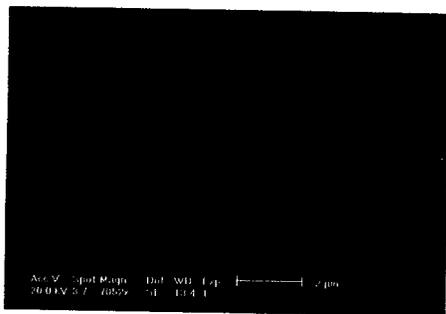


Fig. VI.48 : Micrographie de PS graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  avec ( $j=5mA/cm^2$ , 5 mn ; 50 mA/cm<sup>2</sup>, 2mn) recuit à 1050°C-2h sous H<sub>2</sub>(sur la tranche). Observation des bicouches

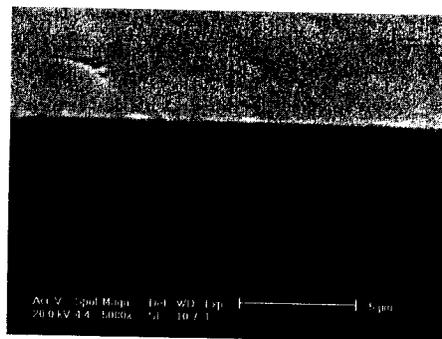


Fig. VI.49 : Micrographie de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  avec ( $j=5mA/cm^2$ , 5 mn ; 50 mA/cm<sup>2</sup>, 2mn) recuit à 1050°C-2h sous H<sub>2</sub>(sur la tranche). Observation des bicouches



Micrographies MEB des échantillons ayant suivi le programme 128

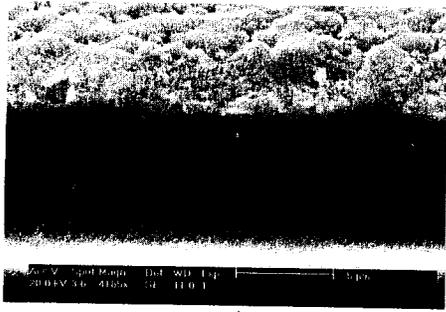


Fig. VI.50 : Vue de profil de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  avec ( $j=5mA/cm^2$ , 5 mn ;  $50 mA/cm^2$ , 2mn) recuit à  $1050^\circ C-2h$  sous  $H_2$ . Observation des bicouches.

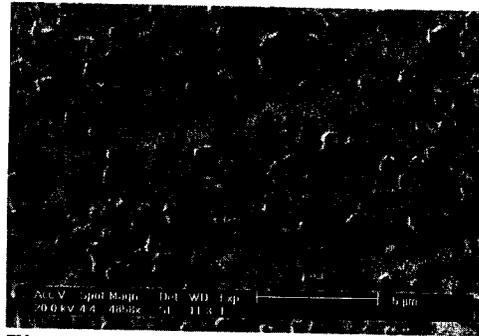


Fig. VI.51 : Vue de dessus de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  avec ( $j=5mA/cm^2$ , 5 mn ;  $50 mA/cm^2$ , 2mn) recuit à  $1050^\circ C-2h$  sous  $H_2$ . Surface rugueuse, un recristallisation s'est produite dans les couches poreuses.

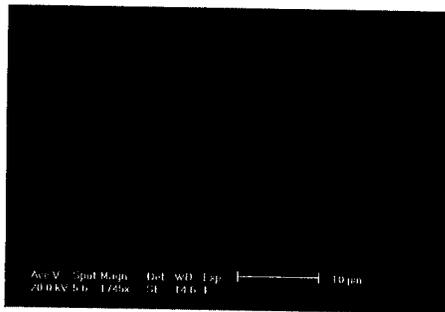


Fig. VI.52 : Vue de dessus de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  avec ( $j=5mA/cm^2$ , 5 mn ;  $50 mA/cm^2$ , 2mn) recuit à  $1050^\circ C-2h$  sous  $H_2$  surface rugueuse

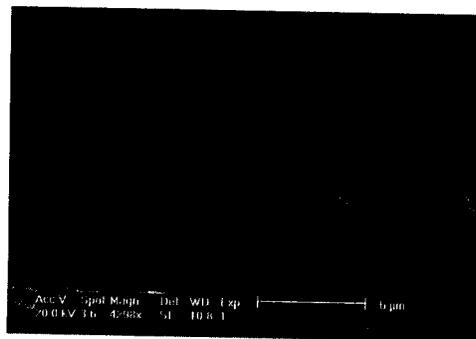


Fig. VI.53 : Vue de profil de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$  avec ( $j=5mA/cm^2$ , 5 mn ;  $50 mA/cm^2$ , 2mn) recuit à  $1050^\circ C-2h$  sous  $H_2$ . observation des bicouches



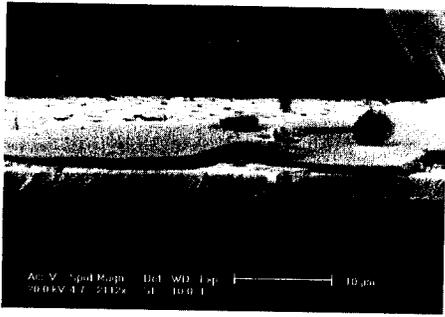


Fig. VI.54 : Vue de profil de la couche épitaxiée sur la bicouche de Si poreux.

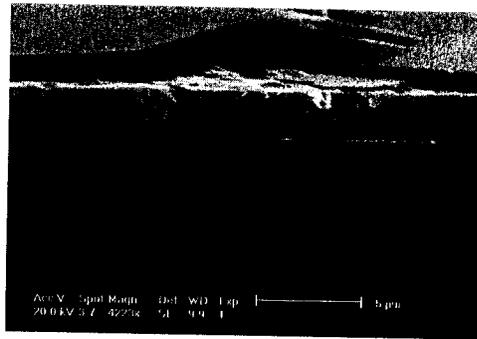


Fig. VI.55 : Vue de profil de la couche épitaxiée sur la bicouche de Si poreux mais on voit bien la bicouche de Si poreux.

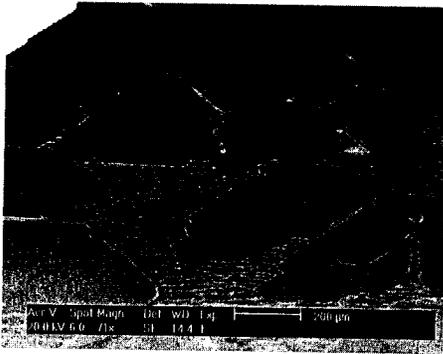


Fig. VI.65 : Vue de dessus de la couche épitaxiée. Formation toujours d'une couche non homogène formé de plaques

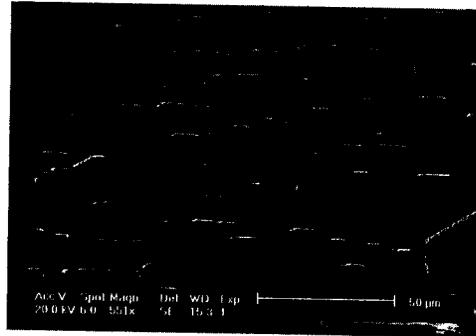


Fig. VI.57 : Vue de dessus de la couche épitaxiée. Formation toujours d'une couche non homogène formé de plaques

**Micrographies MEB des échantillons ayant suivi le programme 127**

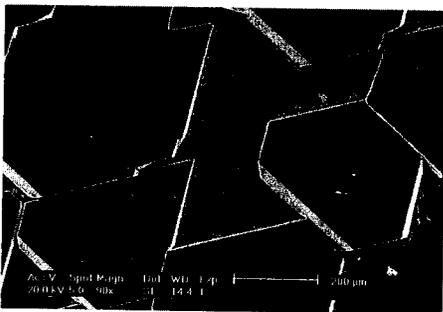


Fig. VI.58 : Vue de dessus de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$

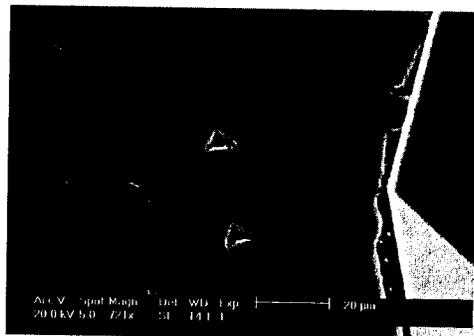


Fig. VI.59 : Vue de profil de la couche épitaxiée sur la bicouche de Si poreux.



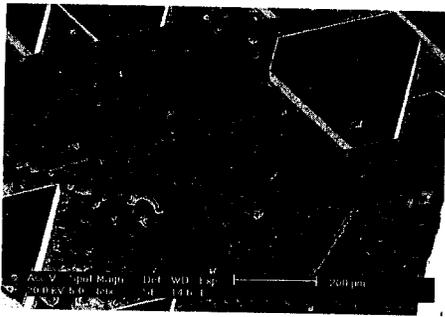


Fig. VI.60 : Vue de dessus de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$ .

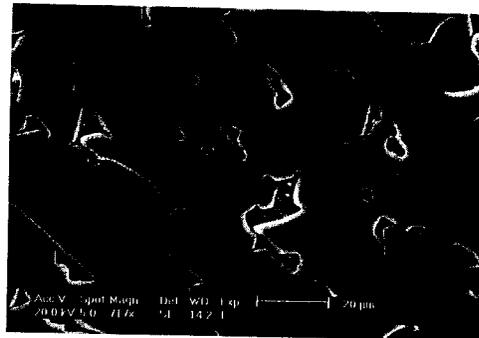


Fig. VI.61 : Vue de dessus de SiP graduel sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$

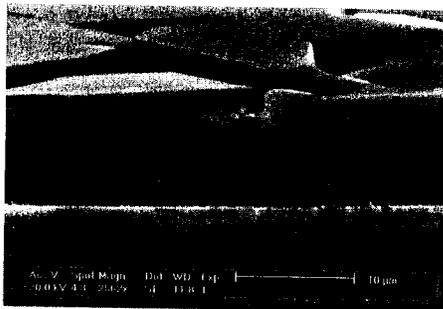


Fig. VI.62 : Vue de dessus de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$

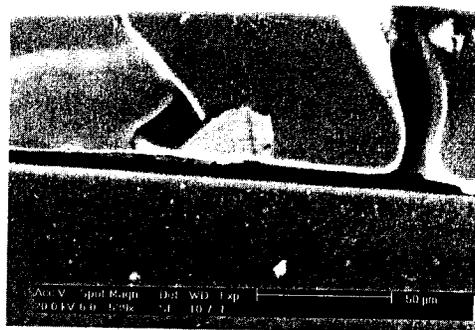


Fig. VI.63 : Vue de dessus de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$

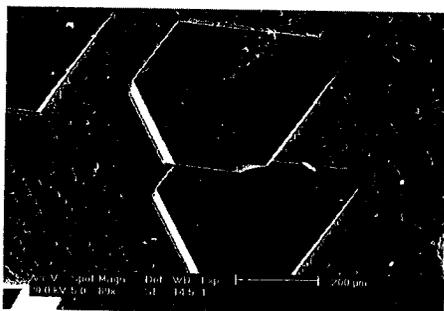


Fig. VI.64 : Vue de dessus de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$

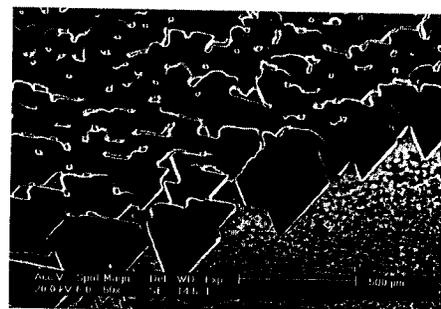


Fig. VI.65 : Vue de dessus de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$



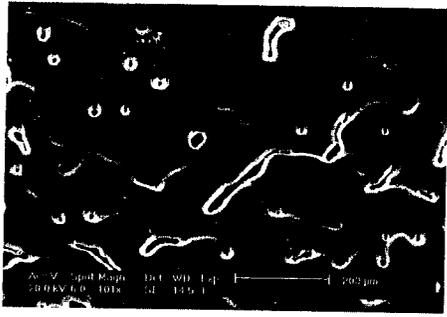


Fig. VI.66 : Vue de dessus de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$

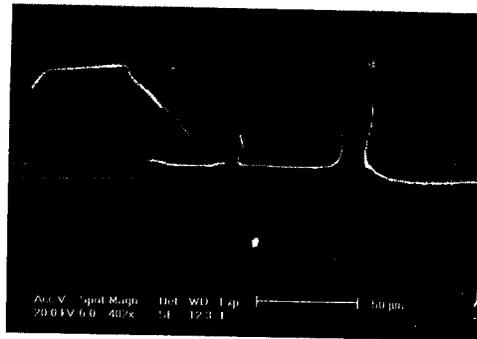


Fig. VI.67 : Vue de profil de SiP graduel élaboré sur le Si(111)  $\rho=0.007-0.008\Omega.cm$

Micrographies MEB des échantillons ayant suivi le programme 129

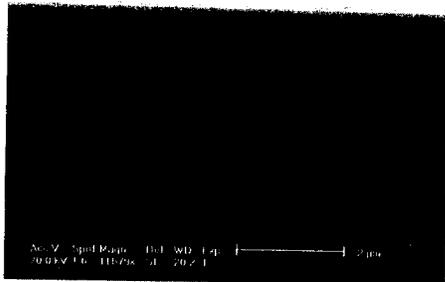


Fig. VI.68 : Vue de profil de SiP graduel élaboré sur le Si(100)  $\rho=0.01-0.02\Omega.cm$  non recuit .

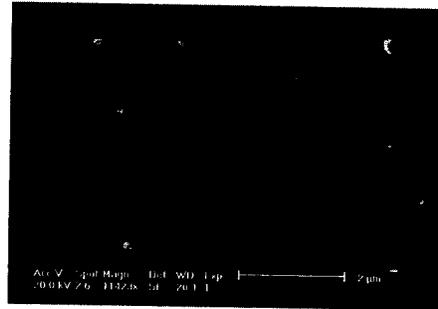


Fig. VI.69 : Vue de dessus du poreux non recuit

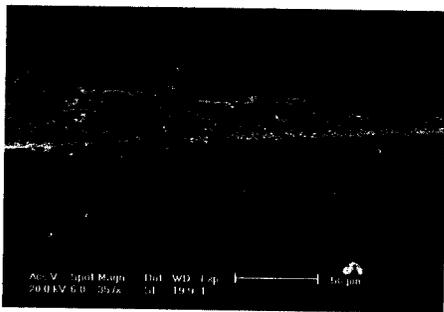


Fig. VI.70 : Micrographie de SiP graduel élaboré sur le Si(100)  $\rho=0.01-0.02\Omega.cm$  recuit (tranche)

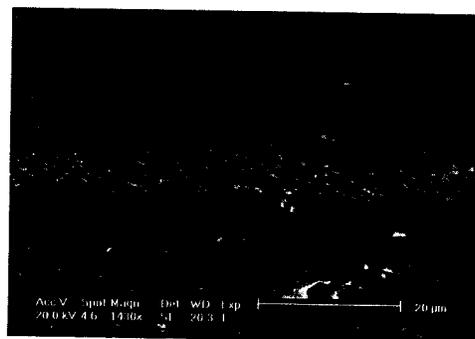


Fig. VI.71 : Micrographie de SiP graduel élaboré sur le Si(100)  $\rho=0.01-0.02\Omega.cm$  recuit (tranche)



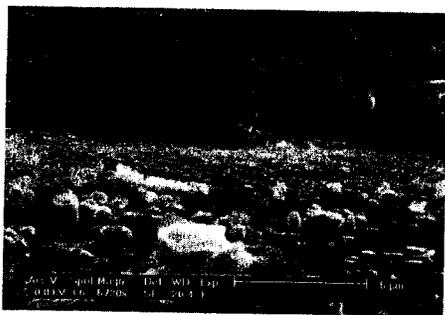


Fig. VI.72 : Micrographie de SiP graduel élaboré sur le Si(100)  $\rho=0.01-0.02\Omega.cm$  avec recuit sur le dessus vu incliné (par la tranche)

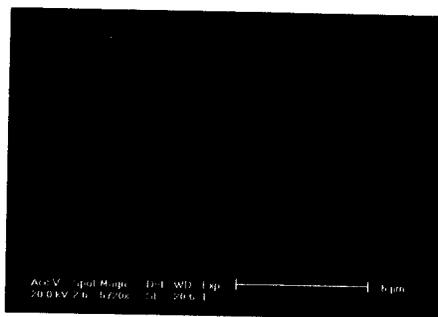


Fig. VI.73 : Micrographie de SiP graduel élaboré sur le Si(100)  $\rho=0.01-0.02\Omega.cm$  30s) recuit (tranche)

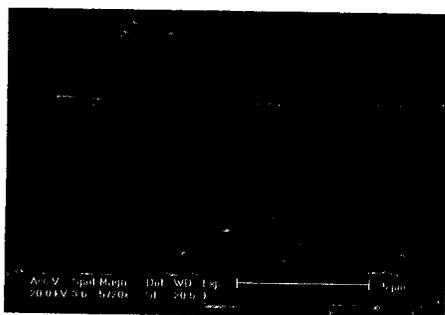


Fig. VI.74 : Vue de profil de la couche de poreux.

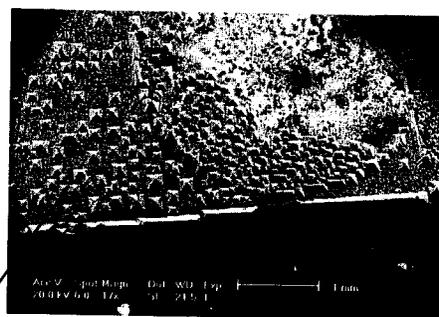


Fig. VI.75 : Vue de dessus de la couche épitaxiée.

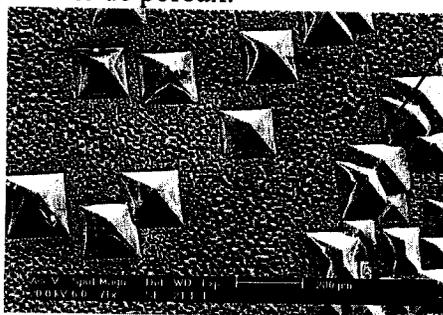


Fig. VI.76 : Vue de dessus de la couche épitaxiée

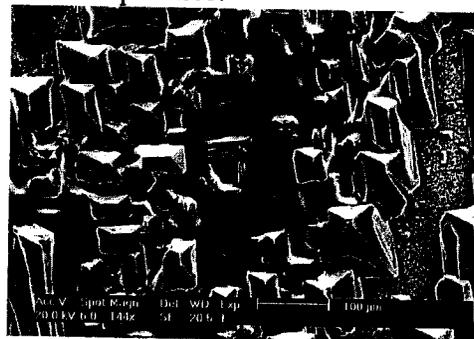


Fig. VI.77 : Vue de dessus de la couche épitaxiée A un autre endroit

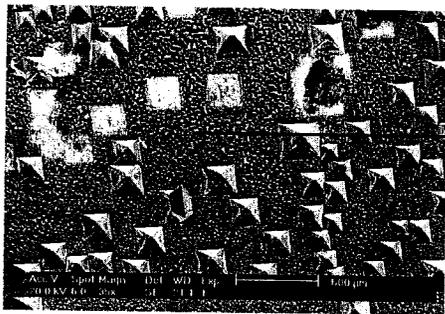


Fig. VI.78 : Vue de dessus de la couche épitaxiée

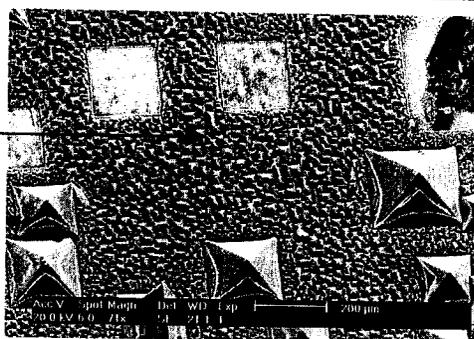


Fig. VI.79 : Vue de dessus de la couche épitaxiée

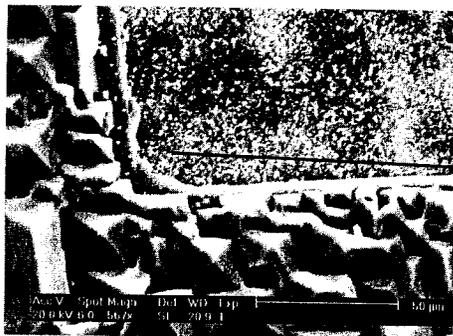


Fig. VI.80 : Vue de dessus de la couche épitaxiée

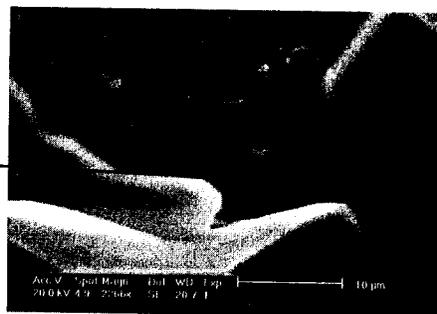


Fig. VI.81 : Vue de dessus de la couche épitaxiée

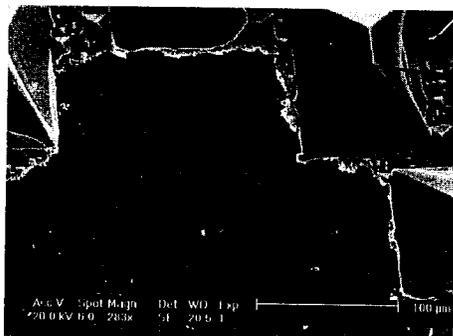


Fig. VI.82 : Zone où une partie de la couche épitaxiée a été décollée.

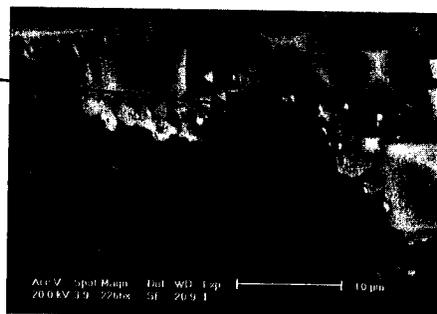
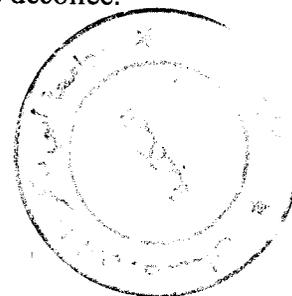


Fig. VI.83 : Zone où une partie de la couche épitaxiée a été décollée.



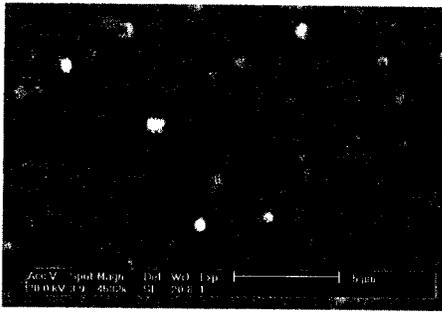


Fig. VI.84 : Micrographie de SiP graduel élaboré sur le Si(100)  $\rho=0.01-0.02\Omega.cm$  non recuit

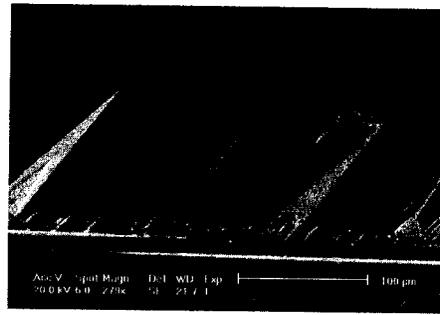


Fig. VI.85 : Vue de profil de la couche épitaxiée.

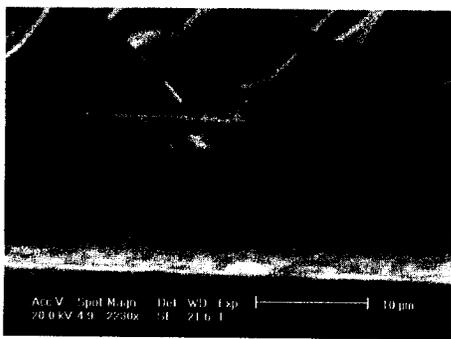


Fig. VI.86 : Micrographie de SiP graduel élaboré sur le Si(100)  $\rho=0.01-0.02\Omega.cm$  transversale

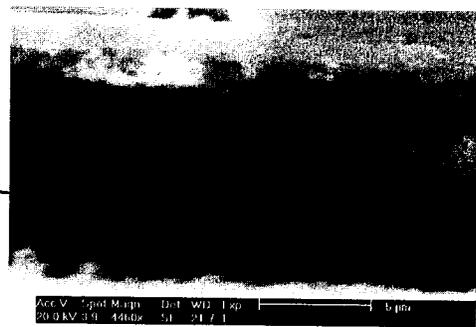


Fig. VI.87 : Micrographie de SiP graduel élaboré sur le Si(100)  $\rho=0.01-0.02\Omega.cm$  vue transversale de plus fort grossissement

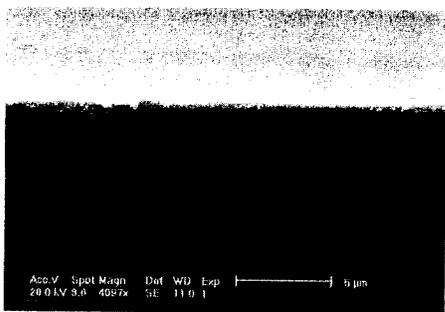


Fig. VI.88 : Micrographie de SiP graduel élaboré sur le Si(100)  $\rho=0.01-0.02\Omega.cm$  non recuit (tranche)

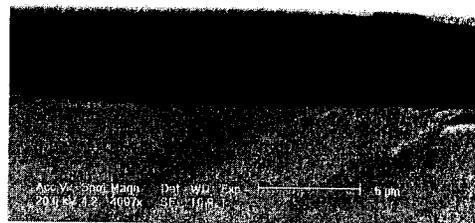


Fig. VI.89 : Micrographie de SiP graduel élaboré sur le Si(100)  $\rho=0.01-0.02\Omega.cm$  avec recuit vue transversale de plus fort grossissement



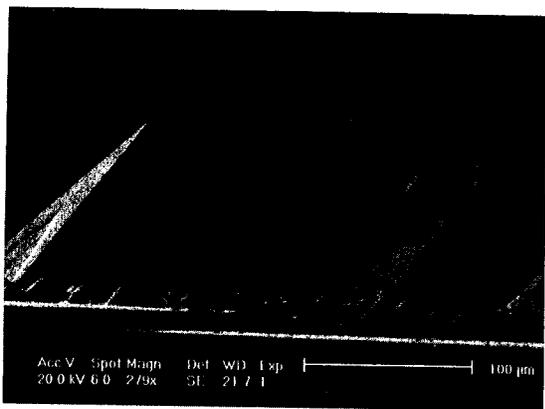


Fig. VI.90 : Image MEB d'une couche épitaxiée sur Si poreux bicouche élaboré sur Si(100).

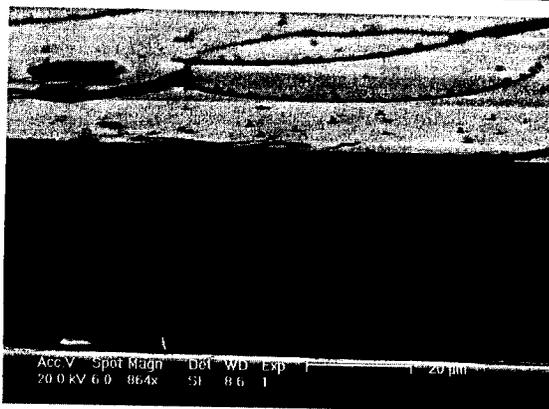


Fig. VI.91 : profil d'une couche épitaxiée sur Si poreux bicouche élaboré sur Si(111).

#### IV.6 Décrochage

En utilisant une bicouche de silicium poreux comme décrite précédemment (cf. figure VI.92), le décrochage se fait souvent en partie lors du clivage du substrat de silicium. Un exemple de couche épitaxiée décrochée après clivage du substrat de silicium est présenté sur la figure 18. On observe très nettement la couche épitaxiée et la couche de silicium poreux de faible porosité recristallisée qui est restée accrochée à la couche épitaxiée.

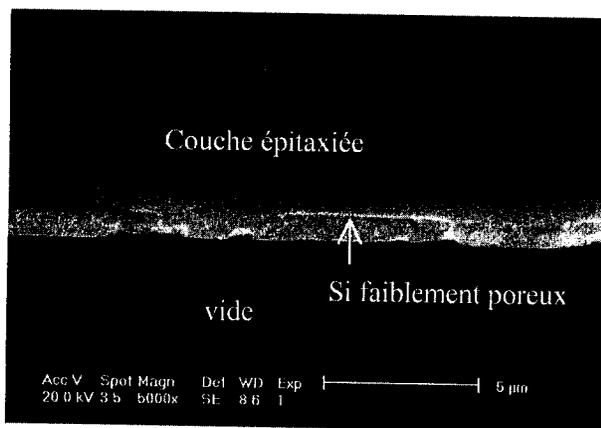


Fig. VI.92 : Vue de profil d'une couche épitaxiée sur Si poreux bicouche, après décrochage.



## V. Croissance sur bicouche élaborées avec des concentrations de HF différentes

### V.I. Etape d'élaboration des couches poreuses :

Le SiP est élaboré dans la cellule à contact anodique par électrolyte. Afin d'obtenir du silicium mésoporeux, nous utilisons du Si-p (100) ou (111) de résistivité 0.01 Ohm.cm. L'anodisation est réalisée avec variation de la densité de courant, le temps de formation ainsi que la concentration de HF dans la solution.

Les monocouches de 20% de porosité ont été réalisées avec une densité de courant de 5 mA/cm<sup>2</sup> et une concentration de HF suivante : HF(25%):H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1:1:2) cette monocouche a servi comme support pour une EPL.

Pour observer un détachement une bicouche a été réalisé, nous avons réalisé une couche de 20% en surface et une couche de 50% en profondeur en faisant varier soit la densité de courant en conservant la solution ou bien diluer la concentration de HF(12%) : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1:3:4)

A haute température de recuit (utilisé en LPE) nous observons la recristallisation de la couche de faible porosité en couche quasi-monocristalline de silicium (QMS) permettant une croissance d'EPL de bonne qualité c'est à dire homogène et plate, et pour la couche de haute porosité nous observons la formation de larges voies qui faciliteront le décrochage [21].

### V.II. Etape d'EPL

Une épitaxie en phase liquide apparaît de meilleure qualité avec une faible densité de défauts de structure et une faible activité de recombinaison aux grains de limites [21].

Nous procédons à une EPL en utilisant soit l'indium ou l'étain comme solvants et deux dopants comme l'aluminium ou le Gallium afin d'obtenir une couche épitaxiée de type p.

La croissance commence à partir d'une température de saturation de 930 à 1050°C elle est poursuivie avec une rampe de 0.5°C/ min. les échantillons de SiP ont subi un pré-cuit sous hydrogène de 450° pendant 15 à 30 min avant introduction dans le four



Les résultats de cette section sont donnés dans l'article Growth of silicon thin film on double porous silicon layer by LPE *présenté au PV in Europe : form PV technology to energy solutions conference, octobre 2002, Rome (Italie)*. Qui est inclu

## VI. Réalisation de cellules solaires minces

Après avoir caractérisé et optimisé nos couches poreuses graduelles, nous passons à l'étape de la réalisation de la cellule solaire [22]. Les différentes étapes suivies sont les suivantes :

### 1- étape 1 et 2 :

une attaque électrochimique est effectuée sur un substrat de Si de type p (100) de résistivité 0.01-0.02  $\Omega$ .cm dans une solution de Hf(50%) : éthanol=1 :1. la cellule d'électrolyse utilisée est la cellule à double réservoir, avec des densités de courant de 1 et 7 mA/cm<sup>2</sup> pendant 8 mn pour chaque étape les porosités résultantes sont 16 et 26% respectivement avec une épaisseur totale de 8  $\mu$ m.

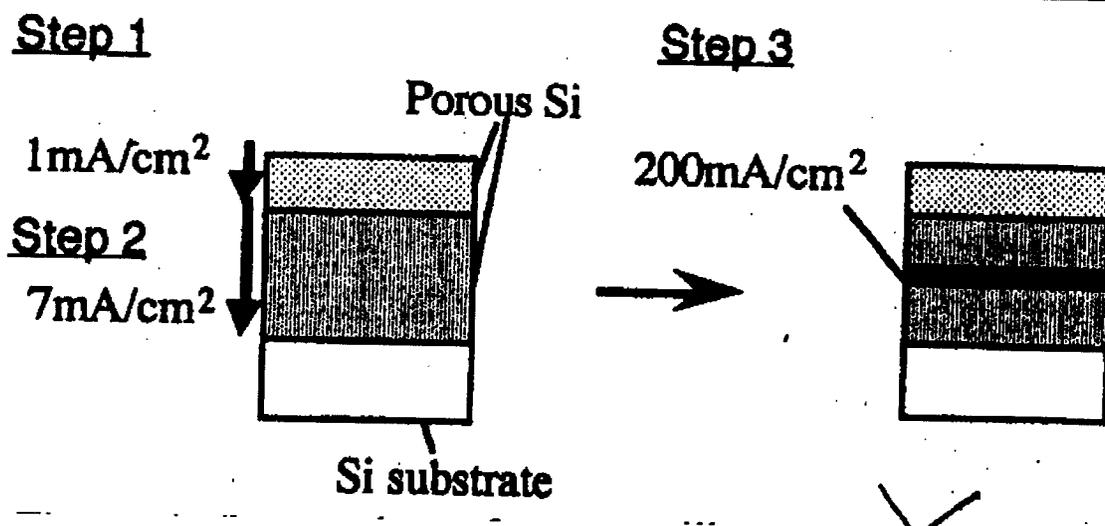


Figure VI.93 : Préparation de couche sacrificielle de silicium poreux[136]

### 2- étape 3 :

si une densité de courant de 200 mA/cm<sup>2</sup> traverse la structure ainsi formée pendant quelques secondes, une couche de forte porosité est obtenue au milieu de la couche déjà formée

ressemblant ainsi à une « black belt layer ». le degré de porosité de cette couche n'est pas clair, il peut atteindre des valeurs comprises entre 40 et 70 %.

La couche « ceinture noir est dûe aux atomes de  $F^-$  se trouvant e, profondeur dans les micropores de la couche faiblement poreuses fig. VI.93. Avec les faibles densités de courant des étapes 1 et 2. l'anodisation se fait à l'interface substrat- solution car la réssistivité de la solution  $R_{HF0}$  est inférieure à celle de  $R_{HF1}$  (figure VI .94)

Par contre, si une densité de courant circules dans la couche faiblement poreuse déjà formée, la résistivité de la solution  $R_{HF1}$  devient supérieure à celle de Si ( $R_{Si}$ ) dans la couche déjà formée.

Il est clair que le courant d'anodisation a circulé de l'interface su substrat à la couche poreuse qui a suffisamment d'atomes de  $F^-$  (figure VI. 94). Les micrographies de ces couches avant et après recuit sont représentées dans la figure VI.95-VI.96

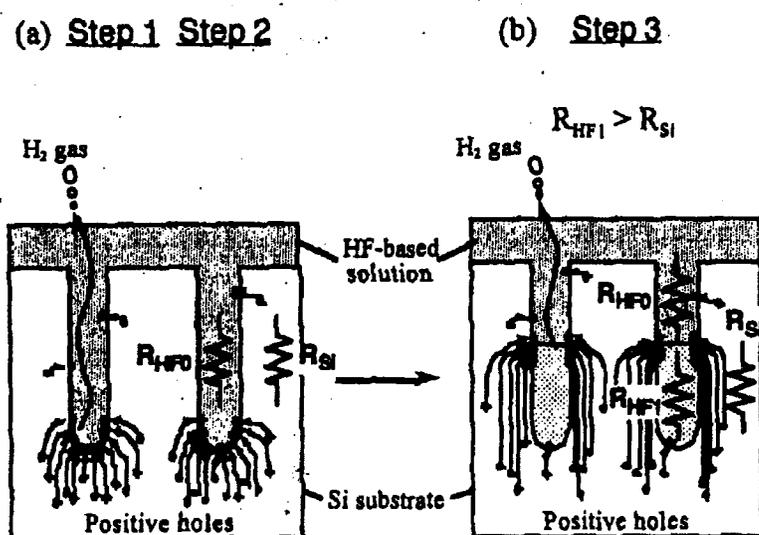


Figure 6: A proposed mechanism

Figure VI.94 : Mécanisme de formation des couches graduelles de silicium poreux proposé par Tayanaka et al.[22 ].

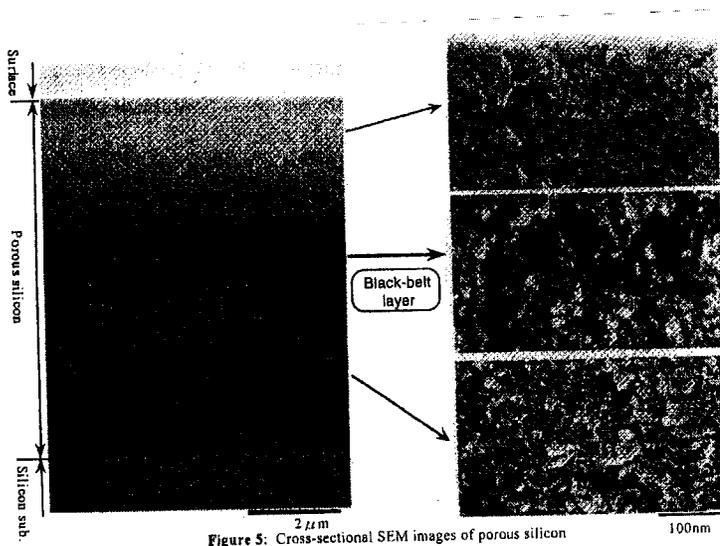


Figure 5: Cross-sectional SEM images of porous silicon

Figure VI.95 : Coupe transversale des trois couches de silicium poreux observées au microscope électronique à balayage[22].

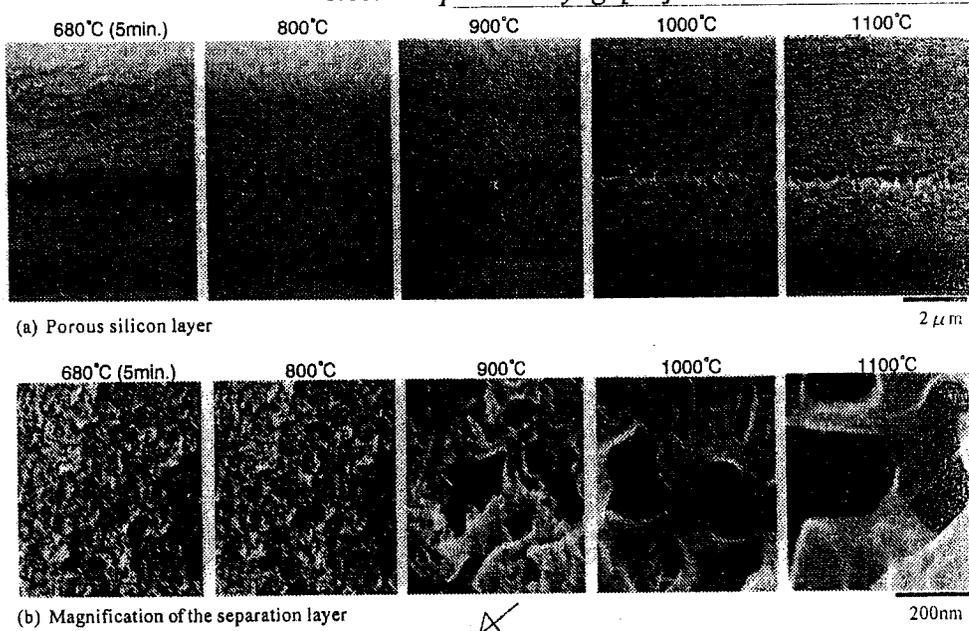


Figure VI.96 : changement dans la structure du silicium poreux après recuit thermique sous hydrogène à haute température[22].

**3- étape 4 :**

Dans cette étapes nous procédons à une croissance d'épitaxie avec dopage des cellules, les couches p et p<sup>+</sup> croient avec une épitaxie en phase vapeur (EVD) en utilisant les gaz SiH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> dilué dans le gaz B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (fig. VI.97). La couche p<sup>+</sup> ( 1μm d'épaisseur) est déposée après que la couche p (11μm) soit déposé aussi dans le même réacteur. Les concentrations du Bore es environ 2~3.10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> pour p<sup>+</sup> et 4.10<sup>17</sup> ~ 4.10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> pour la couche p.

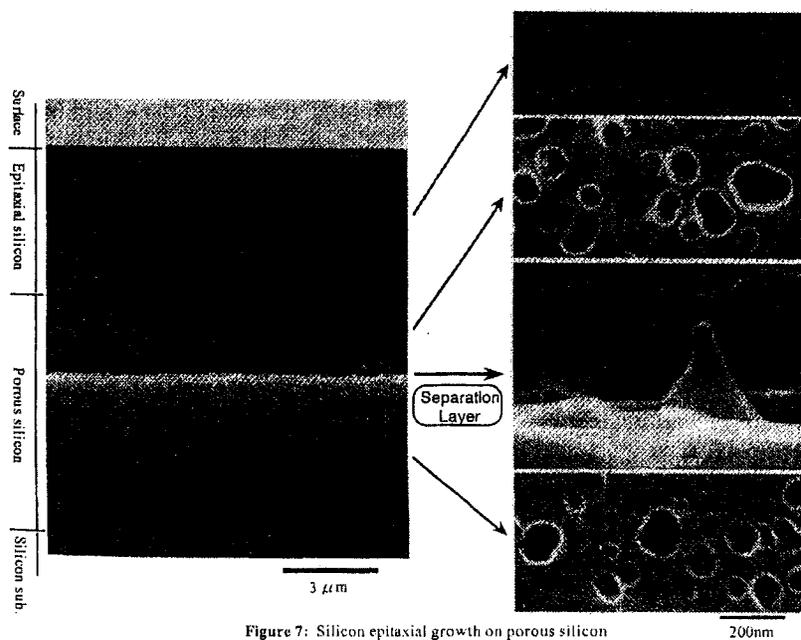


Figure 7: Silicon epitaxial growth on porous silicon

*Figure VI.97 : croissance épitaxiale du silicium sur silicium poreux observé au MEB[22].*

**4- étape 5 : Fabrication de la cellule**

Le phosphore est diffusée localement dans la couche épitaxiée visant le contact n<sup>++</sup> à l'électrode de contact, la diffusion local prend place à l'émetteur. Les résistances séries sont 20 Ω/□ et 200 Ω/□ respectivement. La surface est oxydée par passivation et une couche TiOx est formée comme couche antireflet. L'aluminium est utilisé comme électrode en face avant (fig. VI.98).



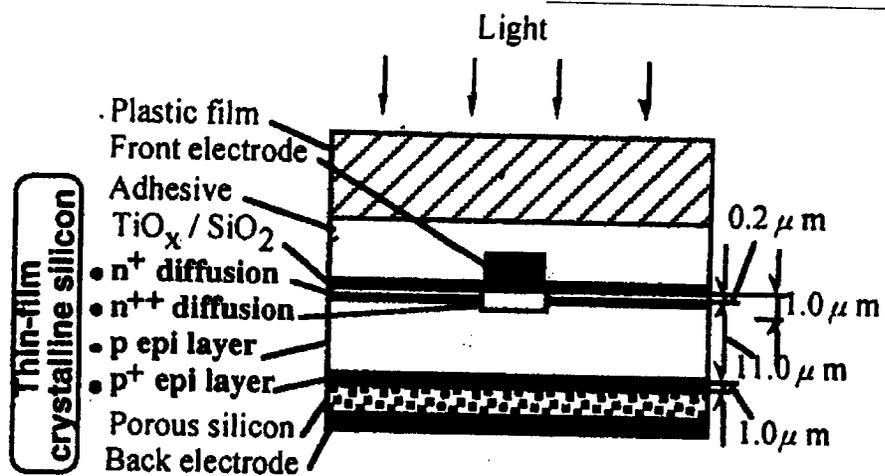
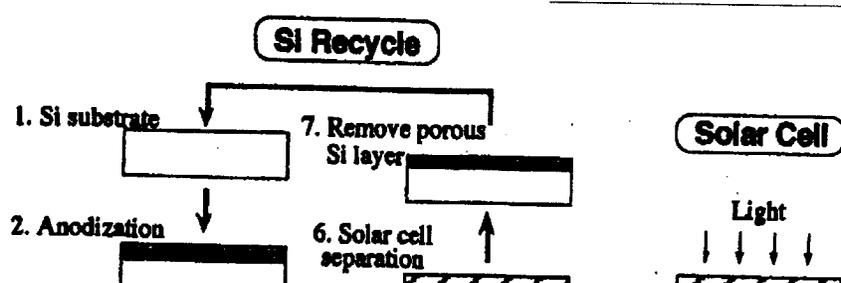


Figure VI.98: Structure d'une cellule solaire avec fin film de silicium cristallin[22]

**5- étape 6 : séparation de la cellule à partir du substrat :**

Un fin film en plastique transparent adhère à la cellule en utilisant un adhésive (qu'on peut enlever facilement du substrat). La couche de séparation qui est la couche la couche sacrificielle (black belt layer), nécessite une faible force afin de détacher, cette force peut être aussi d'irradiation ou onde ultrasonique.



### 6- étape 8 : caractérisation

La figure VI.101 montre une courbe I-V, la réflectivité se déroule entre la couche épitaxiée de Si et la couche sacrificielle et ainsi entre la couche de SiP et l'électrode arrière. La structure du SiP après recuit sous hydrogène a recristallisée et les pores de cette couche se sont coalescés en formant des pores de forme circulaires de diamètre important. Donc la lumière incidente est réfléchiée irrégulièrement dans le fin film de Si, d'où la caractéristique I-V suivante.

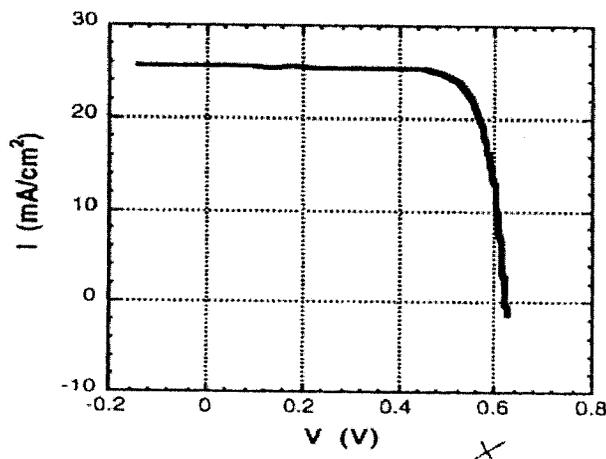


Figure VI.101 : Courbe caractérisant la cellule solaire ainsi réalisée [Tayanaka. et al. [22]]  
Intensité de la lumière : AM1.5 ( $100 \text{ mW/cm}^2$ )  
Surface de la cellule :  $4.0 \text{ cm}^2$   
Voltage du circuit ouvert :  $25.480 \text{ cm}^2$   
Facteur de forme : 0.790  
Rendement : 12.532 %

## VII. Réalisation de la cellule en utilisant le SiP comme réflecteur arrière

### VII. a) Réflectivité et rendement quantique interne

Dans cette section nous allons nous intéresser aux couches de SiP graduelles comme réflecteur arrière dans une cellule solaire.

Nous réalisons un film de Si par épitaxie en phase vapeur sur une couche de porosité graduelle dont la porosité varie de 40% , 60% élaborés sur un substrat de type p dopé au bore de concentration  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dans une solution de HF (25%). Les densités de courant varient entre 100



ma/cm<sup>2</sup> pendant 1.11 s et 300 ma/cm<sup>2</sup> pendant 0.66 s. les épaisseurs obtenues sont 125 et 100 nm respectivement [23].

La réflectivité est égale à 100 % avant épitaxie pour une longueur d'onde de 940 nm.

Après épitaxie à 1000 °C, une diminution de la réflectivité et un déplacement sont observés le long des longueurs d'onde. Une épitaxie de 3 µm d'épaisseur enregistre une réflectivité maximum à 1000 nm. Le changement est dû à la recristallisation des couches poreuses pendant la CVD.

Pour démontrer la faisabilité du SiP dans le processus de fabrication d'une cellule solaire, une jonction pn est diffusée à 820°C. Un film de 3 µm d'épaisseur est réalisé par CVD sur les couches graduelles. Une région du même échantillon est réalisée une couche p<sup>+</sup>.

La figure suivante montre la courbe du rendement quantique externe (IQe) correspondant aux différentes régions. L'augmentation dans la région Infra Rouge du spectre est remarquable ainsi dans les valeurs mesurées du IQe. Cependant la réponse dans l'IR est celle qui est mesurée dans la région où le réflecteur arrière existe c'est à dire le SiP graduel. Une explication du phénomène est l'augmentation de l'épaisseur de la couche épitaxiée.

Le photocourant calculé à partir du spectre nous donne les valeurs suivantes : courant de court circuit augmente pour les cellules à surface plane et non recouvertes de 9mA à 12.5 mA.

Ces valeurs atteignent pour les cellules solaires à couche anti-reflet ainsi réalisées 12.5 à 17 mA pour les densités de porosité respectivement.

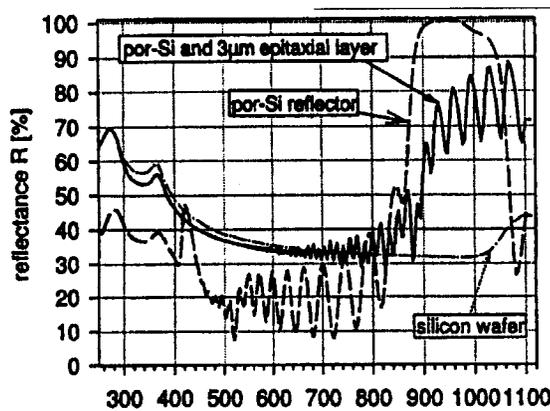


Figure VI.102 : le spectre de la réflectivité de SiP épitaxie de 3 µm à 1000°C (ligne).

La réflectivité du substrat de Si comme référence.

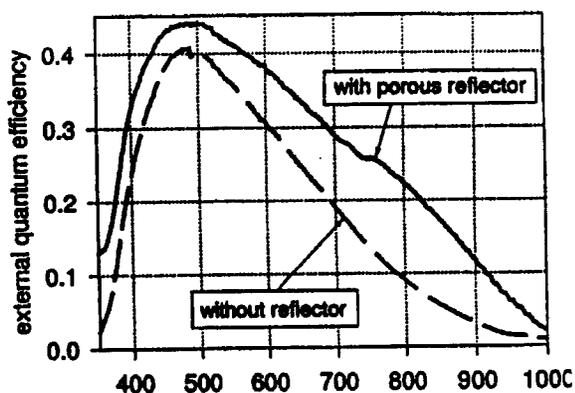


Figure VI.103 :: Rendement quantique externe (IQe)  
d'une couche épitaxiée de 3 µm d'épaisseur  
ayant une jonction pn sur un réflecteur de  
SiP multicouches et la même couche épitaxiée sans SiP.

#### VII. b) Densité de photocourant

Nous nous intéressons à l'étude de la densité de  $J_{sc}$  pour différentes paires de porosité  $p_1$  et  $p_2$ . la réflectivité  $R=0\%$  et  $R=100\%$  sont prises pour comparaison (fig.105).

Les porosités  $p_1$  et  $p_2$  du réflecteur de Bragg ainsi réalisé sont résumés comme suite : 0,9,0,1 ; 0,7, 0,3 ; 0,6,0,4. pour la première paire, la courbe montre un maximum de réflectivité ainsi la densité de courant atteinte est importante arrivant presque à la valeur idéale ( $R=10\%$ ). Cependant le SiP de forte porosité est mécaniquement instable.

Les porosités  $p_1 = 0,6$  et  $p_2 = 0,4$  augmentent le photocourant de 20% par rapport à  $R=0\%$ , paramètre important pour application aux cellules solaires. Ceci est du au SiP qui présente une importante résistance en fonction des paramètres de fabrication [24].

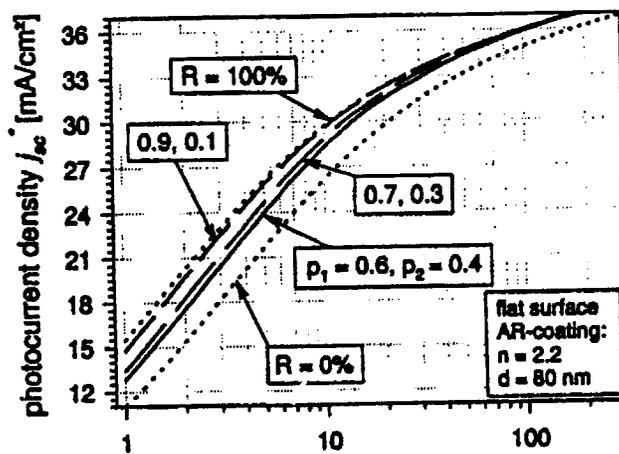


Figure VI.105 : Photocourant des cellules solaires texturisées en fonction de l'épaisseur de la couche épitaxiée.

### VII. c) Cellules solaires texturisées

Nous discutons aussi la future application du SiP comme un nouveau réflecteur. Un rendement promettent de 11% est attendu pour une cellule solaire à partir d'un système ASE GmbH décrit dans ce qui suit, ce système de couche intègre des modules solaires fins sur des substrat à faible coût [ 25 ]. La technique de réalisation est la suivante :

- une couche de SiC déposée par CVD sur un substrat de graphite ou céramiques.
- On dépose aussi par épitaxie une couche de Si-p<sup>+</sup> sur la précédente.
- Une couche de SiOx est utilisée sur le Si-p<sup>+</sup> sur les couches graduelles de porosité .
- Une couche active de type p est déposée par épitaxie à 1000°C

Le réflecteur de SiP utilisé, et une texturisation de la cellule es constituée de pyramides inversées avec un angle de 54.7° et une période de 10 µm comme nous l'observons dans la figure .

La figure nous détermine le photocourant pour différentes couches épitaxiées. Le photocourant augmente de 23.5 mA/cm<sup>2</sup> à 30 mA/cm<sup>2</sup> pour une épaisseur de 3 µm.

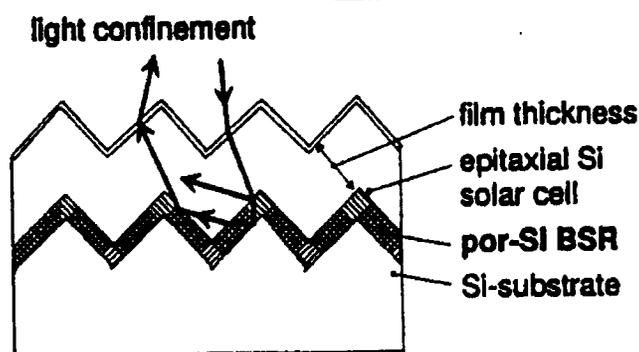


Figure VI.106 : Réflecteur arrière (BSR) en SiP dans une cellule solaire à couche mince. La texturisation est sous forme de pyramides inversées d'un angle de  $54.7^\circ$  et une période de  $10 \mu\text{m}$ . L'épaisseur est mesurée perpendiculairement aux facettes.

### VIII. Conclusion

Nous remarquons à partir des micrographies obtenues par le MEB pour les échantillons de SiP qui ont suivi les programmes résumés dans le tableau VI.4, que la couche épitaxiale a une direction préférentielle qui est la direction 111. Le SiP de type p(100), a observé une croissance d'épitaxie sous forme de pyramides.

Pour améliorer la coalescence des couches épitaxiales différents paramètres d'épitaxie ont été modifiés :

- différents temps de descente en température ont été testés (1h à 5h) mais l'épaisseur de la couche reste à  $30 \mu\text{m}$  maximum. Nous avons finalement décidé de travailler avec un temps de 2h ;
- la température de recuit du silicium poreux étant de  $1050^\circ\text{C}$ , l'épitaxie a été réalisée à plus basse température mais il n'y a pas eu d'amélioration.

Il semblerait donc que la propreté du four soit le paramètre clé des épitaxies sur silicium poreux notamment à température élevée car il y a plus de dégazage. Afin de l'améliorer, nous avons :

- augmenté le temps de désorption du silicium poreux sous hydrogène avant introduction dans le four ce qui a apporté une amélioration ;

- réalisé une nouvelle nacelle en graphite de plus grande taille permettant un meilleur contact entre le flux d'hydrogène et le silicium poreux. Cependant aucune amélioration n'a été observée pour le moment ;
- nous allons également recouvrir la nacelle de SiC pour éviter son dégazage à haute température.

D'autres études sont en cours pour déterminer les sources de pollution majeures du four. L'acquisition d'un nouveau four avec un temps d'inertie moins long, permettant une montée en température plus rapide est également en cours.

Afin de réduire le coût de production, les substrats séparés peuvent être réutilisés plusieurs fois afin de fabriquer d'autres cellules solaires. Aussi, ces cellules peuvent être montées sur substrats qui n'est pas cher comme le plastique, verre ou la céramique.

Un nouvel réflecteur arrière pour les cellules solaires à couche mince sur substrat fortement dopé a été étudié. Le réflecteur de SiP à multicouches situé dans l'interface entre la cellule active et le substrat fortement dopé permet son utilisation dans les cellules solaires fines spatiales.

Une cellule solaire à couche mince réalisée sur un film en plastique, peut facilement se détacher du substrat de Si quand on utilise une couche épitaxiée sur une couche de SiP, son rendement peut atteindre 12.532%.

La demie-vie des porteurs minoritaires est plus grande que 60  $\mu$ s car la couche poreuse accumule des impuretés métalliques durant le changement structural (recuit sous H<sub>2</sub> et croissance épitaxiée).

La structure de la face arrière pour la collecte de la lumière est effectivement d'un rendement important dans les cellules solaires à couche mince. Nous considérons que placer un réflecteur optique arrière de la cellule en SiP va augmenter le rendement de plus de 15%, il peut atteindre dans certains laboratoires même 17%.

*PV in Europe : from PV technology to energy solutions conference, octobre 2002, Rome (Italie).*

### **Growth of silicon thin film on double porous silicon layer by LPE**

S. Berger, A. Kaminski, A. Fave, A. Ouldabbes\*, A. Laugier

Laboratoire de Physique de la Matière, UMR-CNRS 5511, Institut National des Sciences  
Appliquées de Lyon,

Bât. B. Pascal, 7 avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Tel: (33) 472438738, Fax: (33) 472438531 Email: [sebastien.berger@insa-lyon.fr](mailto:sebastien.berger@insa-lyon.fr)

\* Université de Tlemcem, BP 119 Tlemcem 13000, Algérie

**ABSTRACT:** The fabrication of solar cells based on the transfer of a thin silicon film on a foreign substrate is an attractive way to realise cheap and efficient photovoltaic devices. The aim of this work is to realise a thin mono-crystalline silicon film on a double porous silicon layer in order to detach and transfer it on mullite. The first step is the fabrication of a double porous silicon layer by electrochemical anodisation using two different concentrated HF solutions. The first solution (25% HF) leads to a low porosity layer and during annealing, the recrystallisation of this layer allows epitaxial growth. The second solution (12%HF) leads to a high porosity which permits the transfer on low cost substrate. LPE performed with Indium (or In + Ga) in the temperature range of 950°C-1050°C leads to almost homogeneous layers. Growth rate is about 0,35 µm/min. Crystallinity of the grown epilayer is similar on porous silicon and on single crystal silicon.

**Keywords :** LPE ; Porous silicon ; c-Si



## 1 INTRODUCTION

Photovoltaic prices have to be decreased to be competitive compared to other low cost energies. About half of the price of photovoltaic silicon modules is due to silicon wafers elaboration. In order to decrease the influence of the material cost, a solution consists in transferring a thin epitaxial silicon film on a ceramic or glass substrate [1-5]. In this process, a thin porous silicon sacrificial layer (realised on the top of a silicon wafer) allows epitaxial growth and the removal of the epilayer from the substrate which can be reused several times.

In this study, we have performed and we present Liquid Phase Epitaxial Growth on porous silicon at different temperatures and on different porous silicon samples.

## 2 EXPERIMENTS

### 2.1 Porous silicon setup

Porous silicon is elaborated by electrochemical anodisation of monocrystalline silicon in a HF/ethanol solution. The anodisation is performed in a double tank cell with electrolytic front and back-side contacts separated by the silicon wafer [6,7].

In order to obtain mesoporous silicon (diameter of pores in the range 10-50 nm), we use 0.01 Ohm.cm, boron doped, (100) or (111) Si wafers. Moreover, we adjust the porosity by changing the current density, anodisation time and HF concentration in the solution.

Porous silicon monolayers have been realized with a  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  density current and an acid solution with the following concentration : HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1:1:2). This monolayer has a porosity around 20% in order to permit epitaxial growth. To allow detachment of the epilayer, we have also elaborated double porous silicon layers with a 20% porosity layer on the surface and a high porosity (>50%) underlayer. To fabricate this high porosity layer, we have either change the density current without changing the solution or dilute the HF solution and change the current.

Another advantage of using porous silicon as sacrificial layer is its behavior under hydrogen annealing. In fact, at high temperatures (like the one used for LPE or VPE), the low porosity layer recrystallises in a QMS (quasi-monocrystalline silicon [2]) layer allowing a high quality epitaxial growth whereas the high porosity layer transforms in a layer with large voids facilitating the separation.



## 2.2 LPE set-up

The Liquid Phase Epitaxy growth occurs close to the thermodynamic equilibrium and therefore produces high quality epitaxial layers with low density of structural defects and low recombination activity at grain boundaries [8].

It is based on the silicon-metal phase diagram. By cooling a Si-saturated metallic solution, it becomes supersaturated and silicon precipitates on the substrate. In this study we use two different solvents, tin or indium, and two dopants, aluminum or gallium in order to obtain a p-type epilayer. Growth is achieved in a horizontal graphite sliding boat, under palladium-purified hydrogen flow. It usually starts from the saturation temperature (from 930 to 1050°C) and is pursued during a cooling ramp (0.5°C/min) down to the final temperature. This cooling rate is a compromise between layer quality and growth rate. Silicon wafers, with sacrificial porous layer, are annealed at 450°C during 15 to 30 min before introduction in the LPE reactor. Then, main annealing of the p-Si is realised during the saturation step.

Before contacting p-Si with saturated solvent, a supersaturation step can be realised in order to prevent partial dissolution of the porous layer.

## 3 RESULTS and DISCUSSION

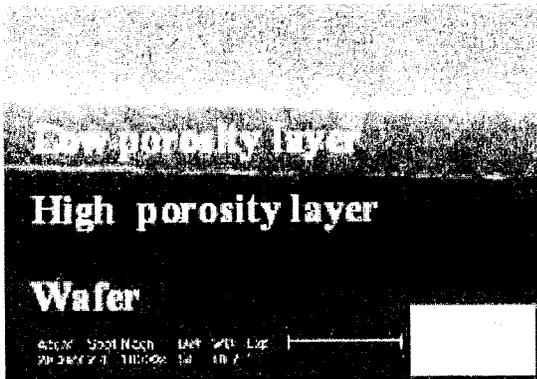
Concerning the LPE growth on porous silicon monolayers, we have first performed experiments at a temperature of 950°C. On (100) porous silicon, a pyramidal layer has been grown and on (111), a 30 µm thick layer has been realized [6,7]. However, the reproducibility of the experiments was very low and only few layers have been fabricated. This can be attributed to an insufficient recrystallisation of the low porosity layer at this temperature because higher temperatures are usually used to obtain a QMS [2]. Therefore, we have increased the annealing temperature to 1050°C and by this way, the reproducibility of the growth has been improved on (111) porous silicon. On (100) porous silicon, the epitaxial silicon is still pyramidal because of the high ratio between vertical and lateral growth rate compared to (111) oriented wafer.

We have also compared epitaxial layers performed with indium or tin solvent but the thickness and the coalescence of the layer is almost similar in both cases.

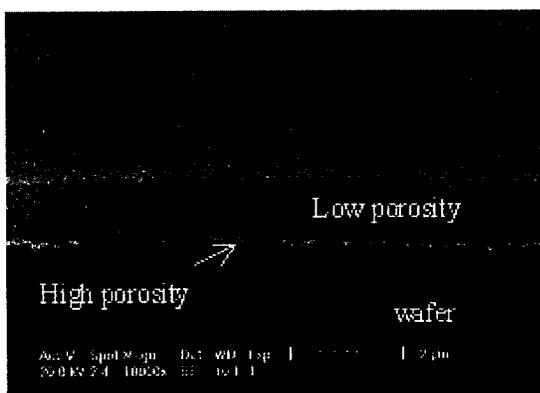
In order to detach the epilayer from the silicon wafer, three types of porous silicon bilayers have been analysed. The low porosity layer at the surface of the silicon is similar to the one described in the previous paragraph. Concerning the bottom high porosity layer, three porosities have been tested : two porosities around 50% performed without changing the solution but with a current density of, respectively, 50 and 75 mA/cm<sup>2</sup> ; one high porosity obtained with a HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1:3:4) solution and a density current of 25 mA/cm<sup>2</sup>. In each case, the duration of the anodisation is about 20-30 seconds and we obtain a thick layer



with the higher HF concentration solution (figure 1) and a very thin layer with the diluted solution (figure 2).



**Figure 1:** SEM image of porous silicon bilayer realized with a density current of  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  during 2 min followed by  $75\text{mA}/\text{cm}^2$  during 30 seconds.



**Figure 2:** SEM image of porous silicon bilayer realized with a density current of  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  during 2 min followed by  $25\text{mA}/\text{cm}^2$  during 20 seconds and diluted HF solution.

After annealing at  $1050^\circ\text{C}$ , we observe an increase of the low porosity layer surface roughness and of the porosity of the high porosity layer (figures 3 and 4).

However, the method consisting in the dilution of the solution to obtain a thin and high porosity layer is more adapted to the detachment of the epilayer because after annealing it starts to separate from the wafer whereas it is very difficult to separate epilayers realised with the concentrated solution.



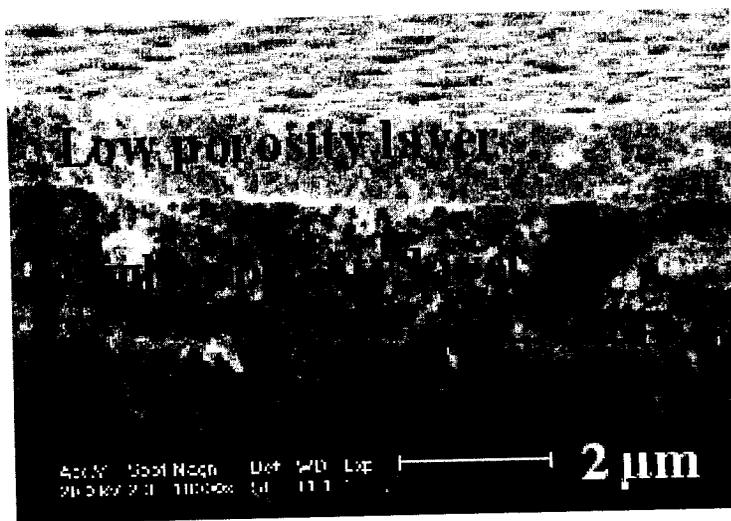


Figure 3: Same sample as figure 1 after annealing at 1050°C.

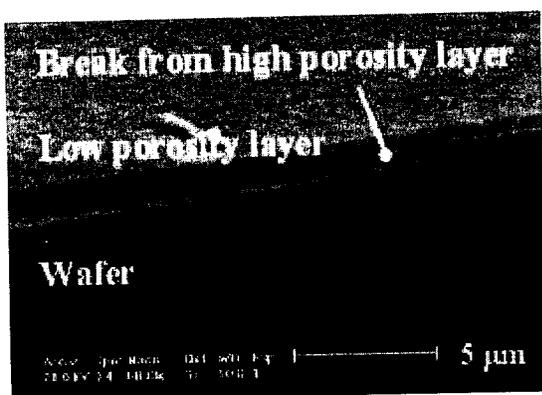


Figure 4: Same sample as figure 2 after annealing at 1050°C.

Concerning the liquid phase epitaxial growth of monocrystalline silicon on porous silicon bilayers, we obtain about 25 μm thick layers (figure 5) grown at a temperature of 1050°C during 1h. This corresponds to a growth rate of 0.35 μm/min. By increasing the LPE growing time, no significant increase of the epilayer thickness, nor coalescence (especially for (100) wafers) has been observed but this might be due to an insufficient silicon quantity in the solvent. In order to improve the growing rate, it would be interesting to increase the temperature gradient between the substrate and the solvent [9].

The evolution of the porous silicon with annealing and the coalescence of the epitaxial layer depend strongly on the contamination present in the epitaxial reactor and on the hydrogen flux. For example, porous silicon samples annealed at different places in the reactor, it means with different exposition to the hydrogen flux, but at the same temperature, transform differently.



Chapitre 6 : Optimisation technologique des couches poreuses graduelles  
pour la réalisation de cellules solaires minces et transfert sur céramique ou verre

Incomplete coalescence is observed on figure 5 : few holes emerge to the surface. It is probably due to the presence of native oxide on the p-Si surface.

We have also performed porous silicon annealing at 1050°C and the epitaxial growth at 950°C. However, this has led to a decrease in the coalescence of the epitaxial layer. Similarly, no significant improvement has been observed by annealing porous silicon at 1100°C.

The detachment of the epilayer from the substrate is easily obtained mechanically and SEM observations show that the low porosity layer is still "attached" to the epitaxial silicon (figure 6).

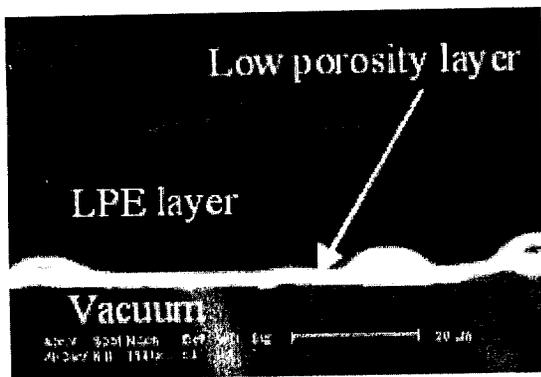


Figure 5: Cross section SEM view of the LPE growth.

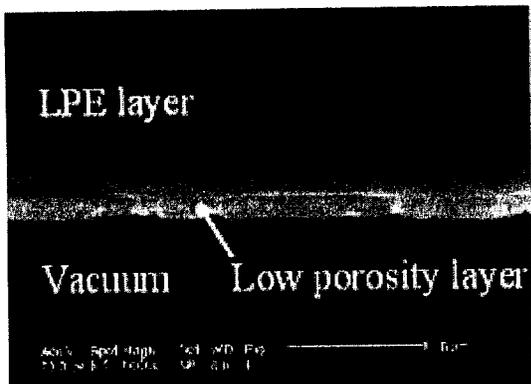
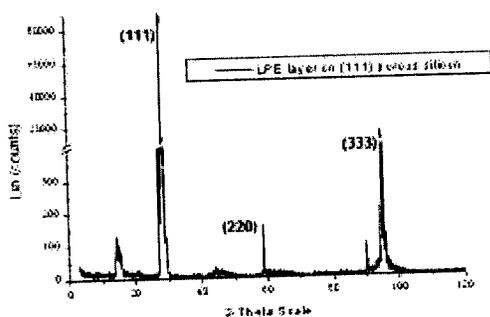


Figure 6: Cross section SEM view of the LPE growth: zoom on the epilayer and porous silicon interface.



Chapitre 6 : Optimisation technologique des couches poreuses graduelles  
pour la réalisation de cellules solaires minces et transfert sur céramique ou verre

The authors wish to thank CNRS ECODEV, ADEME for their financial support, and Pr. Mustapha Lemiti and Sébastien Quoizola for the VPE manipulations and for their fruitful discussions.

6 REFERENCES

- [1] N. Sato, K. Sakaguchi, K. Yamagata, Y. Fujiyama, J. Nakayama, T. Yonehara, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 35 (1996) 973.
- [2] R.B. Bergmann, T.J. Rinke, R.M. Hausner, M. Grauvogl, M. Vetter, J.H. Werner, International Journal of Photoenergy, vol. 1 (1999) 83.
- [3] C.S. Solanki, R.R. Bilyalov, J. Poortmans, J. Nijs, Thin Solid Films, 403-404 (2002) 34.
- [4] H. Tayanaka, K. Yamauchi, T. Matsushita, 2<sup>nd</sup> IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vienna (Austria), (1998) 1272.
- [5] R. Brendel, D. Scholten, M. Schulz, S. Oelting, H. Artmann, W. Frey, J. Krinke, H.P. Strunk, J.H. Werner, 2<sup>nd</sup> IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vienna (Austria), (1998) 1242.
- [6] S. Berger, S. Quoizola, A. Fave, A. Ouldabbes, A. Kaminski, N-E. Chabane-Sari, A. Laugier, Proceeding of 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich (2001) 1772.
- [7] S. Berger, S. Quoizola, A. Fave, A. Ouldabbes, A. Kaminski, S. Perichon, N-E. Chabane-Sari, D. Barbier, A. Laugier, Crystal research and technology, 36, 8-10 (2001) 1005.
- [8] A. Voigt, B. Steiner, W. Dorsch, J. Krinke, M. Albrecht, H.P. Strunk, G. Wagner, J. Crystal Growth, 166 (1996) 694.
- [9] K. Peter, G. Willeke, E. Bucher, 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice (1995) 379.



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Notre travail a consisté à déposer des couches de silicium par épitaxie en phase liquide sur des couches de silicium poreux (SiP) graduelles. Pour une bonne couche cristalline, l'homo et l'hétéroépitaxie dépendent de certaines étapes essentielles : (i) le mouillage, (ii) la nucléation, (iii) la croissance de non coalescence, et enfin (iv) la croissance de couche mince cristalline. Après la réalisation de ces couches, nous procédons au transfert par décrochage de la couche de forte porosité qui se trouve en profondeur et le collage de l'ensemble sur de la céramique ou le verre (substrat de faible coût), et ainsi la réalisation de cellules solaires minces.

Le wafer utilisé pour la réalisation du SiP sera réutilisé plusieurs fois, donc fabrication de plusieurs cellules solaires.

La première partie du chapitre un de cette étude était consacré à une étude bibliographique sur la formation du SiP. Le silicium poreux est obtenu par anodisation électrochimique du silicium en milieu acide fluorhydrique HF :  $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

La présence d'éthanol permet d'augmenter la mouillabilité de la solution acide et ce afin de permettre la diffusion des ions fluorures  $\text{F}^-$  au fond des pores. Dans le même temps, l'éthanol limite l'accumulation de bulles d'hydrogène formées lors de la réaction d'anodisation, augmentant ainsi l'homogénéité des couches.

Le silicium poreux se divise en trois grandes catégories selon le diamètre des pores :

Type de silicium poreux	Diamètre des pores	Type de substrat
Microporeux	$\leq 2 \text{ nm}$	p ou n sous éclaircissement
Mésoporeux	2 à 100 nm	$\text{p}^+$ ou $\text{n}^+$
Macroporeux	$> 0,1 \text{ }\mu\text{m}$	n sous obscurité

Le type et la porosité d'une couche de silicium poreux dépendent :

- du type et du dopage du substrat silicium (cf. tableau précédent).
- de la densité de courant  $J$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) utilisée : la porosité  $p$  augmente lorsque la densité de courant augmente.



- de la concentration en acide [HF] de la solution d'attaque : la porosité diminue lorsque [HF] augmente.
- du temps d'anodisation : l'épaisseur de la couche poreuse augmente linéairement avec le temps d'anodisation.
- de la présence d'un surfactant tel que l'éthanol.
- de la présence ou non d'un éclaircissement contrôlé.

La deuxième partie du chapitre comporte les observations de la luminescence, phénomène qui peut être dû à des modèles proposés dans la littérature comme le modèle du confinement quantique ou bien le modèle du silicium amorphe hydrogéné ou encore le modèle moléculaire et le siloxène.

Nous avons mis en évidence que la photoluminescence du SiP dépend des recombinaisons radiatives au niveau des cristallites, comme aussi elle peut dépendre des liaisons Si-Hx en passivant les surfaces des couches par hydrogénation (trempage dans le HF pendant quelques secondes).

Nous observons une augmentation de la luminescence après passivation par oxydation anodique ou oxydation thermique.

Nous avons présenté dans le second chapitre les mécanismes de formation des pores qui supposent que ces derniers sont initiés aux irrégularités et aux défauts de surface. La modélisation des mécanismes s'avère complexe et plusieurs modèles (modèle de Beale, D.L.A., confinement quantique) essaient d'expliquer la propagation des pores mais aucun d'entre eux ne donne d'explication suffisante, et reposent sur la diffusion des espèces électroactives (les trous) de l'interface silicium/ électrolyte, mettant en évidence la zone de charge d'espace (zone de déplétion).

Nous avons observé les morphologies des structures poreuses par microscopie électronique à balayage et nous avons constaté que les échantillons traités dans l'électrolyte dilué ou concentré exposent différentes morphologies : le premier montre des îles ou des fentes, quant au second paraît lisse. En plus l'interface entre le SiP et le substrat du premier est rugueuse tandis qu'elle est lisse pour le second.

La morphologie dépend de la porosité et la distribution des tailles des pores. La texture du film poreux et la porosité dépendent de la nature et du niveau de dopage du substrat de départ ainsi que des conditions de formation (densité de courant, temps de formation,...).



Nous pouvons conclure que le processus contrôlant la croissance des pores n'est pas encore maîtrisé et beaucoup d'études portent sur la microscopie électronique afin de développer la relation entre le processus de traitement et la morphologie des couches poreuses.

L'indice de réfraction du SiP diminue avec la porosité.

La transmission d'une couche SiP d'une épaisseur  $d_{\text{SiP}}$  est plus grande que celle d'un échantillon de Si massif de même épaisseur  $d_{\text{c-Si}} = d_{\text{SiP}}$ . Ceci est une conséquence de la plus faible fraction de c-Si dans le SiP qui est la composante absorbante dans le SiP.

En plus de la caractérisation des structures poreuses par la microscopie électronique, nous avons utilisé d'autres techniques de caractérisation, que nous présentons leurs principes dans le chapitre trois, afin d'avoir d'autres informations sur ces structures .

La mesure de la porosité, qui représente la proportion de vide dans le matériau, est essentiellement déterminée par méthode gravimétrique : la porosité est donc le rapport entre la masse de silicium qui a disparu après l'attaque électrolytique et l'équivalent massique de la zone étudiée.

La porosité peut être déterminée par comparaison des coefficients de réflectivité du silicium poreux et du silicium massif.

L'analyse par ellipsométrie spectroscopique mesure les épaisseurs et indices de couches minces : c'est un abus de langage qui provient de l'application principale de l'ellipsométrie à la mesure d'épaisseur de couches minces dans l'industrie microélectronique.

Cette méthode se base sur la détermination des quantités ellipsométriques  $\Psi(\psi)$  et  $\Delta(\Delta)$ , calculées à partir des termes de propagation et des relations de Fresnel aux interfaces en tenant compte des interférences multiples [Born & Wolf].  $\Psi$  et  $\Delta$  sont fonction de l'angle d'incidence, la longueur d'onde, l'indice du substrat  $n_s$  et de l'indice  $n_i$  et épaisseur  $e_i$  de  $i$  couches. Pour les couches transparentes,  $\Psi$  et  $\Delta$  sont fonctions périodiques de leur épaisseur ; la période est fonction de la longueur d'onde lumineuse, de l'indice de réfraction de la couche et de l'angle d'incidence.

La connaissance des deux quantités  $\psi$  et  $\Delta$  fonctions variables du système multicouche ( $\lambda, \Theta, n_i, e_i, n_s$ ) permet en utilisant le modèle de Bruggemann de mesurer l'indice du SiP qui pourra servir à évaluer la porosité ( $p$ ) et l'épaisseur ( $e$ )

L'effet Raman consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé.



Cette technique est utilisée dans notre cas afin de déterminer la taille des cristallites de la couche poreuse.

Dans le quatrième chapitre, étant donné qu'une partie de notre travail se base sur la réalisation d'une couche épitaxiale de Si sur SiP, nous avons présenté une étude bibliographique comportant les rappels théoriques sur le principe de la croissance de silicium par épitaxie en phase liquide (EPL).

Dans une deuxième partie de ce chapitre nous présentons notre dispositif d'EPL.

Le chapitre cinq a été dédié aux différentes applications du SiP, nous avons mis en évidence qu si la constante diélectrique du milieu où émerge le SiP varie, la couleur et l'intensité de luminescence varie. De plus, un décalage vers le bleu du pic de luminescence est observé quand la constante diélectrique du milieu d'immersion du SiP augmente. Cette propriété fait du silicium poreux un matériau de choix pour les dispositifs d'affichage de grande surface.

L'application du SiP dans les cellules solaires a été démontré à partir de la réflectivité et du rendement quantique, nous observons que le SiP à la surface d'une jonction SiP p/n<sup>+</sup> d'une cellule solaire agit comme une couche antireflet.

Les traitements d'oxydation améliorent les propriétés optiques. Ainsi, l'oxydation anodique augmente le rendement quantique dans tout le domaine spectral et améliore les propriétés antiréfléchissantes de l'émetteur poreux dans la région de courtes longueurs d'onde. Tandis que l'oxydation thermique rapide (RTO) permet une stabilisation du rendement quantique de la jonction SiP p/n<sup>+</sup> par rapport au SiP non oxydé.

Enfin, les possibilités d'amélioration des propriétés optiques de la couche poreuse, obtenu par prétexturisation et traitements d'oxydation, incitent à leur bonne exploitation dans la fabrication de cellules solaires à émetteur poreux dont les performances sont nettement intéressantes que celles des cellules solaires classiques et ce, en vue de réduire le coût d'exploitation de l'énergie solaire.

Enfin, une autre application à laquelle nous nous sommes intéressé et avons focalisé notre étude est la réalisation de cellules solaires à couches minces par transfert de couches poreuses graduelles sur lesquelles on a fait croître une couche d'EPL sur substrat de céramique ou de verre.

L'objectif du dernier chapitre est la réalisation de SiP à monocouche ou bicouche graduelles en porosité.



Dans ce travail, nous avons analysé la microstructure de couches mésoporeuses (de porosité constante ou graduelle) en fonction des traitements thermiques nécessaires à l'élaboration des couches minces de Si (par épitaxie en phase liquide) et des cellules solaires. L'ellipsométrie, utilisée avant recuit, nous a renseigné sur la porosité des couches à faible porosité. Les autres techniques d'analyse ont montré que durant les traitements à haute température, la structure du silicium poreux est modifiée mais que les couches graduelles ne se décrochent pas. La spectroscopie Raman a montré que pendant les recuits à haute température, la taille des cristallites ne varie pas de manière significative mais elle diminue légèrement. Notons que les mesures ont été effectuées sur des échantillons ayant subi une oxydation dans l'air, ce qui pourrait affecter l'évolution de la microstructure des cristallites. L'analyse par la méthode d'adsorption de gaz a révélé que les pores, dans le cas du mésoporeux, ont une forme cylindrique et que cette méthode peut être utilisée pour la détermination de la distribution de la taille des pores et de la porosité. Nous avons aussi montré la faisabilité de la croissance par EPL de couche mince de silicium ; reste à résoudre le problème de la croissance pyramidale observée pour les échantillons d'orientation (100), pour lesquels nous pensons qu'une diminution de la porosité serait peut être une solution.

Dans la deuxième partie de chapitre nous avons réalisé plusieurs bicouches de SiP, une couche de faible porosité en surface afin de faire y croître une couche d'EPL, la seconde de forte porosité en profondeur, c'est cette couche qui va servir pour le détachement après recuit. Ces deux couches en faisant varier la densité de courant en gardant la même concentration de HF

Plusieurs bicouches étaient obtenues en faisant varier les temps et les densités de courant de formation et plusieurs programmes d'EPL ont suivi ces étapes dans le but d'optimiser l'état de surface de la couche d'EPL c'est pour qu'elle soit plus homogène. Aussi pour permettre à la couche de forte porosité un décrochage facile.

Nous avons obtenu des surfaces de formée de pyramide lorsqu'on réalise une EPL sur le SiP de type p(100), et une surface formée de plaques sous forme d'écailles ou de lignes en présence de trous pour le SiP de type p(111).

Nous avons essayé d'améliorer cette surface c'est à dire d'obtenir une couche plus homogène et une surface plane en faisant varier les conditions de formation qui est la concentration de HF en plus de la variation du courant de formation afin d'obtenir deux couches graduelles. L'homogénéité de la couche peut être augmenté en travaillant à haute température de saturation (1050°, limite de notre four). La vitesse de croissance est autour de 0.35  $\mu\text{m}/\text{min}$



la cristallinité de la couche épitaxiale a été vérifié par analyse aux rayons-x et les mêmes résultats ont été obtenu pour la croissance du silicium poreux que pour la croissance directe sur le silicium monocristallin.

Une nouvelle nacelle d'anodisation est en cours d'élaboration. Elle permettra la réalisation de couches de silicium poreux sur toute la surface du substrat de silicium, ce qui n'était pas le cas jusqu'à maintenant en raison des joints assurant l'étanchéité du système. Le substrat de silicium sera plaqué sur un joint en viton par aspiration. Nous avons testé la faisabilité d'un tel système avec un prototype et la fabrication d'une nacelle « optimisée » est en cours. Elle permettra de réaliser des couches de silicium poreux de 2 pouces et un décrochage aisé des couches épitaxiées par VPE.



Chapitre 1

1. A. Uhlir, *Bell Syst. Tech. J* **35** (1956) 333.
2. D.R. Turner, *J Electrochem. Soc.* **105** (1958) 402.
3. Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yoykoyama, Y. Igarashi, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1351.
4. S. Setzu, S. Letant, P. Solsona, R. Romestan, J.C. Vial, *J. Lumin.* **80** (1999) 129.
5. A. Ould-Abbas,, N.E.Chabane-Sari, "Electrochimie du silicium et caractérisation du silicium poreux" in 4<sup>ème</sup> Congrès de la SAC, Tlemcen, 12-15 Mai 1997
6. R. Memming, G. Schwandt, *Surface Sci.* **4** (1996) 109.
7. V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 856
8. G. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller, R. Hérino, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 3043.
9. R.L. Smith, S.D. Collins, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 253
10. X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith, *J. Electrochem.Soc.* **136** (1989) 1561
11. R. Memming, G. Schwandt, *Surface Sci.* **4** (1996) 109.
12. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 909.
13. C. Lévy-Clément, A. Lagoubi, M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 958
14. H. Föll, *Appl. Phys.A* **53** (1991) 8.
15. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> Ed.*, p.804, John Wiley and Sons, N.Y (1981).
16. M.J.J. Theunissen, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 351.
17. C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C* **17** (1984) 6535.
18. H. Higa, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 6648.
19. M.I.J.Beale,J.D.Benjamin,M.Juren, N.G.Cew and A.G.Cullis,An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon.*Journal of Crystal growth*, **73** 622 (1985).
20. A. Venkateswara, F.Ozanam, J.N.Chazalviel, *J. Electrochem.Soc.***138** (1991) 153.
21. I.Ronga,,A.Bsiesy,F.Gaspard,R.Hérino,M.Ligeon,F.Muller and A.Halimaoui,Electrical characterisation of the silicon-electrolyte interface during porous silicon formation, *J.Electrochem.Soc.*,**138** 1403 (1991).
22. L.M. Peter, D.J. Blackwood, S. Pons, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 308.
23. L. Pavesi, *La Rivista del Nuovo Cimento* **20** (1997) I.
24. A. Halimaoui, in *Porous silicon science and technology*, J.-C. Vial, J. Derrien eds., Springer Verlag (1995).
25. H. Mizuno, H. Koyama, N. Koshida, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3779.
26. M. Ligeon. F. Muller, R. Herino. F. Gaspard, A. Halimaoui, G. Bomchil, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 3814.
27. U.Gruning, A. Yelon, *thin Solid Films* **255** (1995) 135.
28. M. Ligeon. F. Muller, R. Herino. F. Gaspard, A. Halimaoui, G. Bomchil, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 3814.
- 29.L.T. Canham, A.G. Cullis, C. Pickering, O.D. Dosser, T.I. Cox, T.P. Lynch, *Nature* **368** (1994) 133.
30. O. Teschke, M.C. Gonclaves, F. Galembeck, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 1348.
31. A. Bsiesy, A. Gaspard, R. Herino, M. Lingeon, F. Muller, J.C. Oberlin, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 3450.
32. L. Pavesi, *La Rivista del Nuovo Cimento* **20** (1997) I.
33. I. Pavesi, V. Mulloni, *J. Lumin.* **80** (1999) 43.

34. M.G. Berger, R. Arens-Fisher, S. Frohnhoff, C. Dieker, K. Winz, H. Lüth, H. Münder, M. Artzen, W. Theiss, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 358 (1995) 327.
35. L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046.
36. A. Halimaoui, G. Bomchil, C. Oules, A. Bisey, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F.
37. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 909.
38. R.T. Collins, P.M. Fauchet, M.A. Tischler, *Physics Today*, 1997, vol.50, n°1, p.24-30
39. T. Suemoto, K. Tanaka, A. Nakajima, *J. Phys.Soc, Jpn*, 1994, vol. 63, Suppl.B, p. 190-202.
40. D. Kovalev et al. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, n°7, p.3741-3744
41. J.M. Perez et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, vol.61, n°5, p.563-565
42. Z.Y. Xu et al. *Appl. Phys. Lett.* 1992, vol. 60, n°11, p. 1375-1381
43. C. Tsai et al. *Appl.Phys.Lett*, 1991, vol 59, n°22, p. 2814-2816.
44. C. Wang, J.M. Perz et al. *Appl. Phys.Lett.*, 1993,vol.62, n°21; p. 2676-2678.
45. A.Dami, ingénierie de matériaux IV-IV (SiGe, Silicium poreux) pour applications aux photopiles silicium à couches minces" thèse de doctorat, INSA de Lyon,1999.
46. M.A. Tischler et al. *Appl. Phys. Lett.* , 1992, vol. 60, n°5, p. 639-641.
47. J. Salonen et al. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 80, n°10, p.1155-1157.
48. A. Ould-abbas, K.Rerbal, N-E. Chabane-Sari, "Caractérisation de couches d'oxydes obtenues par traitements thermique et chimique sur du silicium poreux" in proceeding de VIIèmes Journées Magrébines des sciences des matériaux, 20-21 Septembre 2000, Kénitra Maroc.

2. M.I.J. Beale, J.D. benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **73** (1985) 622.
3. A. Ould-abbas, N-E. Chabane-Sari, Procceding of Quatrième Congrès de Chimie, Sac, Université A.B. Belkaid Tlemcen, 12-15 Mai 1997.
4. A. Ould-abbas., K. rerbal, N-E. Chabane-Sari, "Mécanisme de formation et caractérisatin structurale du silicium poreux", *Algerian Journal of Technology*, Vol. 2, 297, 1996
5. R.L. Smith, S.D. Collins, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 253.
6. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 909
7. V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 856
8. N. Koshida, E. Echizenya, Y. Kiuchi, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 2283.

31. J.C.Vial, A.Bsiesy, F.Gaspard, R.Herono, M.Ligeon, F.Muller, R.Romestain, R.M.Macrlane, *Phys.Rev.B*, 45 (1992) 14 171.
32. S.F.Chuang, S.D.Collins and R.L.Smith , preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A transmission microscopy study *Appl.Phys.*, 55 675 (1989).
33. J.N. Chazalviel, M. Etman, F. Ozanam, *J. Electroanal. Chem.* 297 (1991) 553.
34. X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith, *J. Electroanal. Chem.* 309 (1991) 351.
35. P.M. Fauchet, Raman scattering in semiconductor structures and superlattices, New York: Plenum Press, 1991, p. 638-642.
36. M.I.J. Beale, N.G. Chew, et al. *Appl. Phys. Lett.* 46. p. 86. 1985.
37. A. Ould-Abbas, N-E. Chabane-Sari, « Formation et morphologies des structures du silicium poreux sous différentes conditions de formation », *Revue Internationale des Technologies Avancées*, N°9, 24, 1996.



Chapitre 3:

1. C.V. Raman, K.S., A change of wave-length in light scattering, *Nature*, 1928, vol 121 n° 3051, p 619
2. C.V. Raman, K.S. Krishnan, *the negative absorption of radiation*, *Nature*, 1928, vol. 122, n°3062, p. 12-13
3. G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam, *Eine neue erscheinung bei der Lichtzetterheung in kristallen*, *Naturwissenschaften*, 1928, vol. 16, n°28, p. 557-558
4. G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam, *Über die lichtzetterheung in kristallen*, *Z. Phys.*, 1928, n°50, p. 769-780.
5. I.L. Fabelinskii, *Seventy years of combination (Raman) scattering*, *Physics - Uspekhi*, 1998, vol 41, n°12, p. 1229-1247.
6. P.R. Carey, *Raman spectroscopy*, in : MEYERS, R.A. ed., *Encyclopedia of Physical Science and technology*, San Diego : Academic press, 1992, vol. 14, p. 287-304.
7. H. Parker Jr, D.W. Feldman, M. Ashkin, *Raman scattering by silicon and germanium*, *Phys. Rev.*, 1967, vol. 155, n°3, p. 712-714.
8. M. Cardona, *Raman spectroscopy applied to the characterization of semiconductors and semiconductors*, in : GRIFFITHS, J.E., ADAR F. eds., *Raman and luminescence spectroscopy in technology*, San Diego : Conference SPIE, August 1987, Bellingham SPIE, 1987, vol. 822, p. 2-15
9. F.H. Pollak, *Characterization of semiconductors by Raman spectroscopy*, in : GRASELLI, J.G., BULKIN, J. eds., *Analytical Raman spectroscopy*, New York : John Wiley & Sons, 1991, p. 137-221 (Chemical analysis, vol. 114)
10. P. Milani, C.E. Bottani, *Vibrational spectroscopy of mesoscopic structures* in : NALWA H.S., *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology*, San Diego, Academic Press, 2000, vol. 4, p. 213-269
11. I. De Wolf, *Semiconductors*, in : PELLETIER M.J., *Analytical applications of Raman spectroscopy*, Oxon : Blackwell Science, 1999, p. 435-472.
12. S. Adachi, *GaAs, AlAs, Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As : material parameters for use in research and device applications*, *J. Appl. Phys.*, 1985, vol. 58, n°3, p. R1-R29.
13. M.I. Alonso, K. Winer, *Raman spectra of c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys*, *The Am. Phys. Soc.*, 1989, vol. 39, p. 10056-10062.
14. J. Geurts, *Analysis of band bending at III-V semiconductor interfaces by Raman spectroscopy*, *Surf. Sci. Rep.*, 1993, vol. 18, p. 1-89.
15. I. De Wolf, *Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits*, *Semicond. Sci. Technol.*, 1996, vol. 11, p. 139-154.
16. I.H. Campbell, P.M. Fauchet, *The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors*, *Solid State Commun.*, 1986, vol. 58, n°10, p. 739-741.
17. P.M. Fauchet, in Lockwood, D.J., Young, JF.J.. eds., *Raman scattering in semiconductor structures and superlattices*, New York: Plenum Press, 1991 p.229-244.
18. S. Metha, D.T. Hodul, C.J. Russo, *Nuclear Instruments and methods in physics research*, B21, Amsterdam, North Holland: 1987, p. 629-632.
19. F. Roozeboom, *Mater. Res.*, Vil. 224, p. 9-16.
20. article sur l'adsorption et désorption de gaz.



Chapitre 4:

1. Si-Sn (silicon-tin) in binary alloy phase diagrams. Thaddeus B. Massalski (Eds), Metal Parle (Ohio): American Society for Metal, 1987, p.2049-2050
2. A. Barnett, M. Mauk, J. Zopler et al. Proceeding of the 17 th IEEE photovoltaic Spacialist Conference, Floride (USA), May 1984, p.747-754.
3. J. Zopler, A Barnett, J. Appl. Phys, 1986, vol.66, n°1, p-210-214.
4. R. Bergmann, J. Kurianski, Materials Letters, 1993, vol 17, p-137-140.
5. T.H.Wang, T.F.Cisek, proceeding of the first WCPEC, Hawaii (USA), December 1994, p. 1250-1253.
6. J.R. Davis, A.Rohatgi, R.H.Hopkins, proceeding od IEEE transactions on Electron Devices, 1980, vol ED-27, n°4, p.677-687.
7. B.J. Baliga, J.Electochem.Soc., 1980, vol.127, n°5, p1168-172.
8. W.H. Appel, liquid phase epitaxy of silicon; growth kinetics and properties of the layers, theses doctorat, Max Planck institut fur feskoperforschung, Stuttgart, 1985, p177.
9. K.J.Weber, A.W.Blakers, M.J. Stocks, proceeding of the first WCPEC, Hawaii (USA), December 1994, p. 1391-1393.
10. Z.Shi, W.Zheng, proceeding of the first WCPEC, Hawaii (USA), December 1994, p. 1339-1342.
11. M.Konuma, E.Czech, I.Silier, proceeding of the 12th EPVSE Conference, Avril 1994, Amsterdam, p.1044-1047.
12. B.J.Baglia, J.Electrochem.Soc., 1997, vol. 124, n°10, p.1627-1630.
13. J.B.Mc.Neely, R.B.Hall, A.M.Barneet, Journal Crystal Growth, 1984, vol.70, n°. 1-2, p.420-426.
14. Z.Shi, T.Young, M.Green, Material letters, 1991, vol.12, p339-343.
15. R.Linnebach, E.Bauser, Journal of Crystl growth,1982,vo57, p.143-47.
16. B. Girault,F.Chevrier, A.Joullie;Journal of Crystl growth,1977,vol.37, p-169-177.
17. T.F.Ciszek, T.H. Wang, R.W. Burrows Proceeding of the 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux, (Switzerland), October 1992, p.423-426.
18. T.H. Wang, T.F.Ciszek, proceeding of the first WCPEC, Hawaii (USA), December 1994, p. 1250-1253.
19. F.A. Trumbore, The Bell System Technical Journal, 1960, vol 39, p.205-233.
20. H.J.Kim, J.Electrochem, 1972, vol 119, n°10, p.1394-1398.
21. B.F.Wagner, C.Schetter, O.V.Sulime, Proceeding of the IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Louisville (USA), May 1993, p.356-359
22. Z.Shi, G.F.Zheng, W.Zhang, Proceeding of the 12th EPVSE Conference, Amsterdam, 1994, p. 1835-1838.
23. J.H. Werner, S. Kolodinski, U. Rau, Applied Physics Letters, 1993, vol. 62, n023, p.2998-3000.
24. A.W.Blakers, J.H.Werner, E.Bauser, Applies Physics Letters, 1992, vol.60, p.2752-2754.
25. Z.Shi, T.L.Young, M.A.Green, proceeding of the first WCPEC, Hawaii (USA), December 1994, p.1579-1582.
26. R. Bergmann, J.Kuhnle, J.H..Werner, proceeding of the first WCPEC, Hawaii (USA), December 1994, p. 13981-1401.
27. A.M. Bernett, Proceeding in Photovoltaics: research and Application. M.A.Green et al. Neww York, 1997, vol.n°5, p.317-323.

28. Y.Bai, D.H. Ford, J.A. Rand, the 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Anaheim (USA), October 1997, p.35-38.
29. J.A.M. Van Roosmalen, C.J.J. Tool, R.C. Huiberts, The 25 th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Washington, Mai 1996, p.657-660.
30. C.J.J. Tool, J.A.M. Van Roosmalen, S.E.A. Schiermeier, Proceeding of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona (Spains), June 1997, p.1014-1017.
31. K.J. Weber, "Liquid Phase Epitaxy of Silicon for Thin Film Silicon Solar Cells", thèse de doctorat, Australian, University, Canberra, Janvier 1997, p.113.
32. A. Joullie, "Cristallisation en solution et cinétiques de croissance du Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb" thèse de doctorat, université des sciences et techniques du Languedoc, Juillet 75, p279.
33. J.J. Hsieh, Journal of crystal growth, 1974, vol 27, p49-61.
34. N. Rauf, "realisation par épitaxie en phase liquide de couches de silicium sur substrats économique pour applications photovoltaïque", thèse de doctorat, INSA de Lyon, Octobre 1998.
35. M.E.B. Semmache, "étude de dépôt et des propriétés physiques de couches minces de silicium polycristallin obtenu par RT-LPCVD", thèse de doctorat, INSA de Lyon, Septembre 1994.



Chapitre 5:

1. K. Rerbal, A. Ould-Abbas, N-E. Chabane-Sari, Contribution à l'étude du silicium poreux, in Troisième Congrès National de la Physique et de ses Applications, Université d'Oran Es-Sénia, 10-12 Octobre 1998.
2. R.L. Smith, D.C. Scott, *An integrated sensor for electrochemical measurements*, IEEE Trans. Biomed. Eng., 1986, vol. BME-33, vol. 64, p. 59-64.
3. M.J. Schöning, A. Kurowxki, M.Thust, P. Kordos, J.W. Schultze, H.Luth, Capacitive microsensors for biomedical sensing based on porous silicon technology, *Sensors and actuators B*, 2000, vol.64, p. 59-64
4. Z.M. Rittersma, *Microsensor applications of porous silicon*, [On-line], 1999, available from internet : <URL : <http://www.imsas.unibremen.de/projects/posi.html>>, consulted on june 2001.
5. P. Roussel "Microcapteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine", thèse de doctorat, INSA de Lyon, Novembre 1999.
6. M.A. Green, High Efficiency Solar Cells, *Trans Tech Publ.* 1987 (Switzerland-Germahy-UK-USA), ISBN 0-87849-537-1.
7. D. Sarti, Q.N. Lê, S. Bastide, G. Goar, D. Ferry, *Proc. 13<sup>th</sup> EPSEC, Nice, France, H.S. Stephens and Ass. Publishers, Bedford, U.K.* (1995) 25.
8. L Bergmann, C. Schäfer eds., *Optik* (Walter de Gruyter, 1987).
9. H. Bender, J. Szlufcik, H. Nussbaumer, G. Palmers, O. Evrard, J. Nijs, R. Mertens, E. Bucher, G. Willeck e, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2941.
10. A. Lagoubi, *Thèse de Doctorat*, Univ. Paris XI, Centre Orsay, 1993.
11. E.A. Ponomarev, S. Bastide, Q.N. Lê, D. Sarti, C. Lévy-Clément, *Proc. 14<sup>th</sup> EPSEC, Barcelona, Spain, H.S Stephens ans Ass. Publishers, Bedford, U.K.* (1997) 732.
12. E.A. Ponomarev, C. Lévy-Clément, In pits and pores: Formation, properties and significance for advanced luminescent materials, P. Schmyki et al. Eds., PV 97-7, pp. 319-328, *Electrochem. Soc. Proc.* Pennington, NJ (1997).
13. M. Martins, R. Videira, R. Gamboa, J. Maria Alves, J.M. Sera, A.M. Vallera *Proc. 14<sup>th</sup> EPSEC, Barcelona, Spain, H.S. Stephens and Ass. Publishers, Bedford, U.K.* (1997) 732.
14. B.L. Sopori, R.A. Pryor, *Solar Cells* 8 (1983) 249.
15. S. Bastide, *Thèse de Doctorat*, Univ. Paris VI, 1995.
16. J. Zopler, S. Narayanan, S. Wenham, M. Green, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2363.
17. J. Gee, R. Gordan, H. Liang, *Proc, 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, Washington, DC, USA, 13 – 17 May 1996.
18. C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C* 17 (1984) 6535.
19. A. Prasad, S. Balakrishnan, S.K. Jain, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 596.
20. V.Lévy Clément, A. Lagoubi, M. Neumann-Spallart, M. Rodot, R. Tenne, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) L69.
21. Y.S. Tsuo, Y. Xiao, M.J. Heben, X. Wu, F.J. Pern, S.K. Deb, *Proc, 23 rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, Louisville, Kentucky, May 1993, 287.
22. Y.S. Tsuo, M.J. Heben, X. Wu, Y. Xiao, C.A. Moore, P. Verlinden, S.K. Deb, *Proc. MRS Symp.* 238 (1993) 405.



23. S. Bastide, M. Cuniot, P. Williams, Q.N. Le, D. Sarti, C. Lévy-Clément, *Proc. 12<sup>th</sup> European photovoltaic and Solar Energy Conf. (EPSEC), Amsterdam, Netherlands, H.S., Stephen and Associates Publisehers, Bedford U.K., (1994)* 780.
24. L. Schirone, G. Sotgiu, M. Montecchi, A. Parisini, *Proc. 14<sup>th</sup> EPSEC, Barcelona, Spain, H.S. stephans and Ass. Publishers, Bedford, U.K. (1997)* 1479.
25. R.R. Bilyalov, H. Lautenschlager, C. Schetter, F. Schomann, U. Schubert, R. Schindler, *Proc. 14<sup>th</sup> EPSEC, Barcelona, Spain, H.S. Stephens and Ass. Publishers, Bedford, U.K. (1997)* 788.
26. A. Ould-Abbas, K. Rerbal , N-E. Chabane-Sari, « Effets d'un traitement d'oxydation sur les propriétés optiques et électriques de jonctions Si p/n+ à émetteur partiellement poreux. Applications aux cellules photovoltaïques ». . JNVER'99; 23-24/11/99, Tlemcen-algerie.
27. A. Ould-Abbas, K. Rerbal , N-E. Chabane-Sari, « Caractérisation de couches d'oxydes obtenus par traitements thermique et chimique ». VIIème Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux 20-21 septembre2000 - Kénitra, MAROC



Chapitre 6

- [1] N. Rauf, H. El Omari and A. Laugier, 9<sup>th</sup> CIMTEC-Conference on Modern Materials and Technologies, Florence, Italy (1998).
- [2] S. E. A. Schiermeier, C. J. J. Tool, J. A. M. Van Roosmalen, L. J. Laas, A. Von Keitz, W. C. Sinke, 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna-Austria (1998), 1673-1676.
- [3] L. T. Canhan, Appl. Phys. Lett., Vol. 57, (1990), 1046-.
- [4] Ph. Roussel, V. Lysenko, B. Remaki, G. Delhomme, A. Dittmard, D. Barbier, Sensors and Actuators, Vol. 74, (1999), 100-103.
- [5] Luca Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo, G. Amato, E. Comini, A. M. Rossi, G. Faglia, G. Lérondel, G. Sberveglieri, Materials Science and Engineering B69-70, (2000), 210-214.
- [6] K. Imai, Solid State Electron., Vol. 24, (1981), 159-.
- [7] T. Yonehara, K. Sakaguehi and N. Sato, Appl. Phys. Lett., Vol. 64 (1994), 2018-.
- [8] R. Bilyalov, L. Stalamans, G. Beaucarne, R. Loo, M. Caymax, J. Poortmans, J. Nijs, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 65, (2001), 477-485.
- [9] Shoji Nishida, Katsumi Nakagawa, Masaaki Iwane, Yukiko Iwasaki, Noritaka Ukiyo, Masaki Mizutani and Tatsumi Shoji, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 65, (2001), 525-532.
- [10] S. Berger, S. Quoizola, A. Fave, A. Ouldabbes, A. Kaminski, S. Perichon, N-E. Chabane-Sari, D. Barbier and A. Laugier, 6<sup>th</sup> Polish Conference on Crystal Growth - Special Issue of Crystal Research nad Technology, 20-23 May 2001, Poznam-Pologne.
- [11] T. Onagami and M. Seki, J. Electrochem. Soc., Vol 125, (1978), 1339-.
- [12] Hiroshi Tayanaka, Karushi Yamauchi, Takeshi Matusushita, 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna-Austria (1998), 1272-1277.
- [13] Andreas Plössl and Gertrud Kräuter, Materials Science and Engineering, R: Reports, Volume 25, Issues 1-2, 10 March 1999, Pages 1-88.
- [14] W. Li. Liu, X. Z. Duo, L. W. Wang, M. Zhang, Q. W. Shen, C. L. Lin, K. C. Paul, Chin. Phys. Lett., Vol. 18, N° 5, (2001), 662-664.
- [15] S. Strehlke, S. Bastide, J. Guillet and C. Lévy-Clément, Materials Science and Engineering B, Volumes 69-70, (2000), 81-86.
- [16] A. Ouldabbes S. Quoizola S. Berger, A. Kaminski, A. Fave, A. Laugier, D.. Barbier N-E Chabane -Sari, 2<sup>ème</sup> congrès euro. Méditerranéen. De la matière condensée, 04-05-06 juin 2001, tlemcen, Algérie
- [17] spectroscopie Raman
- [18] R. Herino, A. Perio, K. Barla and G. Bomchil, Materials Letters, Vol. 2, N° 6A&B, (1984), 519-523.
- [19] A. J. Lecloux, Catalysis Science and Technology J. R. Anderson – M. Boudart, Eds Springer-Verlag, Vol. 1981, Chapitre 4.
- [20] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, and C. Bertrand, J. Electrochem. Soc., Vol 134, N° 8, (1987), 1994-2000.
- [21] S. Berger, A. Kaminski, A. Fave, A. Ouldabbes\*, A. Laugier, « Growth of silicon thin film on double porous silicon layer by LPE”, **PV in Europe : form PV technology to energy solutions conference**, octobre 2002, Rome (Italie).
- [22] H. Tayanaka, K. Yamauchi, T. Matsushita, 2<sup>nd</sup> world conference end exhibition on photovoltaic solar energy conversion 6-10 july 1998, Vienna Austria .
- [23] J. Zettner, H.V. Campe, M. Thoenissen, R. Auer, J. Ackermann, Th. Hierl, R. Brendl, M.

- Schulz, Porus silicon reflector for thin solar cells.
- [24] V. Lehmann, 'Untersuchung der Siliziumoberfläche mit elektrochemischen Methoden', Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, (1988).
- [25] J. Zettner, Th. Hierl, M. Schulz, German Patent N° 197 43 692.7, (1997).

