



HAL
open science

Impression de silicium par procédé jet d'encre : des nanoparticules aux couches minces fonctionnelles pour applications photovoltaïques

Etienne Drahi

► To cite this version:

Etienne Drahi. Impression de silicium par procédé jet d'encre : des nanoparticules aux couches minces fonctionnelles pour applications photovoltaïques. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. NNT : 2013EMSE0685 . tel-00849862

HAL Id: tel-00849862

<https://theses.hal.science/tel-00849862v1>

Submitted on 1 Aug 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2013 EMSE 0685

THÈSE

présentée par

Etienne DRAHI

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Microélectronique

IMPRESSION DE SILICIUM PAR PROCÉDÉ JET D'ENCRE : DES NANOPARTICULES AUX COUCHES MINCES FONCTIONNELLES POUR APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES

soutenue à Gardanne, le 21 mars 2013

Membres du jury

Président :

Rapporteurs :	Jean-Paul GARANDET	Directeur de Recherche, CEA-INES, Le Bourget-du-Lac
	Michel RIBES	Professeur, Université de Montpellier II, Montpellier
Examineurs :	Christophe DETAVERNIER	Professeur, Ghent University, Ghent (Belgique)
	Yann LECONTE	Chercheur, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette
Directeur de thèse :	Patrick BENABEN	Professeur, ENSM-SE, Gardanne
Co-encadrant :	Sylvain BLAYAC	Maître Assistant, ENSM-SE, Gardanne
Invités :	Sébastien SAUNIER	Chargé de recherche, ENSM-SE, Saint-Étienne
	Gilles DENNLER	Chef du Département Énergie et Environnement, IMRA Europe (AISIN SEIKI/TOYOTA Group), Sophia-Antipolis

Spécialités doctorales :
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :
 K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 F. Gruy, Maître de recherche
 B. Guy, Directeur de recherche
 D. Graillot, Directeur de recherche
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 J.C. Pinoli, Professeur
 A. Dolgui, Professeur
 S. Dauzere Peres, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Informatique	CIS

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV Andrey	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

*A Clément,
A François*

« L'âge de pierre ne s'est pas terminé faute de pierres, mais parce que des techniques concurrentes, plus performantes et mieux adaptées aux besoins de nos lointains ancêtres, sont arrivées à maturité. Il en va de même pour les énergies fossiles. »

Manifeste négaWatt

Avant-propos et remerciements

Après avoir commencé ce travail et cette tranche de vie il y a environ 3 ans et demi, il convient maintenant de clore ce chapitre du livre. Alors que ces mots sont les derniers à être écrits, ils sont souvent les premiers à être lus et sont donc porteurs d'un sens tout particulier. Il convient de les soigner tout spécialement et le doute de retranscrire fidèlement les émotions apparaît alors.

Au moment de coucher les derniers mots de ce qui restera une belle aventure de par ses protagonistes, certaines paroles de Cyrano de Bergerac d'Edmond Rostand me viennent à l'esprit. Tâchons de soigner la sortie sans se laisser aller à la mélancolie comme Roxane et Cyrano le disent si bien dans la pièce éponyme lors de cet échange final:



CYRANO :

Les feuilles !

ROXANE, levant la tête, et regardant au loin, dans les allées :

Elles sont d'un blond vénitien.

Regardez-les tomber.

CYRANO :

Comme elles tombent bien !

Dans ce trajet si court de la branche à la terre,

Comme elles savent mettre une beauté dernière,

Et malgré leur terreur de pourrir sur le sol,

Veulent que cette chute ait la grâce d'un vol !



Cyrano de Bergerac – Edmond Rostand (1897)

Tout d'abord je tiens à remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail de thèse et lors de la soutenance.

Commençons tout d'abord par le Pr. Christophe Detavernier que je tiens à remercier pour avoir accepté de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse, il a été parfait dans le rôle de maître de séance, mais aussi de nous avoir permis de travailler en collaboration avec lui durant une longue période. Sans son accord et les moyens qu'il a mis à disposition les résultats de diffraction par rayons X in situ n'auraient pu être obtenus. Merci donc à lui et à son doctorant Boris Capon qui a réalisé les expériences.

Je tiens ensuite à remercier les rapporteurs de ce travail de thèse : le Pr. Michel Ribes et le Dr. Jean-Paul Garandet. Ils ont eu la fastidieuse tâche de dépouiller ce long manuscrit (désolé de ne pas avoir pu faire plus court) et de commenter ce travail ainsi que d'en relever les erreurs et surtout de soulever des discussions. Je tiens particulièrement à remercier Jean-Paul

Garandet pour le temps et la minutie qu'il a pris afin de commenter chaque résultat et ainsi rendre plus complet ce manuscrit.

Maintenant vient le tour du Dr. Yann Leconte. Notre rencontre fortuite à la conférence EMRS en 2011 a pu jeter les bases d'une première collaboration. Merci de nous avoir fourni aussi gentiment des nanoparticules de silicium de grande qualité. J'espère que ce travail de thèse sera été l'occasion de jeter les bases de collaborations futures.

Merci au Dr. Gilles Dennler d'avoir accepté d'évaluer ce manuscrit et pour les remarques précieuses d'un chercheur dans l'industrie autour de ce travail.

Finalement je tiens à donner au Dr. Sébastien Saunier toutes mes preuves d'amitié et le remercier fortement pour m'avoir accepté si souvent et pour de si longues périodes à Saint Etienne sur sa plate-forme pour les expériences de recuit microondes mais aussi pour les longues discussions autour du résultat des expériences. Tu as toujours été d'une aide précieuse concernant l'analyse des résultats de frittage et la compréhension de ces phénomènes avec en plus une grande disponibilité.

Ce jury ne serait pas au complet sans le Pr. Patrick Benaben et le Dr. Sylvain Blayac, mes encadrants. Vous m'avez tous les deux accompagné dans cette aventure durant ce long travail. MERCI. J'ai toujours apprécié la liberté et la confiance que vous m'avez apportées. Cette aventure a commencé grâce à vous.

Patrick, je pensais que tu serais à la retraite lorsque je finirais la thèse, a-t-elle fonctionné comme une cure de jouvence ? Je tiens vraiment à te remercier pour tous les mots d'encouragements que tu as eus à mon égard les nombreuses fois où j'ai douté de mon travail. Je n'oublierai bien sûr jamais les nombreuses discussions sur le silicium amorphe qui, je crois, ont rythmé près des trois quarts de nos réunions. Merci aussi pour ton aide précieuse pour les discussions des résultats et la sagesse dont tu as dû faire preuve pour nous canaliser Sylvain et moi lorsque nous nous emportions. Finalement, tu as réussi à avoir le dernier mot assez souvent alors que ce n'était vraiment pas gagné avec nos caractères.

Sylvain bien entendu... Merci pour ton enthousiasme et ta disponibilité. J'ai énormément apprécié travailler avec toi. En plus de ta rigueur scientifique que tu associes à une créativité sans faille (je n'ai pas réussi à suivre toutes les idées que tu as pu avoir, désolé), tu es d'une rare qualité humaine que j'ai pu apprécier lors de nos voyages en kangoo à travers le sud de la France, à Saint Etienne pour la visite des labos des têtes coupées avec Anne-Marie ou lors des déplacements un peu plus lointains. Merci encore pour tout, les nombreuses sessions d'étude des résultats, de correction du manuscrit ou bien encore les bières au Tibbar. J'espère qu'il y en aura bien d'autres et que j'aurai l'occasion de travailler encore avec toi à d'autres reprises. Bien-sûr car tous ceux qui te connaissent l'attendent, je me dois bien de sélectionner un jeu de mot de ta confection. Dans l'énorme bibliothèque à ma disposition je choisis celui-là car il est le plus représentatif et puis tu aimes tellement le faire :

« Pourquoi faut-il toujours ouvrir une boîte de calissons ?

- Pour vérifier qu'ils y sont ! »

Je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au sein du Centre Microélectronique de Provence – Georges Charpak ou plus généralement à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne durant ces trois années. De l'administration aux équipes de recherche en passant par l'infra, l'info et la plate-forme MicroPacks. Je m'excuse d'avance pour les oublis.

Tout d'abord merci aux nombreuses personnes de l'équipe PS2 pour leur accueil quand je suis arrivé. J'ai vu évoluer cette équipe pendant mon passage et j'ai pu y connaître des personnes formidables. Notamment au cours des pauses café presque légendaires qui ont maintes fois changé de lieu mais permettent toujours d'être un lieu de vie et d'échange.

Merci tout d'abord à « l'équipe de doctorants » : Pierre-Yves (ses gros bras et thés odorants), Bassem (initiateur du jeu des ballons et de ses règles), Romain, Brice et Renaud (merci pour tous les conseils et encouragements pour la thèse) pour leur accueil quand je suis arrivé. Par la suite ils sont tous partis (enfin presque) et de nouveaux sont arrivés : Dion, Amina (j'espère que tu t'épanouies à Grenoble !), Ruoteng, Clément, Olivier (vas-tu lire ces remerciements de thèse ?), Malika ou Rubaiyet. Chacun a apporté son caractère, son tempérament mais toujours sa bonne humeur et a fait de ce bureau D204 un endroit agréable où parfois les gens viennent faire la pause (parfois un peu trop longues ou bruyantes) ou se renseigner sur certaines rumeurs. Ce bureau a aussi vu passer des non-doctorants, souvent des stagiaires : Arthur, Sinh et ses appareils photos ou autres hélicoptères téléguidés (bon le prochain c'est toi maintenant), Aline, Maxime, Daniel (pour une très courte durée) ou Ali. Merci à vous tous.

Merci encore aux autres « jeunes » du département, les ingénieurs de recherche et assistant ingénieur. Sans vous le département ne tournerait pas aussi bien. Bien-sûr je pense à Jessica, François et Abdel (oui j'irai en Algérie mais je ne sais pas encore quand. Je te préviendrai) qui sont restés si longtemps au CMP, mais aussi à : Alexandre, Thomas (le poète des terrains de foot), Jérôme B., Aurélie, Aline, Sinh, Henda, Mathieu M. (à quand un prochain Marsatak ?), Mathieu R., Mathieu L., Oussama, Rémy, Daniel Z. (merci encore pour ta formation sur le four microondes à Saint Etienne et toutes les discussions autour. Tu as mis au point un super outil), Eloïse, Véronique O., Man. Les stagiaires : Diana, Yan Yan, Simon, Mylène... Et tous ceux que j'ai oubliés...

Merci aussi aux permanents : Mohamed, Karim, Cyril, Jean-Michel, Xavier, Vincent. Vous avez toujours été disponibles que ce soit pour des réponses à certaines interrogations scientifiques mais aussi pour la préparation de TP ou de cours. Mohamed, merci pour ta disponibilité et le temps que tu prends à expliquer les choses. Malgré un emploi du temps démentiel tu trouves toujours du temps pour nous aider sur l'interprétation d'un résultat. A ce trait de caractère il faut bien sûr ajouter des qualités humaines hors du commun. Merci

Mohamed, je n'oublie pas que je te dois depuis longtemps une pizza/glace sur Aix. J'espère qu'au moment où tu liras ces remerciements j'aurai rattrapé ma faute. Karim, merci pour l'aide que tu as pu m'apporter sur l'analyse de mesures DRX. Mais ce que je n'oublierai surtout pas c'est ton implication humaine dans les rapports avec les doctorants ou les ingénieurs de recherche. Cyril, merci pour ton aide et support sur les nombreux équipements de jet d'encre ou de dépôt de couche mince. Plus d'une fois nous t'appelons en urgence.

Bien-sûr je souhaite remercier les différents stagiaires que j'ai pu encadrer pour leur travail et leur bonne volonté. J'espère ne pas avoir été trop pesant pour eux et les avoir guidés sans oppression. Merci donc à Yida, Pierrick et Anshul pour le travail qu'ils ont accompli et qui prend part à ce travail de thèse.

Durant mon passage, j'ai vu apparaître une nouvelle équipe salle blanche. Merci à Gaëlle (notre ressource en boîtes), Sylvain (toujours prêt à réparer dans la seconde), Thierry (ta bonne humeur est légendaire) et Jacques (notre capitaine caverne) pour mettre à disposition ce super outil tous les jours. Notre salle blanche n'a rien à envier à celle de laboratoires haut de gamme. Cela est permis grâce à votre énorme travail quotidien. Un petit mot pour Jacques : j'espère que tu t'épanouis dans ta retraite à bricoler dans ta caverne. J'attends de la visiter au printemps avec le beau temps.

Au sein du CMP, j'ai eu la chance de ne pas seulement rencontrer les personnes travaillant au sein de mon département de recherche et la richesse même du CMP au niveau des thèmes de recherche m'a fait découvrir d'autres mondes et surtout des personnes très intéressantes qui m'ont apporté grandement.

Pour SFL : Sylvain (merci pour l'hymne de la soutenance), Diego (merci pour les nombreux trajets après le foot du jeudi), Elisabeth (nombreuses furent les discussions dans le train du matin), Lobna, Gloria (gracias parce por los momentos en cuales hablamos castellano, se extraña), Agnès (tes vêtements colorés éclairent les couloirs du CMP et puis c'est plutôt pratique en conférence pour te repérer), Florian (finalement quelqu'un d'autre qui fait du PV au CMP), Federico (ahora tengo un compañero para matear, esto tambien se extrañaba), Stéphane (bonne chance à la tête du CMP), Dominique (de facto bonne chance à la tête de SFL), Claude (merci pour la bonne humeur quotidienne), Nabil (change tes crampons avant de revenir au foot), Abdul, Olivier, Jean-Loup, Pamela.

Pour BEL et les start-up liées : Dion, Georges & Roisin (thank for all the assistance and availability), Eleni, Esmá, Leslie (thanks for all the advices), Michele (thank for all the information on the fellowships), Xenofon (Javel you're playing football too well), Adel, Scherrine (source de gossip de BEL), Manue (merci pour la bonne humeur perpétuelle), Cassandre, Marc R., Marc F., Eva, Pierre, Thomas, Jonathan, Sébastien.

Pour SAS : Jean-Baptiste (merci beaucoup pour les conseils tout au long de la thèse mais surtout lors de la rédaction), Guillaume (compagnon d'escalade, merci pour les navettes en voiture et m'assurer au pied des voies), Amine (finalement j'espère ne pas avoir été trop en

retard), Jacques F., Jérôme Q., Jean-Max (footballeur toujours motivé et avec le sourire), Assia, Driss (pour ta bonne humeur lors des repas du midi et tes tupperwares toujours pleins : « tu t'es fait plaisir »), Amir (pour ta gentillesse et bien entendu l'enregistrement de la soutenance. J'espère que tu vas trouver très vite un poste de maître de conférence en France), Anne-Lise (je suis sûr que tu vas faire une super maman), Laurent (une deuxième personne connue pour ses vêtements, mais pas pour la même raison).

Mais cette mécanique du CMP ne tournerait pas sans certains autres services.

Merci à l'accueil (Tess, Nathalie, Alexa...) et aux gardiens (Mohamed bien-sûr).

Merci donc à l'infra : Serge, Greg, Anne-Marie et Richard (souvent la première rencontre du matin au CMP) pour les locaux magnifiques que nous avons à disposition.

Merci au service info : Flo (notre punk rangé à la déco de bureau excentrique et toujours de bon conseil pour les visites marseillaises ou stéphanoises underground. Par contre niveau cuisine, fais-moi plaisir de t'y mettre un peu plus. Tes pâtes chinoises, il faut vraiment arrêter et puis apprend à faire le café !), Gracien (toujours disponible pour rendre un service, merci d'avoir sauvé mon PC de nombreuses fois. Sans aucun doute, la voix du service info), Stéphane (le plus discret, mais toujours disponible pour dépanner en vitesse ! Comment pouvons-nous vivre sans internet 5 min de nos jours), Manon (le sourire du service info. Merci encore pour l'aide pour l'installation du pot de thèse et la plaque de cookies. Bon maintenant il va falloir se mettre sérieusement à l'activité Volley. Peut-être une autre fois à un autre concert de BatPointG ?) et bien-sûr Jonathan (on se suit depuis le premier jour et on devrait presque partir ensemble mec. Toi aussi arrête tes plats Picard, ce n'est pas possible fais un peu la cuisine ou alors mets-toi aux Ramen avec des narutos !!!).

Merci à la DF : Georges (merci pour toutes les tâches invisibles qui nous rendent la vie bien plus facile), Bernard (tu es seulement la troisième personne de mon entourage avec qui j'ai un salut spécifique, j'espère que tu te rends de ce que cela signifie ? Sinon j'attends toujours de voir ton groupe en live), Bénédicte (merci encore d'avoir tout fait pour libérer l'amphi le jour de la soutenance), Carine (en espérant que le cycle ISFEN continue pour que tu puisses continuer d'enlever les documents aux étudiants au dernier moment avant les tests), François J. (bon je sais tu n'es pas DF mais bon faire une section spéciale pour Fayol, quand même ! Merci pour toutes les discussions agréables et utiles sur la sociologie).

Merci à la direction et à l'administration : tout d'abord au Pr. Philippe Collot de m'avoir accueilli au sein de ce centre flambant neuf et pour les conseils que tu as pu me donner, notamment pour l'après thèse, Philippe L. (merci encore pour ton rôle de relais entre la direction et les doctorants ainsi que ta disponibilité. Je n'oublie pas non plus ce retour de Saint Etienne qui m'a fait redouter un peu le retour des rapporteurs), Daniel O. (pour m'avoir permis d'aller visiter la ferme solaire des Mées – le panorama est magnifique – mais aussi pour les différentes discussions sur le PV), Véronique V. (pour être un peu notre maman et toute l'aide que tu peux nous apporter pour les démarches administratives et souvent pour

des choses qui vont au-delà de ton rôle), Christelle W. et Christophe (pour votre travail avec notre gestion parfois anarchique des comptes des projets), Sabine (où en est-on de ce concours ? Et la thèse de Goldstein, ils attendent qu'il la refasse à Berkeley ? Merci pour toutes les commandes d'articles et les formations sur le vocabulaire marseillais), Michel F., bien-sûr je ne peux oublier Barbara et Michelle (premièrement pour toute l'aide que vous nous apportez tous les jours afin de nous faciliter la vie, mais aussi pour les sourires que vous arborez constamment. Barbara c'est bien que tu sois enfin sortie de Gardanne et que tu connaisses la « grande ville » de ton cœur. A quand un abonnement au Vélodrome ? Michelle merci encore pour toute l'aide pour la préparation de la soutenance de thèse et du pot, ainsi bien-sûr que les différentes missions. Les filles, applaudissez-vous, vous êtes supers).

Je n'oublie pas non plus les membres du CMP par « asile politique » : Béatrice (toujours de bonne humeur et prête à donner des conseils. Avec en plus des tupperware qui font toujours envie), Thierry M. et Fred D. (désolé mais vous êtes tellement inséparables que je me demande pourquoi vous n'avez pas une seule combi pour deux ? Fred, je me souviendrai toujours de ton canular téléphonique pour Alain), Michel T., Michel M. (merci pour toutes ces discussions sur le tango en salle blanche et ta bonne humeur. A quand une milonga ensemble ?), Alain, Fred V. et Hélène.

Durant cette thèse j'ai aussi pu me rendre un grand nombre de fois à la « Maison Mère » pour des semaines entières d'expériences. J'ai eu l'occasion de faire fonctionner cette collaboration entre Saint Etienne et Gardanne grâce à l'aide de nombreuses personnes. Je tiens à remercier tout particulièrement le Pr. Philippe Grosseau pour m'avoir accueilli au sein de son département et mis à disposition des moyens techniques et humains. Merci pour l'accueil lors de cet été 2010 : Mélanie P. Thimotée, Laëtitia V., Laëtitia P., mais surtout Marie-Claude qui a supporté mes chants pendant les expériences et a eu la patience de m'expliquer le fonctionnement du granulomètre laser et aussi d'essayer de débloquer avec moi l'accusto. Je te dois une fière chandelle, d'autant plus que tu t'es ensuite beaucoup occupée de notre stagiaire commun CMP/SPIN.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe des fritteurs de SMS : Sébastien, Dominique, Christophe, Benjamin, Fei, Baroudi, Bernard, Nathalie, Jean-Yves, François, Julien, Ouatinou... Vous avez rendu mes venues sur Saint Etienne bien plus agréables et m'avez aidé à de nombreuses reprises avec ce four microondes (beau legs de Daniel).

Je voudrais aussi remercier le Pr. Andras Borbély ainsi que son équipe : Maude et Huguette pour les mesures de contrainte par DRX et surtout leur patience pour l'obtention de résultats avec des échantillons vraiment compliqués à mesurer.

Je me dois aussi de remercier les membres du projet Inxilicium pour leur aide et sans qui cette thèse n'aurait pu avoir lieu. Je tiens tout particulièrement à citer les membres de

l'IRDEP : Gilles Renou, Marie Jubault et Laurent Lombez, pour les nombreux échanges et discussions très enrichissantes que j'ai eus avec eux. Merci à vous, vous avez permis de donner une dimension plus humaine à ce projet.

Je voudrais remercier tout particulièrement quelques personnes au sein du CMP, et même de PS2, qui ont eu un rôle important durant mon séjour au CMP (par ordre alphabétique pour qu'il n'y ait pas de jaloux) :

- Brice : merci de m'avoir accepté sur ton îlot maudit et pour l'intégration rapide. Tu as été le voisin de bureau parfait pour moi vu que nous avons une dynamique de travail équivalente (avec pas mal de bavardage). D'ailleurs le partage de bureau continue encore. Et puis comme tu l'attends je te dédicace bien-sûr une petite chanson « Loin des yeux et loin du cœur, De nos villes de nos banlieues, L'Éthiopie meurt peu à peu, peu à peu ».
- François : je me souviens encore de cette première soirée avec vous. Merci, elle m'a permis de m'intégrer rapidement. Merci d'avoir été le compagnon de nombreuses bières et discussions sur Aix les soirs et week-end. Merci pour tous les moments où j'ai pu retrouver un esprit proche de celui auquel j'étais habitué (vous avez dit INSA ?).
- Jess : Miss crousti merci pour les infos, souvent de premier ordre, et puis pour l'aide sur tous les équipements de caracs. Mais merci surtout pour avoir été là tout le temps. Nous aimons bien te chambrer mais depuis que tu n'es plus au CMP, ce n'est pas tout à fait pareil. Reviens vite, tu nous manques !
- Romain : merci pour tous les conseils sur l'impression et le frittage, mais surtout pour les conseils sur la thèse et ta grande disponibilité. En effet, entre les voyages quotidiens en train Aix-Gardanne et les voyages en conférence nous avons parcouru ensemble un grand nombre de kilomètres. Bien-sûr je n'oublierai pas ton implication dans l'intégration et le bien-être des doctorants au sein du CMP, mais surtout dans les cadeaux de départ des gens quitte à ne pas dormir.
- Romaing : toujours discret notre romaing mais sa langue se délie au fur et à mesure que le nombre de personne autour diminue. J'ai découvert une personne très attachante et aussi source de nombreuses croustis lors de nos séances de travail et/ou rédaction en retour de salle blanche après 19h souvent. Bon courage à Nice.
- Titou: bien-sûr notre marseillais à l'accent chantant qui sent bon l'anis et la lavande. Merci pour tout : les sorties bières, foot, le siège bébé de ta sœur... J'ai tout un tas d'anecdotes en tête, notamment le démontage/remontage intensif des lampes du RTA après que ces dernières aient explosé suite à un usage disons extrême. Encore une fois, je suis vraiment désolé pour ta voiture. ☹

Bien-sûr je n'oublie pas non plus les amis d'Aix en Provence qui m'ont permis de vivre mes années de thèse dans une si bonne ambiance. D'abord ça a commencé avec Anne-Gaël et Marion. Merci à vous pour ces bons moments. Et comme on le dit souvent, le thésard appelle le thésard, cela a donc continué avec les thésards Ceregiens : Lise, Nicolas B., Alice, Camille, Jade, Eva (merci d'avoir repris le flambeau quand Julien n'était pas là), Sophie, Lucie, Marianna, Rémi, Nicolas dit prince, Vincent dit taupinou, Romain VDB et Sarah... Merci à vous tous d'avoir rendu ces trois années et demi si bonnes. Il reste encore du temps pour profiter. Je tiens tout de même à souhaiter une bonne fin de thèse à ceux qui n'ont pas encore soutenu.

Evidemment il m'est impossible d'oublier les Ju, merci à vous deux particulièrement. Julien car nous nous suivons depuis la seconde. Finalement nous avons réussi à être dans la même ville ! Ces trois années n'auraient bien entendu pas été les mêmes sans toi ici. Merci de m'avoir intégré au groupe des ceregiens et puis d'avoir été là tout simplement. Où allons-nous maintenant pour la prochaine aventure ? Julie merci à toi tout simplement d'avoir été et d'être encore là. Tu as rendu la fin de thèse bien plus douce et tu as réussi à supporter un vieux thésard en rédaction. Félicitations à toi et encore merci.

Obviamente tengo que agradecer a mis amigos de Argentina. Supongo que nunca leerán estos agradecimientos pero siempre los recuerdo con mucho cariño y durante estos tres años pude volver a ver casi a todos que sea en Argentina, en España o en Francia. Cada vez fue como si nunca hubieramos estado separados. GRACIAS TOTALES a: Pachu, Chiqui, Pablo S., Pablo, Anita, Patty, Juan Pa, Juan Pi, Mafe, Juli, Carina, Elie, Sol, JuanK, Jose Luis, Sofia, Gabi, Paulita, Dario, Melina, Alejo, Guille, Manu, Javier... Y a los porteños: Andrés, Ale, Marina, Pato, Juan, Maria, Marcela...

Bien-sûr, je n'oublie pas les français : Charlotte, Valentin et Benoît. Les retrouvailles sont toujours animées et pleines de joie. A quand les prochaines et surtout où ?

Merci à tous les amis de l'INSA. Ce super groupe continue de vivre et de se réunir malgré les années. J'espère qu'on arrivera à faire cela encore longtemps pour de mythiques soirées et week-ends à Bel-Air, des virées en vélo où que ce soit, des nouvel-ans autour d'un four à pain à faire des pizzas ou juste des week-ends retrouvailles tous ensemble. Merci donc à : Annabelle, Marianne, Aline, William, Elen, Antoine dit Roger, Romain, Mylène, Jonas, Ciccio, Annamaria, Velio, Jordi, Pascaline, Mouche, Kévin, Violaine, Nicolas L. ... A chaque fois que j'ai été avec vous ça a été un grand bonheur et une énorme bouffée d'oxygène. MERCI.

Avant de finir, je souhaiterais remercier ma famille pour tout le support qu'ils ont pu m'apporter durant toutes mes études. Mes parents surtout pour la grande liberté de choix qu'ils m'ont toujours laissée et l'aide sans faille à chaque instant. Vous êtes des parents exemplaires en tous points. Bien-sûr merci à ma sœur et son mari qui m'ont permis de faire

des coupures familles avec mes nièces. J'ai pu y redécouvrir les joies des jeux des sept familles, des mémos... Merci pour tous les bons moments et surtout d'être venus me rendre visite à Aix en Provence. Je sais que le voyage est long, surtout avec deux puces.

Finalement je dédie cette thèse, même si c'est peu, à deux personnes qui me sont chères et qui sont parties bien trop tôt.

Clément, si j'en suis ici c'est en partie grâce à toi pour m'avoir fait réfléchir à ce que je souhaitais réellement faire dans ma vie à un moment de transition où les choses prenaient une tournure complètement différente. Cela me fait penser aux paroles de la chanson « sin palabras » de La Vela Puerca « *Al camino que elegí yo no se quien me llevó: si las vueltas de la vida, o si las vueltas las di yo* ». Sin dudas fuiste una de esas vueltas. Una importante.

François, tu t'étais toi aussi lancé dans une thèse que tu n'as pu finir. C'est injuste. Avec la volonté que tu possédais tu n'aurais eu aucun mal à la finir. Te côtoyer au jour le jour m'a donné bien plus de courage pour affronter les moments difficiles. J'aurai aimé pouvoir te féliciter le jour de ta soutenance mais surtout partager bien plus de moments avec toi, pourquoi pas un Rock'n Solex dont tu étais si fier.

MERCI à vous deux. Je ne vous oublierai pas.

Aix en Provence, le 17 mai 2013



Table des matières

Préambule	1
Introduction	3
I Propriétés physiques des nanoparticules de silicium pour le photovoltaïque.....	7
1.1 Cellules solaires photovoltaïques à base de silicium.....	8
1.1.1 Cellules solaires en silicium cristallin.....	8
1.1.2 Cellules solaire en couches minces de silicium	10
1.1.3 Limitations du rendement.....	13
1.1.4 Vers des cellules solaires à base de NP Si imprimées par jet d'encre.....	14
1.2 Propriétés spécifiques des nanoparticules de silicium.....	15
1.2.1 Propriétés quantiques.....	15
1.2.1.1 Modification de l'énergie de bande interdite et photoluminescence	16
1.2.1.2 Conditions aux limites et application aux cellules solaires.....	19
1.2.2 Propriétés optiques.....	21
1.2.2.1 Structure de bandes et constante diélectrique	21
1.2.2.2 Coefficient d'absorption.....	23
1.2.3 Propriétés électriques.....	25
1.2.3.1 Transport par effet tunnel.....	26
1.2.3.2 Transport par saut (Hopping).....	27
1.2.3.3 Joints de grains et défauts.....	28
1.2.3.4 Applications des propriétés électriques spécifiques des NP Si.....	28
1.2.4 Propriétés vibratoires.....	30
1.2.4.1 Spectroscopie Raman	30
1.2.4.2 Modèle de confinement des phonons (Phonon Confinement Model - PCM)	32
1.2.4.3 Limitation de la dissipation des phonons par la nanostructuration du silicium	33
1.2.5 Propriétés thermodynamiques.....	38
1.2.5.1 Réduction de la température de fusion.....	38
1.2.5.2 Etapes de frittage	42
1.2.5.3 Mécanismes de transport de masse durant le frittage.....	44

1.3	Objectifs et problématiques.....	46
1.3.1	Objectifs	46
1.3.2	Problématiques	47
	Conclusion du chapitre 1	47
2	Fabrication de films minces par impression de nanoparticules de silicium	49
2.1	Evaluation de dispersions et encres à base de nanoparticules de silicium pour le jet d'encre	53
2.1.1	Comparaison des synthèses de nanoparticules de silicium.....	53
2.1.1.1	Méthodes de fabrication « Top-Down »	54
2.1.1.2	Méthodes de fabrication « Bottom-Up ».....	56
2.1.2	Rhéologie des encres et physico-chimie de surface des nanoparticules.....	62
2.1.2.1	Description et caractérisation des encres.....	62
2.1.2.2	Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules par hydrosilylation.....	66
2.2	Dépôt des dispersions et encres à base de nanoparticules de Si	67
2.2.1	Dépôt à la tournette (Spin Coating).....	67
2.2.2	Procédé d'impression par jet d'encre	67
2.2.2.1	Technologie d'impression Drop-on-Demand.....	68
2.2.2.2	Procédé d'impression	70
2.2.3	Etude de l'interaction encre/substrat	71
2.2.3.1	Contrôle de l'énergie de surface du substrat.....	72
2.2.3.2	Procédé de séchage des couches imprimées.....	77
2.2.3.3	Procédé d'impression multipasses avec et sans séchage intermédiaire.....	81
2.3	Des nanoparticules à la couche mince : caractérisation des couches de nanoparticules séchées.....	83
2.3.1	Propriétés structurales des couches imprimées.....	83
2.3.2	Analyse chimique et structurale	85
2.3.3	Propriétés optiques.....	85
	Conclusion du chapitre 2	87
3	Etude du frittage des nanoparticules imprimées de silicium : vers l'utilisation de méthodes de recuit sélectif et/ou basse température.....	89
3.1	Méthodes de suivi du frittage	91
3.1.1	Suivi du frittage par analyse Raman.....	91
3.1.1.1	Mesures micro-Raman.....	91

3.1.1.2	Mesure de la conductivité thermique.....	92
3.1.1.3	Suivi du déplacement Raman : frittage et contraintes.....	94
3.1.2	Apport de la diffraction des rayons X.....	96
3.1.3	La conductivité des couches : un marqueur et une caractéristique essentielle	97
3.2	Etude du frittage des NPs de Si par RTC et RTA	98
3.2.1	Description des recuits thermiques classique et rapide	99
3.2.1.1	Recuits Thermiques Classiques.....	99
3.2.1.2	Recuit Thermique Rapide (RTA) : Rayonnement infrarouge.....	99
3.2.2	Influence de la physico-chimie de surface des nanoparticules.....	101
3.2.2.1	Rôle de l'oxyde natif sur le frittage des nanoparticules de Si	101
3.2.2.2	Effet du NaDBS et NaPMA sur le frittage.....	102
3.2.3	Contraintes résiduelles et conductivité thermique des couches de NP Si imprimées : marqueurs du frittage	104
3.2.3.1	Influence de l'atmosphère du recuit.....	105
3.2.3.2	Influence de la cinétique du recuit sur la microstructure.....	111
3.3	Evaluation du recuit microondes 2,45 GHz.....	113
3.3.1	Principe physique du recuit microondes	114
3.3.2	Description du four microondes et des procédés expérimentaux utilisés	117
3.3.3	Résultats et comparaison avec les procédés de recuit thermique.....	119
3.3.3.1	Rôle de la chimie de surface	119
3.3.3.2	Résultats principaux.....	120
3.4	Recuit photonique.....	125
3.4.1	Principe physique du recuit photonique	125
3.4.2	Résultats des recuits photonique	126
3.5	Synthèse des résultats.....	129
	Conclusion du chapitre 3	130
4	Couches fonctionnelles et dispositifs photovoltaïques	133
4.1	Simulations physiques : compréhension et optimisation	135
4.1.1	Démarche et création d'une base de données de matériaux.....	135
4.1.2	Résultats et conclusions principales.....	136
4.2	Couches individuelles et interfaces Si/métal	140
4.2.1	Couche absorbante.....	140

4.2.2	Etude de l'interface NP Si/électrode métallique face arrière.....	142
4.2.2.1	Etude de la formation d'un contact p ⁺ Si / Al	142
4.2.2.2	Etude de la formation du siliciure de molybdène	151
4.3	Réalisation et caractérisation des dispositifs.....	163
4.3.1.1	Procédé de fabrication	165
4.3.1.2	Caractérisation des dispositifs.....	168
	Conclusion du chapitre 4	172
	Conclusions et perspectives	175
	Bibliographie.....	181

Préambule

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du programme d'acronyme Inxilicium de l'Agence Nationale de la recherche (ANR). Ce projet vise à la réalisation de cellules solaires dont le matériau actif est une couche mince de nanoparticules de silicium imprimées par jet d'encre. Il regroupe différents partenaires :

- Institut Charles Gerhardt – Université de Montpellier (ICG) chargé de la synthèse des nanoparticules de silicium, leur fonctionnalisation et mise en suspension,
- IMPIKA - entreprise spécialisée dans le jet d'encre chargée d'une nouvelle tête d'impression pour le prototype JetPac et de la mise au point des paramètres d'impression des encres sur cet équipement,
- Centre Microélectronique de Provence Georges Charpak (CMP) – Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne (ENSM-SE) chargé du développement du procédé d'impression, des recuits et de la mise au point du dispositif,
- Institut d'Electronique du Sud – Université de Montpellier (IES) chargé des caractérisations électro-optiques des couches imprimées et recuites,
- Institut de Recherche et Développement de l'Energie Photovoltaïque (IRDEP) – laboratoire mixte EDF-CNRS-Chimie Paris ParisTech chargé du dépôt des électrodes et des caractérisations finales des dispositifs.

Dans ce travail, un fort accent est donc mis sur l'aspect photovoltaïque mais les matériaux réalisés et concepts utilisés dans cette étude sont applicables plus largement en microélectronique.



Introduction

Le monde de la microélectronique est actuellement dans une période charnière. Depuis quelques décennies, en parallèle de la miniaturisation des dispositifs selon la loi de Moore, certains dispositifs connaissent une forte augmentation de leur surface de quelques cm^2 à plusieurs m^2 . Cette croissance est principalement motivée par deux applications : les interfaces homme-machine et la récupération d'énergie (energy harvesting). Dans ces deux cas, de grandes surfaces d'échange sont nécessaires afin d'améliorer le confort pour les utilisateurs (interface homme-machine) ou bien d'augmenter la quantité d'énergie récupérée (energy harvesting). Afin de répandre ces technologies, il est nécessaire de pouvoir réaliser ces dispositifs de grande surface à de bas coût.

Cette problématique de surface apparaît de la même manière depuis plusieurs années dans le cadre de l'énergie solaire afin de permettre le développement de cette électricité encore trop coûteuse par rapport aux autres sources énergétiques (EPIA 2011). Cette application est par ailleurs un moteur très important dans le développement de méthodes de dépôt bas coût et très grande surface.

Le meilleur exemple de dispositifs de grande surface, dont la taille est fortement croissante depuis quelques années, est donné par les transistors en couches minces (TFT) de silicium. Ils sont utilisés depuis plusieurs années comme activateurs des pixels dans les écrans plats. Avec l'augmentation de surface croissante, des méthodes de fabrication bas coût ont dû voir le jour afin de rendre accessible cette technologie à des coûts raisonnables. Cette demande importante a permis le fort développement des procédés de dépôt sous vide de couches minces de silicium et l'augmentation de la taille des bâtis permettant ainsi la fabrication de matrices de TFT pour des écrans plats de plusieurs mètres carrés. Cependant, l'augmentation des surfaces de dépôt impose une croissance de la taille des bâtis qui en plus d'être technologiquement compliquée est très coûteuse (augmentation quasi-exponentielle). Il devient donc nécessaire d'envisager de nouvelles méthodes de dépôt grande surface peu onéreuses qui permettent de déposer aussi bien des matériaux métalliques, isolants ou semiconducteurs. De nouvelles méthodes de dépôt en voie liquide apparaissent donc pour réaliser ce type de dispositifs (Vaillancourt et al. 2008).

Les méthodes de dépôt en voie liquide sont très intéressantes dans cet objectif. Les procédés d'impression : sérigraphie, flexographie, diélectrophorèse, jet d'encre... permettent le dépôt de couches minces d'une grande variété de matériaux (isolant, conducteur, semiconducteur ; inorganiques et organiques) sur des surfaces de tout type (plastiques, feuille métallique, verre, papier...) de quelques centaines de μm^2 à plusieurs m^2 à un coût très bas en comparaison des dépôts sous vide. Parmi ces techniques, le jet d'encre offre plusieurs avantages décisifs : il est sans contact et permet l'impression de motifs à la volée depuis un

fichier digital, en plus de réunir les avantages des autres procédés en voie liquide. Dans le monde de la microélectronique il est principalement utilisé pour déposer des matériaux organiques semiconducteurs pour des cellules solaires sur des substrats flexibles (Hoth et al. 2007) ou des matériaux métalliques pour l'impression d'électrodes ou d'interconnexions entre divers composants (Cauchois et al. 2012; Cauchois 2012; Yakoub et al. 2012; Yakoub et al. 2011).

Les encres utilisées par cette méthode de dépôt sont généralement des suspensions à base de nano-objets (objets ayant au moins deux dimensions de l'ordre du nanomètre à quelques centaines de nanomètres) : nanotubes, nanoparticules, nanobâtons, nanofils... mais aussi à base de précurseurs solubles ou de polymères en solution. Le développement des méthodes de synthèse a permis la fabrication de nano-objets d'un grand nombre de matériaux : métaux, semiconducteurs ou isolants et leur utilisation pour diverses applications. Pour l'instant les matériaux imprimés sont principalement des polymères et des nanoparticules métalliques. Les premiers sont utilisés pour leur faible coût et leur facile mise en suspension pour la réalisation de couches actives (semiconductrices) alors que les seconds permettent la réalisation d'électrodes et interconnexions métalliques.

L'impression de matériaux inorganiques semiconducteurs, comme le silicium, sous forme de nanoparticules permettrait la fabrication à de faibles coûts de couches minces semiconductrices ayant de meilleures performances que les matériaux semiconducteurs organiques. Les recherches actuelles en sont cependant encore à leurs balbutiements et visent particulièrement à la maîtrise de la quantité de défauts dans les couches. En effet, en passant d'un matériau massif à une association de matériaux discrets, les surfaces, où les défauts se trouvent en grand nombre, sont multipliées drastiquement.

L'objectif de cette thèse est donc de contribuer à l'étude de nanoparticules de Si imprimées par jet d'encre pour réaliser des couches minces intégrées dans des dispositifs micro et macroélectroniques, plus particulièrement des cellules solaires, et autres dispositifs électriquement actifs : des dispositifs thermoélectriques, des TFT, des capteurs...

Dans cet objectif, il est nécessaire de disposer d'encres de nanoparticules de Si et de les imprimer sur diverses surfaces en contrôlant la morphologie de la couche et enfin de restaurer les propriétés des couches par recuit pour permettre la conduction des porteurs de charge.

L'utilisation de matériaux de taille nanométrique nécessite des études sur l'impact de leur taille sur les propriétés des dispositifs mais aussi sur les procédés de fabrications. Il est important de comprendre comment tirer profit des propriétés spécifiques des nanoparticules de Si pour optimiser le procédé de fabrication et améliorer les dispositifs.

Enfin, une maîtrise de l'évolution des propriétés et de la morphologie des couches imprimées en fonction des procédés de recuit est nécessaire afin de réduire les températures de recuit pour rendre compatible l'utilisation de substrats flexibles et/ou bas coût. Pour cela,

une part importante de ce travail se focalise sur des techniques innovantes et/ou sélectives de frittage.

Le premier chapitre de cette thèse présente les principes de base de fonctionnement des cellules solaires en silicium massif et en couche mince. L'intérêt de la réalisation de cellules solaires à partir de nanoparticules de silicium est exposé en s'appuyant sur les propriétés spécifiques des nanoparticules. Une étude bibliographique indique comment ces dernières ont pu être utilisées jusqu'à présent en microélectronique, notamment à partir de procédés de dépôt en voie liquide.

Le deuxième chapitre détaille l'évaluation de plusieurs encres de nanoparticules de silicium et le développement de leurs procédés d'impression sur différents substrats. Les encres ont été développées en collaboration avec divers partenaires académiques et industriels utilisant diverses méthodes de synthèse. L'étude des propriétés physiques et chimiques des nanoparticules est menée grâce à un ensemble de méthodes de caractérisation et a permis une meilleure compréhension des mécanismes de frittage. Les encres ont été évaluées en fonction des critères de jetabilité pour nos équipements d'impression et l'obtention de couches minces continues, homogènes et reproductibles a été étudiée grâce au développement du procédé d'impression. Un travail a été mené sur l'énergie de surface des substrats et l'optimisation du procédé de séchage en fonction des composants de l'encre.

Le troisième chapitre est focalisé sur l'étude du frittage en température des nanoparticules de Si imprimées par jet d'encre dans le but de restaurer les propriétés électriques et maîtriser la microstructure finale. L'utilisation de matériaux de taille nanométrique aux propriétés particulières nécessite le développement d'une méthodologie complète permettant la caractérisation quantitative du frittage des nanoparticules. Dans un objectif de réduction des températures de recuit et plus globalement du bilan thermique, diverses méthodes de recuit ont pu être évaluées pour différentes encres : recuit thermique classique (RTC), recuit thermique rapide (RTA), recuit microondes (μ W) et recuit photonique.

Enfin, le quatrième chapitre présente la réalisation de couches fonctionnelles et de dispositifs à partir de couches imprimées de nanoparticules de Si. Une approche en trois étapes est développée. Dans un premier temps, des simulations par éléments finis sont effectuées. Elles visent à donner une meilleure compréhension de l'impact de couches minces imprimées de silicium sur les rendements et les caractéristiques principales des cellules solaires. Dans un deuxième temps, les couches unitaires et interfaces silicium imprimé/métal sont étudiées. L'objectif principal est la fabrication d'interfaces cohérentes et à faible résistance de contact entre l'électrode métallique face arrière d'une cellule solaire et la couche absorbante en nanoparticules de Si imprimées. Nous avons étudié l'impact de nanoparticules de Si imprimées sur la création d'un « back surface field » sur une électrode d'aluminium et de siliciures de molybdène sur une électrode de molybdène. Enfin, des dispositifs photovoltaïques sont fabriqués par deux approches : une méthode de dépôt

couche à couche et un procédé innovant de collage. Ce dernier a pour but de tirer parti des avantages proposés par le procédé jet d'encre afin de réduire le bilan thermique du dispositif.

Dans ce manuscrit, nous tenterons de montrer les points essentiels à aborder dans la perspective de la réalisation de nouveaux dispositifs semiconducteurs imprimés et de la maîtrise de leurs propriétés physiques.

I Propriétés physiques des nanoparticules de silicium pour le photovoltaïque

Points clefs de ce chapitre :

- *Impact de la réduction de la taille des domaines sur les propriétés du silicium,*
- *Rôle de la physico-chimie de surface sur les limites aux bords,*
- *Définitions de modèles permettant de prédire les propriétés en fonction de la taille et des conditions aux bords,*
- *Utilisation des propriétés particulières des nanoparticules de silicium dans les dispositifs microélectroniques pour amélioration des performances et/ou réduction des coûts.*

L'apparition des nanomatériaux a provoqué une révolution technologique dans la science des matériaux. Le passage de matériaux semi-infinis à des nano-objets a ouvert la voie à un vaste champ d'innovation où les propriétés des matériaux peuvent être taillées sur mesure. Dans la microélectronique classique, un compromis constant doit être trouvé entre l'absorption ou l'émission de photons, la conduction des porteurs de charge et la création ou annihilation des phonons. Généralement, l'existence, la création ou la disparition de l'une de ces particules nécessite l'intervention d'au moins une autre afin de respecter les principes de conservation. L'utilisation de nanostructures permet une décorrélation, au moins partielle, de ces paramètres jusqu'à présent insécables et donc ouvre de nouveaux espaces de liberté pour les chercheurs. Ces nanostructures ont donc été utilisées dans les dispositifs photovoltaïques afin de lever les limites classiques des cellules solaires et/ou de diminuer fortement les coûts de fabrication.

Dans une première partie, le principe de fonctionnement des cellules solaires en silicium est présenté ainsi que les limitations provoquées par l'utilisation du silicium massif ou en couches minces fabriquées par dépôt sous vide. L'utilisation de nanoparticules de silicium déposées par jet de matière permet la levée d'un certain nombre de ces limitations grâce aux propriétés spécifiques des nanoparticules de Si. Dans une deuxième partie, ces propriétés spécifiques sont détaillées ainsi que leur intégration dans les cellules solaires, et plus largement dans les dispositifs microélectroniques. Enfin, les objectifs et problématiques basés sur leur utilisation sont exposés afin de servir de base de discussion pour la suite de ce travail.

1.1 Cellules solaires photovoltaïques à base de silicium

Le silicium est le matériau le plus utilisé en microélectronique grâce à sa grande abondance (deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre), au fait que ce semiconducteur puisse être dopé et qu'il forme aisément un oxyde diélectrique stable lui donnant d'excellentes propriétés auto-passivantes. Tirant partie des procédés technologiques développés en microélectronique, ce matériau a pu être largement utilisé dans le domaine du photovoltaïque (PV) grâce à sa relative bonne absorption du spectre solaire.

1.1.1 Cellules solaires en silicium cristallin

Les cellules solaires à base de silicium représentent environ 80% des ventes de produits photovoltaïques (EPIA 2011). La majeure partie de la production concerne les cellules solaires cristallines (c-Si) et polycristallines (pc-Si) à base d'une jonction PN. Une représentation schématique est donnée dans la Figure 1.1 de gauche. Le Si absorbe un photon d'énergie $h\nu$ suffisante ($h\nu > E_g$) créant ainsi une paire électron-trou, e^-/h^+ , qui est séparée par le champ électrique, E , et chaque porteur est collecté puis évacué par une électrode métallique.

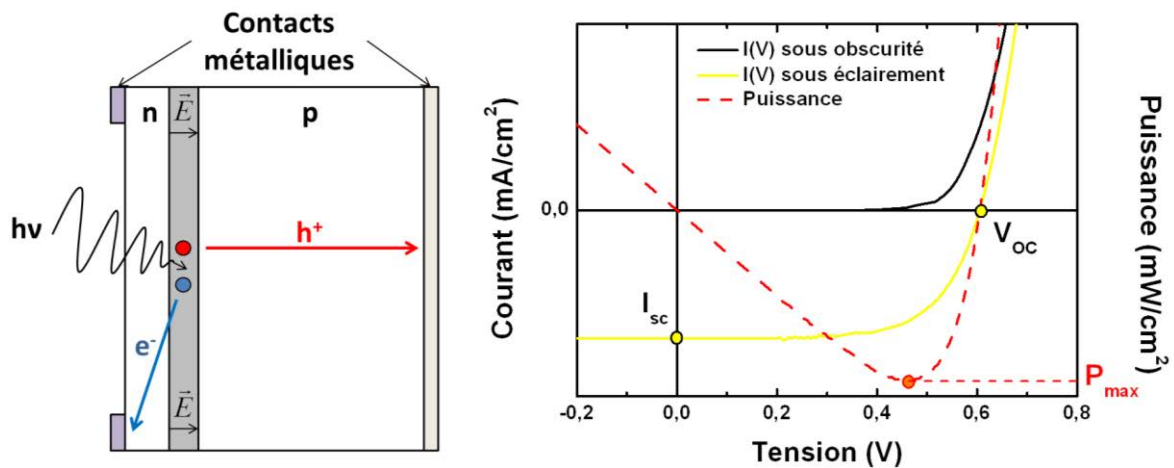


Figure 1.1 Représentation schématique d'une cellule solaire c-Si en coupe (gauche) et courbes électriques caractéristiques sous obscurité et éclairement (droite)

La Figure 1.1 montre une caractéristique électrique typique d'une cellule solaire PN en c-Si ou pc-Si. Sous obscurité, la caractéristique est celle d'une diode. Sous éclairement, un photocourant négatif est développé et la courbe est donc décalée vers des valeurs négatives. Deux points caractéristiques sont ainsi définis : la tension de circuit-ouvert (V_{oc}) et le courant de court-circuit (I_{sc}). Le premier représente la tension délivrée aux bornes de la cellule en circuit-ouvert sous éclairement alors que le second représente le courant circulant dans la cellule lorsque ses bornes sont court-circuitées.

Ces différents points permettent de définir cinq paramètres essentiels pour la caractérisation des cellules solaires :

- La puissance maximale P_{max} : le point où la puissance délivrée par la cellule solaire est la plus grande. Idéalement, c'est le point de fonctionnement d'une cellule.
- Le rendement η : le taux de conversion de lumière incidente en photocourant. Il est donné par la formule suivante

$$\eta = \frac{P_{max}}{E_{hv} \cdot A_c} \quad \text{Equation 1.1}$$

où E_{hv} est l'énergie de la lumière incidente (W/m^2) et A_c l'aire éclairée de la cellule,

- Le facteur de forme FF : la puissance maximale P_{max} développée par la cellule divisée par le courant de court-circuit et la tension en circuit-ouvert

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{\eta A_c E}{V_{oc} I_{sc}} \quad \text{Equation 1.2}$$

Ce paramètre représente l'idéalité de la cellule. Il est affecté par les ombrages, les résistances séries ou shunt notamment.

- Le rendement quantique externe (EQE) : qui est le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons incidents,
- Le rendement quantique interne (IQE) : qui est le rapport du nombre de charges électroniques collectées sur le nombre de photons incidents et absorbés.

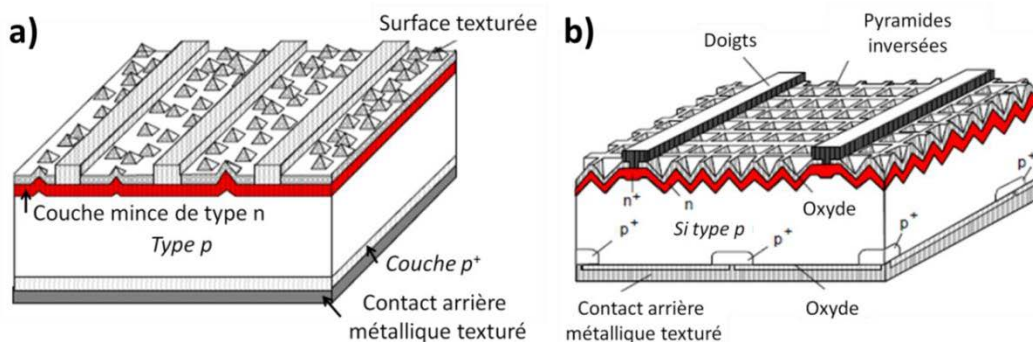


Figure 1.2 Schémas de cellules solaires : a) c-Si texturée classique et b) PERL (Green 2002)

Une représentation plus détaillée d'une cellule solaire commerciale est représentée dans la Figure 1.2 a). La texturation des surfaces permet une meilleure diffusion et une réflexion plus faible de la lumière, augmentant ainsi le rendement à des valeurs supérieures à 17%. La Figure 1.2 b) est une représentation schématique de la cellule PERL (passivated emitter, rear locally diffused cell). Elle détient le record mondial de rendement en laboratoire : 24,7% (Zhao et al. 1999). Les surfaces très dopées sont diminuées pour éviter les recombinaisons.

Le problème principal de ces cellules est le coût élevé du silicium pur utilisé pour la fabrication des cellules. La Figure 1.3 représente le temps de remboursement énergétique en années pour différentes technologies de PV installées dans le sud de l'Europe. Cet indicateur représente le nombre d'années durant lequel un système PV doit produire de l'électricité pour compenser l'énergie qu'il a fallu pour le produire, l'installer, le démonter et le recycler. Le calcul prend en compte le rendement de chaque étape des procédés présentés dans la légende et suppose une irradiation de 1700 kWh/m²/année (Sud de l'Europe) ainsi que l'installation du système sur un toit bénéficiant d'une inclinaison optimale.

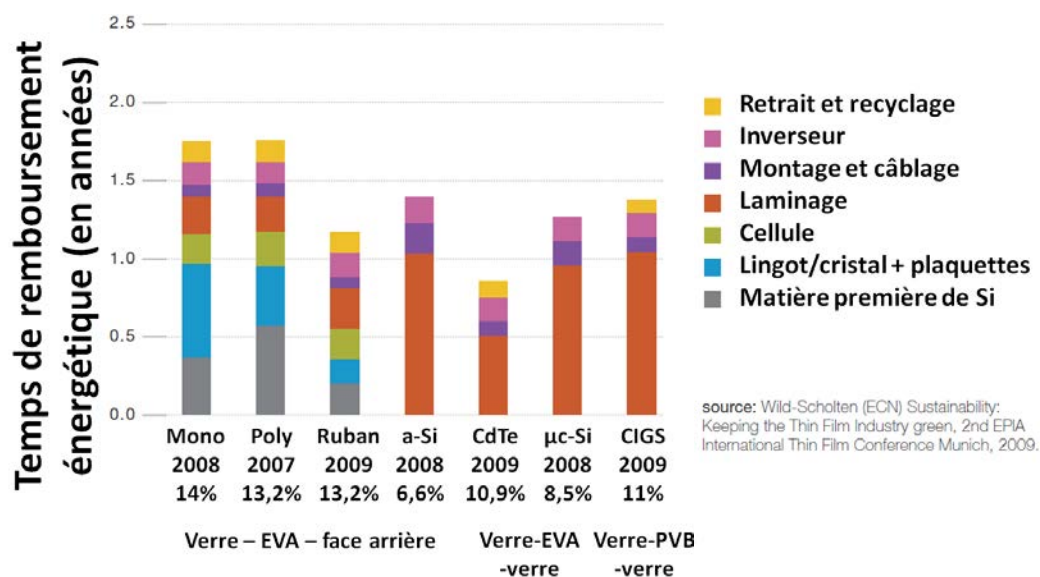


Figure 1.3 Temps de remboursement énergétique en années pour différentes filières technologiques du PV dans le sud de l'Europe (EPIA 2011). EVA= Ethylène Vinyle Acétate et PVB=Poly Vinyle Butyral.

La Figure 1.3 montre bien que la matière première et les lingots de Si représentent une part importante de la facture énergétique et donc économique pour les filières c-Si et pc-Si. Une cellule solaire mesure entre 200 et 400 μm d'épaisseur pour une partie absorbante d'environ seulement 100 μm. L'épaisseur supplémentaire permet de conserver une certaine rigidité pour le maniement des cellules. Il est difficile d'obtenir des plaquettes de Si plus fines à partir des procédés classiques de lingots et de sciage. Une grande quantité de matériau, de coût élevé, est donc perdue. Ce raisonnement a mené au développement de couches minces de Si pour des dispositifs PV et plus récemment de nouveaux types de Si cristallin : en ruban (Green 2003) et Si de basse qualité (grande quantité d'impuretés de type n et p), dit photovoltaïque, compensé par voie métallurgique (Veirman 2011).

1.1.2 Cellules solaire en couches minces de silicium

Les procédés sous vide, tels que le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), permettent la fabrication de couches minces de quelques angströms à quelques

micromètres de silicium amorphe (a-Si) nanocristallin (nc-Si) et microcristallin ($\mu\text{c-Si}$) intrinsèques ou dopés (de types n et p). **L'a-Si peut être défini comme le matériau désordonné dont les atomes de Si sont entourés par un nombre variable d'atomes selon une disposition aléatoire à longue distance** (au-delà du 3^{ème} plus proche voisin) qui ne respecte pas la géométrie tétraédrique du c-Si (Street 1991). **Des matériaux polycristallins avec des grains de diverses tailles (Figure 1.4) peuvent être définis en fonction de la taille des grains et des mobilités des porteurs** : le silicium nanocristallin (nc-Si), le silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si}$) (Veprek and Marecek 1968), le silicium polycristallin (pc-Si) parfois appelé multicristallin (mc-Si). Il est nécessaire d'introduire la mobilité μ des porteurs, exprimée en cm^2/Vs , qui mesure l'aptitude de ces derniers à se déplacer dans le réseau cristallin. La vitesse de déplacement v des porteurs en fonction du champ électrique E est donnée par la relation suivante (Sze 1981)

$$v = \mu E \quad \text{Equation 1.3}$$

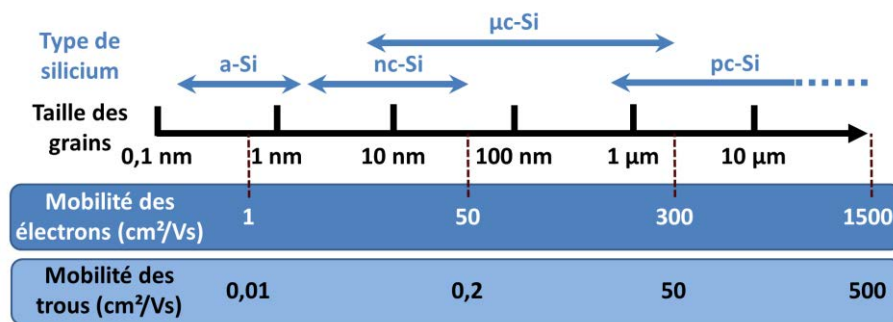


Figure 1.4 Types de silicium classés par taille des grains et mobilités des porteurs correspondantes

L'utilisation de ces matériaux a été rendue possible en microélectronique par une découverte fondamentale : l'incorporation d'atomes d'hydrogène (sous forme gazeuse dans la chambre) dans la structure désorganisée du a-Si (Chittick et al. 1969). Ces derniers saturent les défauts provoqués par le désordre cristallin de la structure de l'a-Si et permettent un retour à 4 du nombre moyen de coordination des atomes de Si. La densité de liaisons pendantes réduit de 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} à des valeurs plus acceptables de 10^{15} - 10^{18} cm^{-3} permettant de ce fait le dopage. Des matériaux hydrogénés sont alors obtenus : l'a-Si:H et le $\mu\text{c-Si:H}$. (Spear and Le Comber 1975)

Une structure « substrate » de cellule solaire en a-Si:H et $\mu\text{c-Si:H}$ est représentée sous forme schématique dans la Figure 1.5.

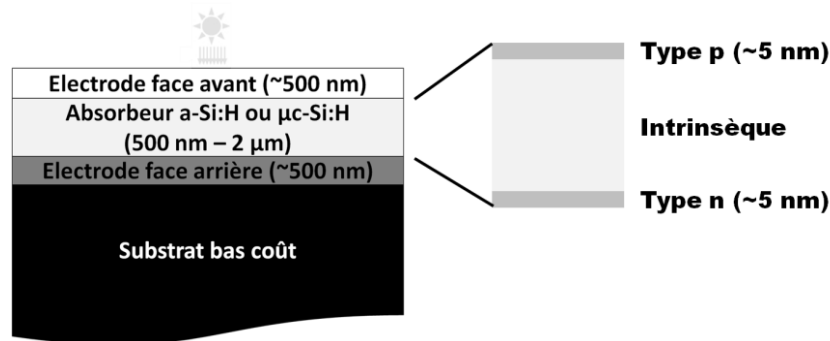


Figure 1.5 Représentation schématique d'une cellule solaire en a-Si ou μ c-Si dans une configuration substrate

Une électrode face arrière, généralement en aluminium est déposée sur un substrat bas coût (verre, polyimide, feuille métallique...), puis une couche de contact dopée de type n, suivie par une couche intrinsèque et finalement une couche de contact dopée de type p. Les couches de contact doivent être très fines afin de diminuer les pertes par recombinaison. Au-dessus de cet empilement est déposé un oxyde transparent conducteur (TCO). Un autre empilement où l'illumination est réalisée via le substrat est souvent choisi : la structure « superstrate ». Le TCO est déposé en premier, puis le contact de type p, la couche intrinsèque, la couche de contact de type n et finalement l'électrode métallique. L'avantage de cette seconde structure est qu'aucune encapsulation n'est nécessaire grâce à une meilleure stabilité du métal comparé aux TCO. L'illumination doit préférentiellement s'effectuer à travers la couche de contact de type p afin d'améliorer le rendement des cellules (voir section 4.1.2). Les records actuels en laboratoire des cellules solaires en couches minces d'a-Si:H et μ c-Si:H s'élèvent à 10,1% (Green et al. 2012).

Les cellules solaires en μ c-Si:H et a-Si:H sont aussi combinées en structure tandem afin de tirer parti des avantages des procédés de dépôt et de la complémentarité des deux matériaux. Le μ c-Si:H a une bande d'énergie interdite proche de celle du c-Si : $\sim 1,2$ eV ; celle du a-Si:H est modulable entre 1,5 et 1,75 eV (Damon-Lacoste 2007). La combinaison d'une cellule supérieure en a-Si:H avec une inférieure en μ c-Si:H permet une meilleure utilisation du spectre solaire. Ce dispositif est connu comme cellule tandem micromorphe (Fischer et al. 1996). Elle a été étudiée en profondeur ces dernières décennies et a mené à des rendements de plus de 13,2% (cellule stabilisée après « light soaking ») grâce à l'optimisation du parcours lumineux et l'intégration d'une couche intermédiaire à l'interface entre les deux cellules (Shah et al. 2004). Ces structures mènent à des cellules de quelques micromètres d'épaisseur permettant ainsi une réduction des coûts des matériaux.

Des cellules solaires triple jonction peuvent être réalisées en combinant des cellules en a-Si:H et SiGe. Le dispositif ayant le meilleur rendement, 13%, a été obtenu en utilisant l'empilement suivant : a-Si:H (1,8 eV)/a-SiGe:H (1,6 eV)/a-SiGe:H (1,4 eV) (Yang et al. 1997). Cependant, étant donné les coûts élevés du gaz GeH_4 , une autre approche consiste à

combiner une cellule supérieure de a-Si:H (1,8 eV), une cellule intermédiaire de a-SiGe:H (1,6 eV) et une cellule de base en $\mu\text{c-Si:H}$ (1,1 eV) (Jones et al. 2001). Un tel dispositif permet la fabrication d'une cellule supérieure plus fine que pour la structure micromorphe et donc permet de diminuer l'influence de la métastabilité sous illumination de l'hydrogène dans les couches aussi appelée effet Staebler-Wronski (Staebler and Wronski 1977).

1.1.3 Limitations du rendement

Différents paramètres mènent à des réductions de rendement dans les cellules solaires classique à homojonction : réflexion à l'interface air/cellule, effet d'ombrage, thermalisation des porteurs, photons non absorbés ($h\nu < E_g$), relaxation des paires e^-/h^+ aux bords des bandes, pertes par recombinaisons radiatives, tensions inférieures à la bande d'énergie interdite et résistances séries. Il a été démontré qu'une telle cellule solaire possède un rendement théorique maximal de 31% dans les meilleures conditions (Shockley and Queisser 1961).

La Figure 1.6 montre les rendements maximaux en fonction de l'énergie de la bande interdite et les meilleurs rendements obtenus en laboratoire pour chaque matériau.

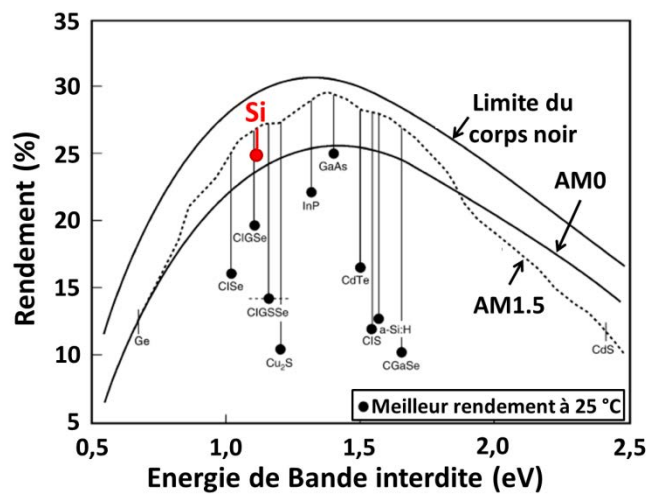


Figure 1.6 Limite de Shockley-Queisser calculée en fonction de E_g du semiconducteur. Les meilleurs rendements de cellules en laboratoire sont donnés en indication. Modifiée à partir de (Kazmerski 2006).

Concernant les cellules solaires à jonction PN en c-Si, la limite de Shockley-Queisser donne un rendement théorique maximal de 30%. Le rendement maximal obtenu en laboratoire est autour de 25% (Green et al. 2012). Une part importante de la recherche actuelle vise à la levée de cette limitation thermodynamique en introduisant de nouveaux concepts physiques, les cellules solaires de troisième génération : cellule tandem, cellule à porteurs chauds, cellule à bande interdite intermédiaire, génération multiple d'excitons, conversion spectrale... (Brown and Wu 2009)

1.1.4 Vers des cellules solaires à base de NP Si imprimées par jet d'encre

L'utilisation des nanocristaux dans la recherche PV n'est pas nouvelle. Des boîtes quantiques (QD) en CdSe et PbS ont été utilisées avec des poudres de TiO₂ dans les cellules solaires à colorants pour leur comportement semiconducteur et leur grand rapport surface/volume. Elles permettent ainsi la création d'un matériau poreux parfait comme surface d'échange avec le colorant (O'Regan and Grätzel 1991).

Grâce à un meilleur contrôle des procédés de fabrication depuis plusieurs années, les matériaux nanostructurés ont été largement étudiés pour leurs propriétés optiques et électroniques spécifiques. Leur utilisation a fortement augmenté grâce à leurs propriétés versatiles permettant la réalisation de nouveaux concepts de dispositifs comme les cellules solaires de troisième génération. Cependant, un grand nombre des nanoparticules usuellement utilisées pour lever la limite de Shockley-Queisser sont faites de PbS, PbSe, PbTe, CdS, InAs ou InP (Kim et al. 2008; Stubbs et al. 2010) qui sont des matériaux écologiquement néfastes et/ou ne sont pas accessibles en grande quantité. Ces mêmes concepts sont donc maintenant envisagés avec des matériaux conventionnels en microélectronique comme le Si ou le Ge. Tous deux sont disponibles en grande quantité et des procédés de fabrications sont déjà développés et bien maîtrisés (Beard et al. 2007; Timmerman et al. 2008). L'utilisation de ces nano-objets permet d'ailleurs l'utilisation de procédés de dépôt en voie liquide comme la sérigraphie, le jet d'encre ou la diélectrophorèse... qui sont des procédés bas coûts et donc ayant un potentiel fort intéressant dans un domaine comme le photovoltaïque où les objectifs économiques sont agressifs.

Le choix du jet de matière est motivé par le faible coût de cette méthode d'enduction sur de grandes surfaces comparée aux méthodes de dépôt sous vide. Les épaisseurs des couches obtenues par cette technique étant de l'ordre de quelques centaines de nm à quelques μm , elles correspondent bien aux objectifs fixés pour les cellules solaires en couches minces de Si. Deux intérêts majeurs motivent encore cette étude.

- Le premier est la décorrélation des problématiques liées à la synthèse des matériaux et celles liées au dépôt de ce dernier. De ce fait, les propriétés comme la conductivité électrique, l'absorption, la conductivité thermique... se retrouvent être dépendantes de deux facteurs : des propriétés intrinsèques des NP et du procédé de recuit appliqué pour la restauration de propriétés.
- Le deuxième est la fabrication d'un matériau dont les propriétés versatiles sont modifiées par la taille des NP, la méthode de synthèse et la physico-chimie de surface.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous efforcerons de mettre en lumière les propriétés spécifiques des NP Si en fonction de leur taille, leur utilisation dans les cellules solaires et

plus largement dans les dispositifs microélectroniques. Cet état de l'art nous mènera vers les objectifs et problématiques guidant ce travail de thèse.

1.2 Propriétés spécifiques des nanoparticules de silicium

Une nanoparticule (NP) peut être définie comme un regroupement d'atomes, organisés ou désorganisés, de taille inférieure au micron. Les premiers sont les nanoparticules cristallines (nanocristal NC) ou polycristallines (si plusieurs domaines de diffractions cohérents existent) alors que les seconds sont les nanoparticules qu'on peut appeler amorphes. **Les propriétés spécifiques de ces objets leurs sont conférées par la réduction de taille donnant une place particulièrement importante aux atomes de surface.** Le ratio du nombre d'atomes de surface, couches mono et biatomiques, au nombre d'atomes de volume permet d'identifier un seuil (ratio=1) à partir duquel les premiers sont en majorité par rapport aux seconds (Figure 1.7). Pour des NP Si inférieures à ce seuil, environ 4 nm de diamètre, les conditions aux limites, initialement négligeables dans les matériaux massifs ou semi-infinis, prennent une place importante modifiant fortement le comportement général de ces matériaux avec son environnement. Les propriétés quantiques, optiques, électriques, thermodynamiques, vibratoires s'en trouvent modifiées.

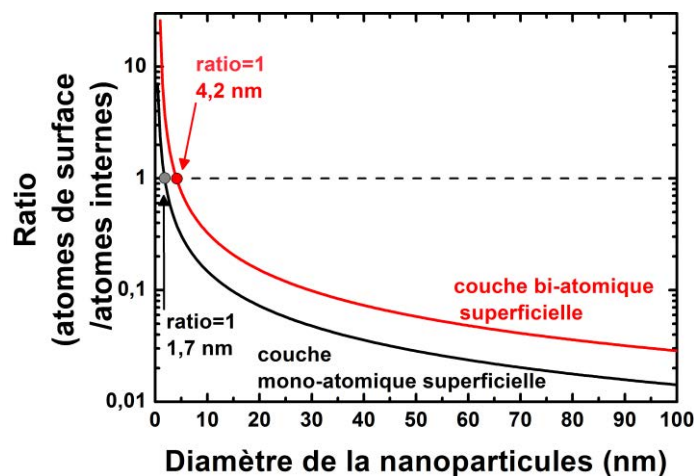


Figure 1.7 Ratio du nombre d'atomes de surface au nombre d'atomes internes pour une nanoparticule sphérique de Si en fonction de son diamètre

1.2.1 Propriétés quantiques

La physique classique (mécanique newtonienne, théorie du champ électromagnétique et thermodynamique) s'applique à des matériaux semi-infinis. Avec la réduction en taille d'un cristal à l'échelle du nanomètre, les conditions aux limites prennent une place très importante et certaines simplifications liées aux théories classiques ne peuvent plus être

appliquées. Comme la physique classique. Seule la physique quantique peut permettre de donner des informations sur ce type de matériaux.

Dans cette dernière, la probabilité d'un évènement est liée à une amplitude de probabilité susceptible d'interférer de manière constructive ou destructive. Cette théorie est basée sur l'équation de Schrödinger (Equation 1.4) qui décrit l'interaction d'une particule avec des forces extérieures dérivant d'un potentiel $V(\mathbf{r},t)$. La définition d'un nouveau paramètre est nécessaire, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r},t)$. Elle représente l'état de la particule quantique au temps t . C'est un champ scalaire à valeurs complexes, défini en tout point \mathbf{r} de l'espace.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2\psi(\mathbf{r},t) + \psi(\mathbf{r},t)V(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} \quad \text{Equation 1.4}$$

où \hbar est la constante de Planck réduite, t le temps, m la masse de la particule, \mathbf{r} sa position observable, V est le potentiel d'énergie dépendant du temps à la position \mathbf{r} , $\psi(\mathbf{r},t)$ la fonction d'onde de la particule à la position \mathbf{r} et au temps t .

Dans l'Equation 1.4 la solution est fortement dépendante du temps. Une première approximation consiste à considérer une équation de Schrödinger indépendante du temps qui est donnée par

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + \psi(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad \text{Equation 1.5}$$

où l'opérateur d'énergie $i\hbar\partial/\partial t$ est remplacé par E . Cette équation décrit les valeurs propres d'états ou d'énergie (en physique) ou les orbitales atomiques/moléculaires (en chimie) de l'équation transitoire de Schrödinger. En résolvant cette équation pour différentes géométries de confinement, un changement de la fonction de densité d'états peut être observé en fonction de l'énergie.

1.2.1.1 Modification de l'énergie de bande interdite et photoluminescence

Pour une boîte quantique (QD), la situation idéale correspond à une particule entourée de barrières de potentiels infinis ($V=\infty$ et donc $\psi=0$ à l'extérieure de cette dernière). En résolvant l'équation de Schrödinger (Equation 1.5), l'énergie de confinement des porteurs $E_{\text{puits}}=E_{\text{puits}}(\text{électrons})+E_{\text{puits}}(\text{trous})$ peut être calculée pour différentes géométries de puits (Annexe A).

Lorsqu'un électron et un trou se trouvent spatialement proches, une interaction mutuelle existe entre les deux : l'interaction coulombienne E_{coulomb} . Elle doit être ajoutée à la bande interdite du matériau massif E_o et E_{puits} afin de décrire complètement le système. Une estimation d' E_{coulomb} est donnée par la relation suivante

$$E_{Coulomb} = -1,8e^2/2\pi\epsilon\epsilon_0L \quad \text{Equation 1.6}$$

où ϵ_0 est la constant diélectrique du vide, ϵ la constante diélectrique du matériau massif, e la charge de l'électron et L le diamètre du cristal.

Finalement grâce à tous ces paramètres une estimation de l'énergie de la bande interdite $E_g(L)$ d'une boîte quantique sphérique en fonction de son diamètre est donnée par

$$E_g(L) = E_0 + \frac{h^2}{2m^*L^2} - \frac{1,8e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0L} \quad \text{Equation 1.7}$$

où E_0 est l'énergie de bande interdite du matériau massif (1,17 eV à 0 K pour le silicium), L est le diamètre de la boîte quantique, m^* la masse effective des porteurs, ϵ_0 est la constante diélectrique du vide, e la charge de l'électron et h la constante de Planck.

Cette équation générale donne une première approximation théorique de l'énergie de la bande interdite pour une boîte quantique sphérique. Cependant, certains effets comme l'anisotropie du cristal ou le couplage des orbites des spins ne sont pas considérés.

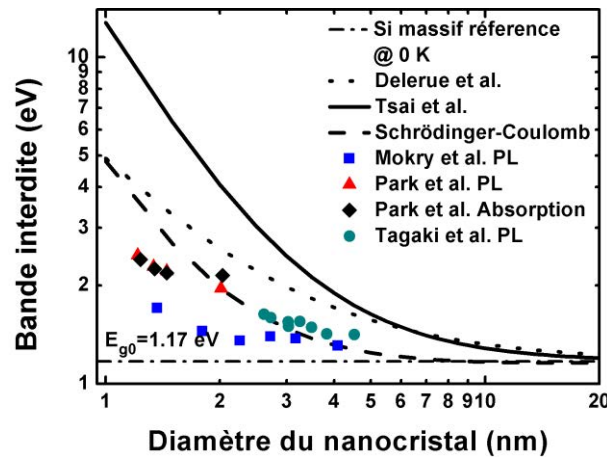


Figure 1.8 Energie de bande interdite de nanocristaux de Si en fonction de leur diamètre. Modèles de Delerue, Tsai et Equation 1.7. Données issues de (Mokry et al. 2009; Park et al. 2001; Takagi et al. 1990)

Des modèles empiriques (Delerue et al. 1993; Tsai et al. 2007) ont aussi été proposés

$$E_g(L) = E_0 + \frac{3,73}{L^{1,39}} \quad \text{Equation 1.8}$$

$$E_g(L) = E_0 + \frac{11,6}{L^2} \quad \text{Equation 1.9}$$

Ces trois modèles préalablement présentés sont comparés à des valeurs expérimentales dans la Figure 1.8. Une déviation entre ces valeurs théoriques et des valeurs expérimentales est observée. Cela est en partie dû à la physico-chimie de surface des nanocristaux.

Grâce à cette modification de E_g , les photodétecteurs en Si, auparavant limités à la détection dans le proche IR, peuvent à présent être utilisés pour la photodétection de rayonnement UV en utilisant des nanocristaux de Si de petite taille (Nayfeh et al. 2004).

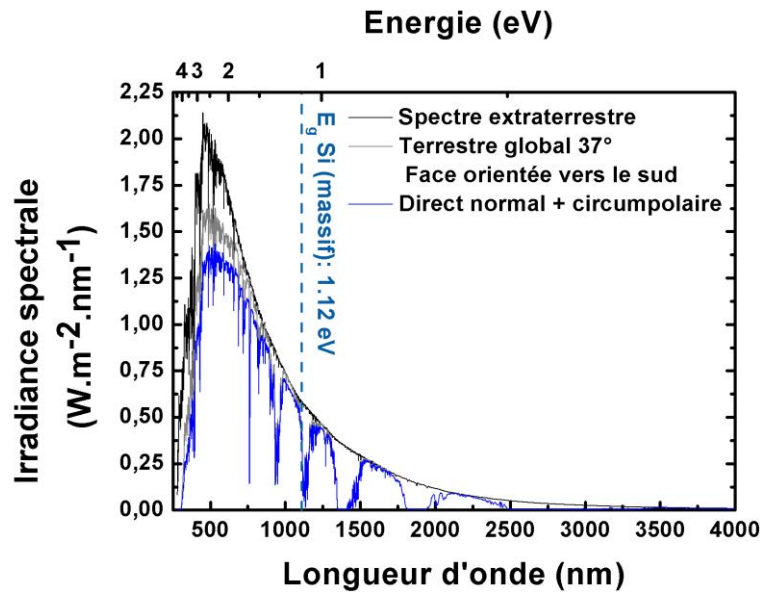


Figure 1.9 Spectres solaires : extraterrestre (AM0), terrestres global (AMI,5G) et normal (AMI,5D) (International 2008). AM=Air Mass indication de la longueur du chemin optique dans l'atmosphère

Dans les cellules solaires, une forte perte de rendement est liée à un usage de matériaux inadaptés au spectre solaire (Figure 1.9). Le c-Si n'absorbe pas les photons d'énergie plus faible que son énergie de bande interdite, soit les photons à droite de la ligne pointillée de la Figure 1.9, et les photons très énergétiques (UV) sont thermalisés. Des convertisseurs spectraux ont été développés afin de tirer profit de ces photons : convertisseurs up et down.

Dans les systèmes up-conversion (vers le haut), les photons peu énergétiques qui n'ont pas pu être absorbés normalement sont absorbés par une couche d'un matériau luminescent attachée mécaniquement sous la cellule. Cette couche absorbe les photons $h\nu < E_g$ et les réémet à une énergie plus élevée $h\nu > E_g$ qui peut être absorbée par la cellule (Trupke et al. 2006; Trupke et al. 2002).

Dans les systèmes down-conversion (vers le bas), les photons très énergétiques qui peuvent thermaliser sont absorbés par une couche luminescente déposée au-dessus de la cellule solaire. Cette dernière est généralement faite de NC qui ont des propriétés modulables d'absorption et de luminescence. Dernièrement, des NP Si ont été utilisées pour

leurs propriétés de photoluminescence (PL), l'énergie de la bande interdite étant modulable avec le contrôle de la taille et la bonne maîtrise du procédé de fabrication (Stupca et al. 2007; Švrček et al. 2004). Il est attendu que le rendement quantique interne (IQE) soit grandement amélioré dans l'UV en utilisant ce genre de convertisseur.

Aucun modèle ne semble être une approximation parfaite pour les données expérimentales. En effet, les procédés d'absorption et de photoluminescence des NC Si sont fortement changés par leur physico-chimie de surface (Seino et al. 2009). On assiste alors à une modification des conditions aux limites de l'équation de Schrödinger.

1.2.1.2 Conditions aux limites et application aux cellules solaires

Dans la section ci-dessus, l'équation de Schrödinger a été résolue dans le cas d'une boîte quantique avec $V=\infty$ comme condition aux limites. Cependant le plus souvent, les nanocristaux se trouvent entourés d'un oxyde ou d'une matrice d'un autre matériau. Le potentiel V prend alors une valeur finie et modifie fortement la résolution de l'équation de Schrödinger. Pour un puits fini elle est d'une grande complexité. Aucune solution analytique n'étant accessible, une résolution graphique est alors souvent considérée (Annexe A).

Au contraire d'un puits quantique infini, les fonctions d'onde ne sont pas strictement contenues dans les puits mais peuvent s'étendre à gauche et à droite montrant des ailes exponentielles décroissantes. Ces dernières sont d'autant plus larges que l'énergie de l'état considéré est importante. Ainsi l'état fondamental reste relativement bien confiné, mais la probabilité d'effet tunnel augmente pour des états stationnaires de plus haute énergie. Il existe donc une probabilité non-nulle de trouver la particule hors du puits quantique où elle est pourtant localisée pour l'essentiel. (Roux et al. 2007)

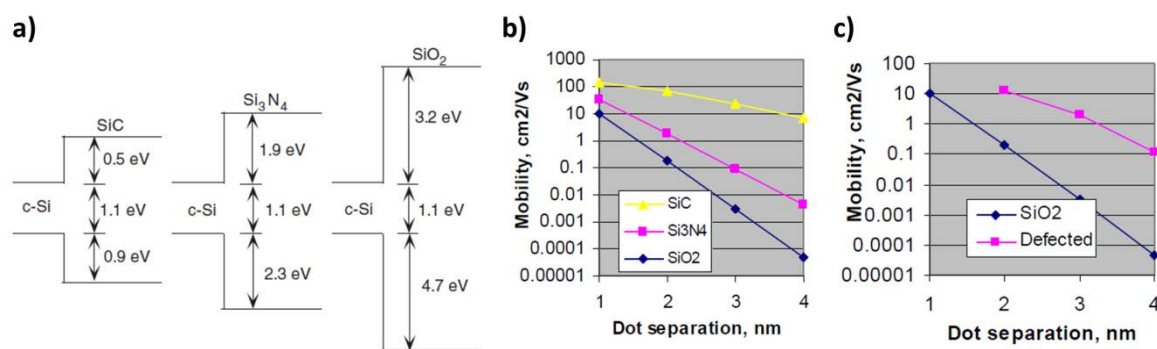


Figure 1.10 a) Alignements de bande des matériaux massifs entre un cristal de Si et son carbure, nitrure et oxyde (Conibeer et al. 2006) et Mobilité de Bloch : b) pour différents matériaux de matrices en fonction de la distance entre des QD de Si et c) en fonction de l'interface entre la matrice et la QD (Green et al. 2005)

Cette propriété est utilisée pour des couches de NC Si dans diverses matrices : SiO_2 (Hao et al. 2009a; Hao et al. 2009b; Park et al. 2008; Surana et al. 2010), Si_3N_4 (Cho et al. 2005; Lipiński 2010) et SiC (Wan et al. 2011). Elle permet aux porteurs de charge d'être photogénérés dans la QD et d'être évacués par « hopping » ou effet tunnel même au travers de barrières énergétiques importantes. Une estimation de la mobilité en fonction du matériau de la matrice et la distance entre les QD de Si a été calculée en utilisant une approche de calcul des bandes pour des QD cubiques (Green et al. 2005) (Figure 1.10).

Green *et al.* ont montré que des QD (2 nm de diamètre) dans une matrice d'oxyde ne doivent pas être séparées de plus de 1 ou 2 nm alors qu'un espacement de plus de 4 nm est suffisant pour une matrice de SiC pour obtenir des mobilités supérieures au cm^2/Vs . Ils expliquent aussi qu'une monocouche de défauts autour des QD serait bénéfique au transport de charge car elle augmenterait la probabilité de hopping (Figure 1.10 b et c).

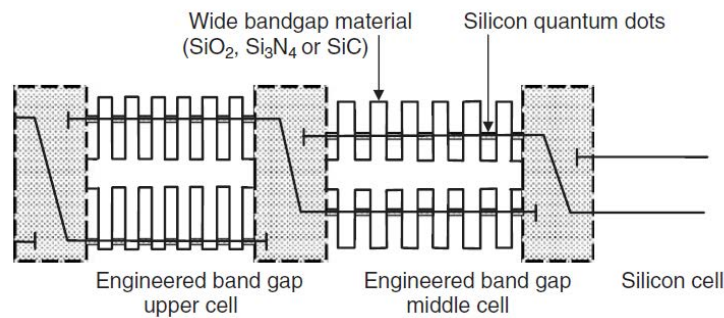


Figure 1.11 Cellule solaire tandem à base de Si avec une ou deux cellules supérieures avec E_g plus grandes obtenues en faisant varier les diamètres et espacements des QD dans une matrice (Conibeer et al. 2006)

Afin de tirer meilleur parti du spectre solaire, la fabrication d'une cellule solaire tandem formée de QD Si et de c-Si est actuellement à l'étude (Conibeer et al. 2006). La clé consiste en la fabrication de QD de Si de types n et p dans les matrices présentées ci-dessus. De cette manière, des jonctions PN et PIN avec des caractéristiques optiques et électriques contrôlées pourront être fabriquées et incorporées dans une cellule solaire tandem plus complexe (Figure 1.11).

Des premiers résultats encourageants ont été obtenus en réalisant des empilements d'une couche de nanocristaux de Si dopés n ou p dans une matrice de SiO_2 sur des plaquettes de Si p ou n. Les jonctions créées ont obtenus des rendements de 10,5% (Hao et al. 2009a) et ~13,0% (Park et al. 2008) respectivement. Une homojonction PIN à base de QD de Si a aussi été fabriquée sur un substrat de c-Si. Son rendement a été mesuré à ~10,4%. (Park et al. 2008). Cela représente le premier pas vers la réalisation de ce Graal.

Pour conclure, la diminution de la taille d'un matériau provoque la limitation des théories classiques. La mécanique quantique permet d'estimer une densité de probabilité $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ qu'une particule se trouve à une position \mathbf{r} de l'espace au temps t . Les solutions de cette équation dépendent fortement des conditions aux limites et bien entendu de la taille du nanocristal. De ce fait, la physico-chimie de surface de tels matériaux est d'une importance cruciale dans les propriétés de ces derniers. Par exemple, il a été vu que l'absorption et l'émission des photons, donc les propriétés optiques, sont fortement impactées.

1.2.2 Propriétés optiques

La mise au point de cellules solaires en couche mince de Si (a-Si et $\mu\text{c-Si}$) a notamment été permise grâce à une meilleure absorption optique de ces matériaux par rapport au Si massif. Les épaisseurs de matériau ont pu être fortement réduites ; les couches minces de quelques centaines de nm à quelques μm (a-Si:H et $\mu\text{c-Si:H}$) ayant un pouvoir absorbant proche à quelques centaines de μm de c-Si. Il est important d'introduire ici quelques concepts utiles comme l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , le coefficient d'absorption α ... Ils sont directement reliés à la structure de bande du matériau. Cette dernière est présentée dans ce qui suit.

1.2.2.1 Structure de bandes et constante diélectrique

L'interaction d'un photon d'énergie $h\nu$ avec les électrons e^- d'un semiconducteur peut induire trois processus distincts qui définissent l'effet photoélectrique :

- L'absorption fondamentale : saut d'un e^- de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC),
- L'émission spontanée : un e^- de la BC retombe à un état vide de la BV,
- L'émission stimulée : un photon peut induire une transition d'un e^- de la BC vers un état libre de la BV avec émission d'un deuxième photon de même énergie.

Ces différents processus sont conditionnés par les règles qui régissent les chocs élastiques entre deux particules : la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, donc du vecteur d'onde \mathbf{k} . Les transitions inter-bandes se font donc avec conservation de \mathbf{k} . Elles sont radiatives, c'est-à-dire accompagnées de l'absorption ou de l'émission d'un photon si elles sont verticales dans l'espace des \mathbf{k} . C'est pourquoi ces phénomènes sont bien plus importants pour les matériaux à bande directe où le maximum de BV et minimum de BC ont le même vecteur \mathbf{k} (gap direct).

Dans les semiconducteurs à bande directe les transitions électroniques entre les extrema suivent la règle de conservation de \mathbf{k} , sont verticales, et donc radiatives (Figure 1.12 a). Pour les semiconducteurs à bande indirecte ces mêmes transitions sont obliques et donc non radiatives (Figure 1.12 b). Cependant des transitions non verticales dans l'espace des \mathbf{k} peuvent être radiatives grâce à l'apport des phonons afin de respecter la règle de

conservation de k . Cela provoque une thermalisation des porteurs (Figure 1.12 c) qui peut aussi avoir lieu lors de l'absorption d'un photon très énergétique $h\nu \gg E_g$.

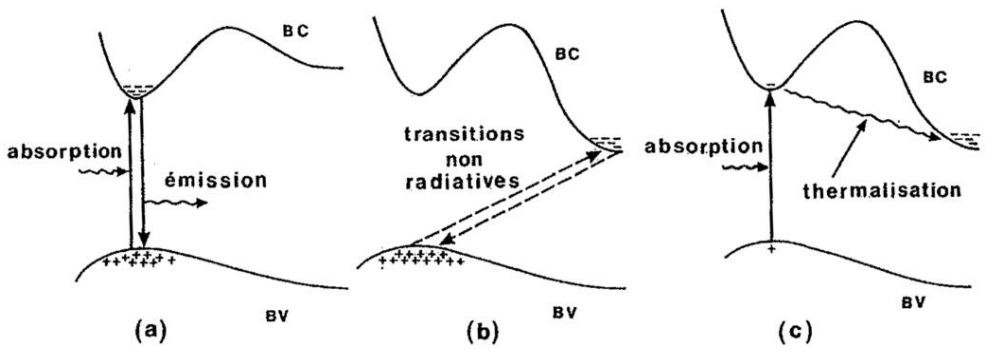


Figure 1.12 Transitions électroniques entre les extrema des bandes de valence et de conduction. Semiconducteur à bande interdite : a) directe et b) indirecte. c) absorption $h\nu$ directe de photons dans un semiconducteur à bande interdite indirecte (Mathieu 2004)

L'a-Si a été défini plus haut comme un matériau n'ayant pas d'organisation cristalline à moyenne et longue distance. D'un point de vue optique et électrique, cette définition n'est pas suffisante. La structure n'étant pas périodique, le théorème de Bloch n'est plus applicable. De sorte que les états électroniques ne peuvent être décrits par des valeurs k discrètes dans l'espace réciproque. Les densités d'états (DOS), qui quantifient le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée, sont alors utilisées. Les bandes permises et interdites sont toujours présentes. En effet, la forme des DOS en fonction de l'énergie est principalement déterminée par les configurations locales des liaisons électroniques (Mathieu 2004). Le a-Si est donc défini comme un matériau sans bande interdite abrupte mais possédant une continuité de densité d'états donnant naissance à des queues de bande (queue d'Urbach) et certains états localisés intra-bande (Anderson 1958). Une représentation générale du a-Si:H avec des valeurs classiques de DOS est donnée dans la Figure 1.13.

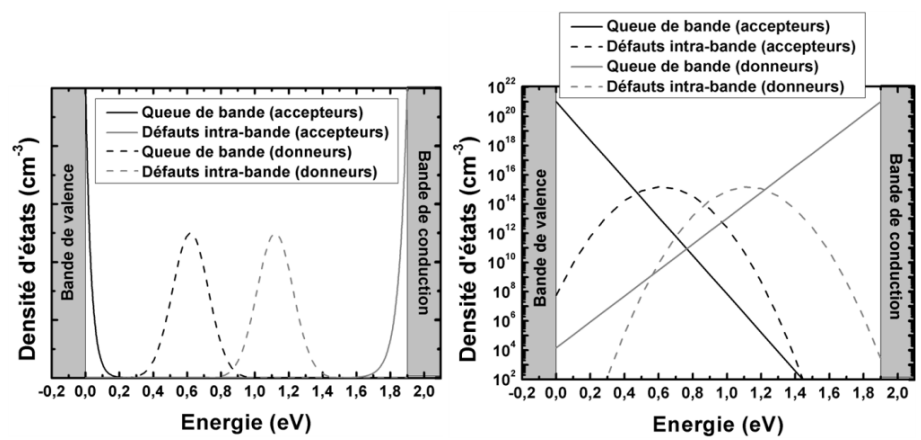


Figure 1.13 Représentation des DOS du a-Si:H en représentation linéaire avec exacerbation des défauts intra-bande (gauche) et échelle logarithmique (droite)

Ces défauts profonds ont un impact important sur la mobilité des porteurs. Ce point est discuté dans la section 1.2.3. Les queues de bandes sont plus ou moins étendues provoquant les différences d'absorption entre divers a-Si. Le μ c-Si étant un mélange entre des zones amorphes et de très petits grains de c-Si, il présente aussi des queues de bande qui accroissent l'absorption pour $E < E_{g,c-Si}$. Les couches de NP de Si présentent des comportements similaires qui vont être décrit par la suite.

La fonction diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ est très utile pour l'étude des propriétés optiques car elle est unique pour chaque matériau et permet de déterminer les paramètres (n , k et α) qui y sont liés. L'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k (Equation 1.10) et le coefficient d'absorption α exprimé en cm^{-1} (Equation 1.11) sont plus souvent utilisés étant donnée la complexité de ce paramètre (nombre complexe).

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad \text{Equation 1.10}$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Equation 1.11}$$

1.2.2.2 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est pratique pour étudier les propriétés optiques d'un matériau. Il représente la capacité d'un matériau à absorber un photon d'énergie spécifique et est généralement exprimé en cm^{-1} . Le flux de photon $\Phi(E,x)$ d'énergie $h\nu$ à l'abscisse x à l'intérieur du semiconducteur s'écrit donc en fonction du flux incident Φ_0 ,

$$\phi(h\nu, x) = (1 - R(h\nu))\phi_0(h\nu)e^{-\alpha(h\nu)x} \quad \text{Equation 1.12}$$

où $R(h\nu)$ est le coefficient de réflexion et $\alpha(h\nu)$ le coefficient d'absorption. Donc plus le coefficient d'absorption est important, moins la profondeur de pénétration est élevée. Il peut être calculé à partir de plusieurs mesures : ellipsométrie, spectrophotométrie ou spectroscopie de déflexion photothermique. La Figure 1.14 a) représente les coefficients d'absorption calculés à partir de l'Equation 1.11 pour l'a-Si (Aspnes and Studna 1983), le silicium poreux (PS) et le c-Si (Polyanskiy) et le μ c-Si (Stutzmann 1994).

Il est visible que l'absorption du silicium est fortement changée par sa cristallinité. L'a-Si a une très forte absorption entre 1,7 et 3,4 eV. Le μ c-Si montre une absorption plus forte que le c-Si pour presque toutes les énergies, notamment les faibles, même pour $E < E_{g,c-Si}$. Cet effet est dû à la présence de queues de bande. La Figure 1.14 b) montre le coefficient d'absorption pour des films de NP Si. Il est supérieur à celui du μ c-Si sur quasiment tout le spectre solaire. Cet aspect rend encore plus intéressant l'utilisation de NP Si pour la fabrication de cellules solaires en couches minces.

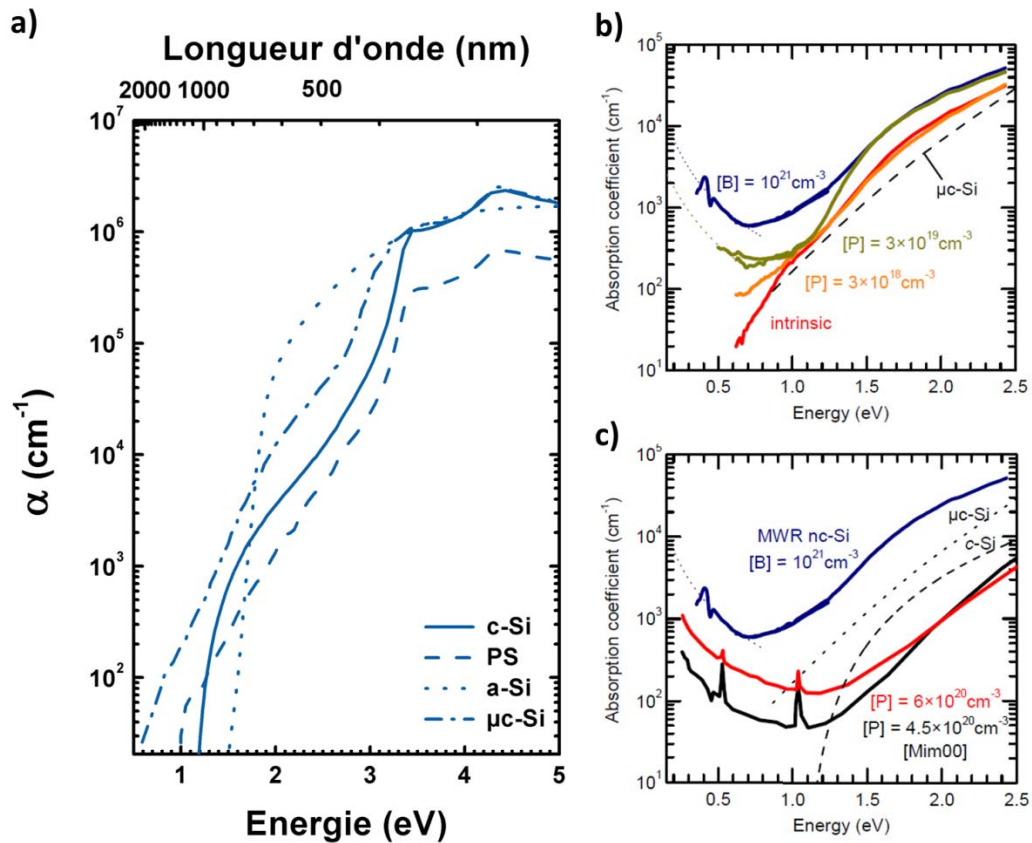


Figure 1.14 a) Coefficient d'absorption du silicium pour différentes cristallinités. Comparaison des coefficients d'absorption de : b) couches de nanocristaux de silicium avec différents niveaux de dopage et types d'impuretés et c) une couche de nanocristaux de silicium dopés au phosphore [Mim00] dans une matrice de SiO₂ ou juste déposés sur un substrat (Lechner 2009)

Pour des hauts niveaux de dopage, la concentration en porteurs libres N dans le matériau est très importante. Comme pour les métaux, une résonance plasmonique apparaît augmentant de ce fait l'absorption dans le domaine des basses énergies (ligne pointillée dans Figure 1.14 b et c). Ce phénomène peut être décrit comme celui associé à un métal dans la théorie de Drude (Lechner 2009). La Figure 1.14 b) démontre que ce modèle donne une bonne approximation des mesures expérimentales. Les mesures optiques peuvent donc permettre de déterminer la concentration des porteurs et/ou leur mobilité sans contact.

La comparaison de deux études (Lechner 2009; Mimura et al. 2000) indiquent que la présence d'une matrice d'oxyde de silicium autour des NP provoque une réduction des valeurs de coefficient d'absorption (Figure 1.14 c). Cela est attribué à la passivation des défauts de surface par l'oxyde de silicium. Il faut donc prendre une grande précaution pour utiliser cette méthode afin de déterminer les concentrations et mobilités des porteurs.

La présence d'impuretés et cette passivation du silicium provoquent tous les deux de forts changements dans les propriétés électriques de matériaux fabriqués à partir de NP Si.

1.2.3 Propriétés électriques

Dans le cas de couches minces composées de grains cristallins de quelques nanomètres ou centaines de nanomètres le transport électrique des porteurs peut être fortement affecté par la présence de joints de grain et de défauts (Mayadas et al. 1969; Mayadas and Shatzkes 1970). Cet effet est exacerbé pour une couche mince composée de nanocristaux semiconducteurs où le transport des porteurs est bien plus complexe que dans les métaux. De plus, la forte affinité du silicium pour l'oxygène provoque une oxydation de surface des nanocristaux ce qui peut ajouter une barrière physique supplémentaire pour le transport des charges.

La conductivité d'un matériau composé d'une grande quantité de nanocristaux semiconducteurs dépend fortement du degré de remplissage de ce dernier. Encore plus si la matrice dans laquelle baignent ces nanocristaux ne contribue pas elle-même à la conduction. Une théorie mathématique, la théorie de la percolation, décrit ce type de problème (Kirkpatrick 1973). Elle assure qu'une densité minimale, le seuil de percolation, doit être atteinte pour obtenir une conductivité macroscopique. Elle est directement liée au recouvrement des fonctions d'ondes définies par l'équation de Schrödinger.

Une étude du comportement du transport et de la photoluminescence des NC Si baignés dans une matrice de SiO_2 a été menée en fonction de trois paramètres : la conduction interne aux NC, l'espacement entre les NC et leur connectivité (Balberg et al. 2007). Les deux premiers paramètres définissent le transport global avec une augmentation conséquente de la conductivité du silicium pour une densité de NC Si d'environ 25-40% dans une matrice de SiO_2 qui définit le seuil de percolation de ce système.

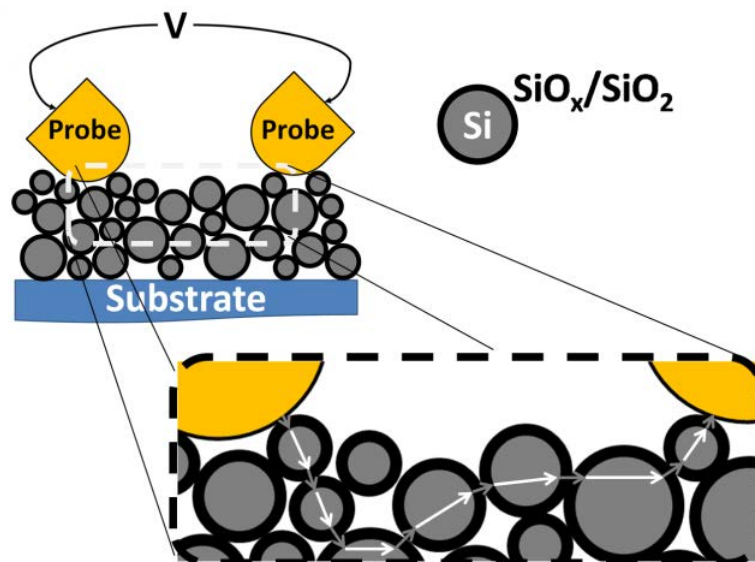


Figure 1.15 Représentation schématique du transport des porteurs dans les couches minces de NP de Si enrobées ou oxydées. Les parties cristallines sont présentées en gris et les barrières aux joints de grains sont représentées en noir.

Une représentation schématique du problème est représentée dans la Figure 1.15. Sur le chemin d'une pointe à une autre, un électron ou un trou devra passer par des joints de grain (GB) et/ou différents matériaux (oxyde). La connexion entre deux NP Si peut être définie ici comme un joint de grain.

1.2.3.1 Transport par effet tunnel

La réactivité des surfaces libres du silicium avec l'oxygène provoque une oxydation rapide des nanoparticules non protégées ou non oxydées. Une couche mince (~0,5-1 nm) de dioxyde de silicium se forme au-dessus d'une couche d'oxyde non stœchiométrique (SiO_x avec $0 < x < 1$) (Queeney et al. 2004). Les porteurs transportés dans le cristal voient donc une barrière de potentiel à l'interconnexion de deux particules oxydées (Figure 1.10 a). Elle empêche le transport des porteurs mais les ailes exponentielles de la fonction d'onde des porteurs s'étendent à travers cette barrière (comme pour un réseau de NC Si dans une matrice de SiO_2 , SiC ou Si_3N_4 ...). Si elle est suffisamment fine un effet tunnel est donc probable. Les effets tunnels principaux sont représentés dans la Figure 1.16 et décrits ci-après.

Il est nécessaire d'introduire la densité de courant j qui résulte du déplacement des électrons (en quantité n) de mobilité (Equation 1.3) μ_n et des trous (en quantité p) de mobilité μ_p sous le champ électrique E . Elle est définie par (Sze 1981)

$$j = j_n + j_p = \sigma E, \sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad \text{Equation 1.13}$$

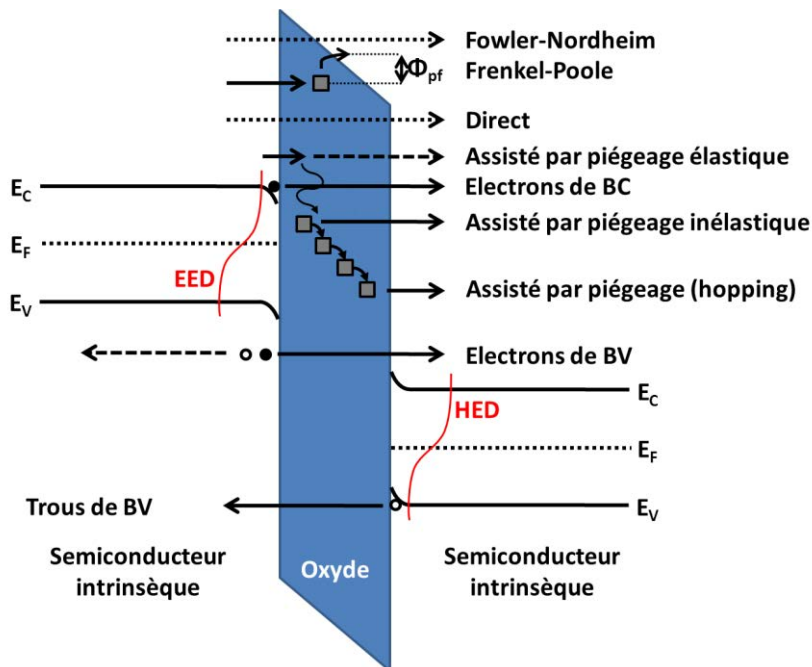


Figure 1.16 Représentation schématique des phénomènes de tunnel dans une structure semiconducteur intrinsèque – diélectrique – semiconducteur intrinsèque sous tension positive appliquée à droite. Les distributions d'énergie des électrons EED et des trous HED sont indiquées.

i. Effet tunnel Fowler-Nordheim

C'est le mécanisme dominant dans les structures Métal-Oxyde-Semiconducteur particulièrement quand l'oxyde est épais. Il implique que les porteurs bougent librement au travers de ce dernier avec l'aide du champ électrique E_{ox} . Ce mécanisme a été obtenu pour des dispositifs MOS réalisés à partir de nanocristaux et nanopiliers de Si (Lin et al. 2007) et des transistors à grille flottante (Walters et al. 2005).

ii. Poole-Frenkel Emission

Ce mécanisme d'effet tunnel est fréquent dans les isolants déposés qui contiennent une grande densité de défauts structuraux (par exemple dans le Si_3N_4). Ils provoquent l'apparition de nouveaux états d'énergie, des pièges, proches du bord des bandes. Ces derniers capturent et émettent des porteurs causant alors des perturbations dans le flux de courant. A partir de ces pièges un processus d'émission thermoionique est possible. Ce mécanisme a aussi été observé pour des NC Si intégrés dans une matrice de SiO_2 (Pi et al. 2006).

iii. Courant limité par charge d'espace (Space Charge Limited Current - SCLC)

Pour les dispositifs où les porteurs peuvent entrer facilement et bouger librement dans l'oxyde, la forte densité de porteurs de charge provoque l'apparition d'un champ électrique qui limite la densité de courant de dérive. Ce type de transport est généralement observé dans l'a-Si, dans les oxydes conducteurs où les couches de NP Si à cause de leur densité continue d'états. La densité de courant peut être exprimée par l'équation suivante (Sze 1981)

$$J_{SCLC} = aV + bV^n \quad \text{Equation 1.14}$$

où a et b sont des constantes et n un paramètre lié à la distribution d'états localisés dans l'oxyde. Le premier terme de l'Equation 1.14 produit donc un comportement ohmique à faible champ alors que le second donne une loi de puissance caractéristique à haut champ. Généralement, $n=2$ mais peut valoir plus quand une distribution hétérogène de taille de grains est présente dans le matériau. De plus, la chimie de surface des nanoparticules a un impact important sur n . (Burr et al. 1997; Pereira et al. 2011).

1.2.3.2 Transport par saut (Hopping)

Dans les matériaux décrits dans ce travail, la densité d'état des défauts est de l'ordre de 10^{12} - 10^{19} cm^{-3} (Johnson et al. 1983) ; il est donc probable que la conduction soit en grande partie contrôlée par ces derniers agissant comme des pièges. Cela est connu comme un transport par hopping. Ce mécanisme correspond à des sauts incohérents des porteurs entre des états isolés. Il est facile d'identifier ce phénomène car la conductivité suit une loi en température associé à une énergie d'activation du phénomène de hopping. Une étude sur des

films de NP Si montre un changement de mécanisme de transport de SCLC à du hopping sur les chemins de percolation à basse température. (Rafiq et al. 2005)

1.2.3.3 Joints de grains et défauts

La conduction dans les couches minces de Si polycristallin est fortement influencée par les joints de grain (GB). Ils peuvent être composés d'une fine couche d'oxyde (quelques angströms), d'une part de matériau amorphe ou de défauts cristallins (fautes d'empilement) entre deux grains désorientés. A l'interface entre le Si et le SiO₂ une concentration de défauts d'environ 10¹² cm⁻² est typiquement présente après passivation thermique (Johnson et al. 1983). Dans le pc-Si une densité de pièges aux joints de grain de 3,34×10¹² cm⁻² localisée à 0,37 eV au-dessus de la bande de valence a été mesurée (Seto 1975). Elle provoque un transport longitudinal aux joints de grain par émission thermoïonique. Une correction doit être apportée pour des cristallites de taille <10 nm car des effets de charge des électrons commencent à influencer le mécanisme de conduction. (Durrani and Rafiq 2009)

1.2.3.4 Applications des propriétés électriques spécifiques des NP Si

i. Transistors en couche mince TFT

Un TFT est un transistor à effet de champ (FET) utilisant une couche mince comme matériau actif. Il est composé d'un substrat bas coût (verre, plastique...) servant de support mécanique, d'une couche diélectrique, de trois contacts métalliques (drain, source et grille) et d'une couche active semiconductrice. Cette dernière forme le canal qui transporte les porteurs de charge entre la source et le drain quand la tension appliquée sur la grille est suffisante. On parle de tension de seuil. La représentation schématique de la Figure 1.17 a) est appelée grille basse (« bottom gate »).

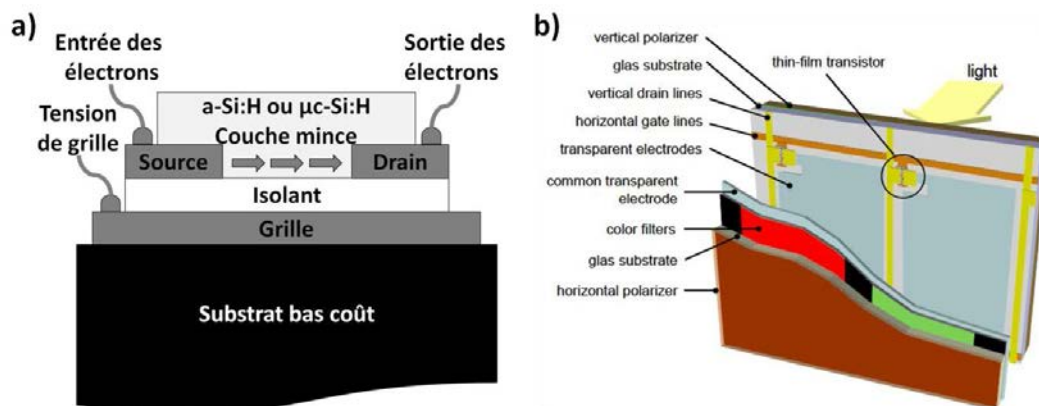


Figure 1.17 Schéma en coupe : a) d'un TFT à grille basse et b) d'un écran plat à base d'un TFT (Dosev 2003).

Ces transistors sont généralement utilisés dans les écrans plats (Figure 1.17 b). Des transistors en couche mince (TFT), généralement fabriqués à partir d'a-Si:H ou $\mu\text{c-Si:H}$, sont apparus comme une solution permettant de réduire les coûts de production en utilisant des quantités plus faibles de matériau semiconducteur. De plus, ils sont réalisables avec des procédés de fabrication grande surface (PECVD) et compatibles avec des substrats bas-coûts : plastiques et verres (Le Comber et al. 1979).

Quelques TFT ont été réalisés à partir de procédés utilisant des précurseurs liquides. Des mobilités de 10^8 et $6,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été obtenues pour des couches minces de pc-Si déposées par « spin coating » et jet d'encre respectivement (Shimoda et al. 2006). Ces valeurs sont bien supérieures à celles obtenues par procédés en voie liquide pour les TFT en matériaux organiques et même celles pour des couches d'a-Si:H fabriquées par PECVD ($\leq 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). La société Kovio a pour sa part déposé un brevet pour la fabrication de TFT à partir d'une encre à base de précurseur de silicium imprimée par jet de matière ou sérigraphie et recuite par laser (Cleeves 2010). Des transistors à effet de champ fabriqués par sérigraphie à partir d'une encre de NP Si et avec des performances comparables avec le a-Si:H ont été obtenues sans aucun post-traitement thermique (Härting et al. 2009). D'autres ont été obtenus par « spin coating » de suspensions de nanoparticules de Si dopées au bore (10^{19} cm^{-3}) et au phosphore ($3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) séchées puis gravées au HF et enfin recuites au laser (Lechner 2009). Enfin des nanostructures comme les nanofils de Si ont aussi été utilisées pour fabriquer le canal des TFT (Chen et al. 2007; Durrani and Rafiq 2009).

Les résultats sont prometteurs et encourageants mais les TFT fabriqués à base de NP de Si ne peuvent pas encore concurrencer les bas coûts des TFT à base de polymères ou les bonnes mobilités obtenues avec un canal en a-Si:H. Les bons résultats du FET fabriqué par Härting et al. sont dus aux fortes épaisseurs de NP Si imprimées par sérigraphie. Pour le moment les faibles mobilités obtenues sont liées aux faibles densités des couches de NP de Si et à la présence de barrières entre les grains cristallins. Cela provoque une mobilité électrique faible ($< 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). L'utilisation de substrats bas coûts implique des recuits à basse température ($< 300 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les plastiques et $< 500 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le verre) ou des recuits n'impactant pas ces derniers (recuit laser, recuit photonique). Il devient alors compliqué d'améliorer la mobilité des porteurs dans ces couches. Une amélioration des mobilités pour arriver à des valeurs plus proches de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ validerait définitivement l'intérêt de cette technologie pour des applications industrielles (Holman et al. 2010).

ii. Diminution de la résistance de contact dans une cellule solaire c-Si

Comme expliqué plus haut, les résistances séries tendent à diminuer le courant collecté réduisant ainsi le rendement des cellules photovoltaïques. Ces résistances sont principalement situées entre les doigts et les couches de contact. Des cellules solaires avec un émetteur sélectif ont été développées afin de les réduire au maximum. Elles diffèrent des

cellules classiques par l'introduction d'une couche fortement dopée de type n^{++} sous les doigts. Cependant, cette région fortement dopée doit être la plus fine possible sous peine de diminuer fortement le photocourant par des recombinaisons en son sein. C'est pourquoi ces dopages sont généralement réalisés par laser (Colville 2009).

Dernièrement, Innovalight a proposé un nouveau type de cellule solaire à émetteur sélectif en utilisant une encre à base de nanoparticules de Si fortement dopées qui peut être déposée soit par impression par jet de matière ou par sérigraphie. Grâce à ce procédé, un gain de 1% de rendement est obtenu (Antoniadis et al. 2010) et de grandes réductions de coût comparées à un procédé laser classique pour une cellule solaire à émetteur sélectif.

1.2.4 Propriétés vibratoires

Les propriétés vibratoires des nanomatériaux sont très différentes de celles des matériaux massifs en raison de l'impact des conditions aux limites et du grand nombre d'interfaces limitant la propagation des phonons (quantum d'énergie de vibration dans un matériau cristallin). Une des rares méthodes permettant de caractériser les propriétés vibratoires de manière locale est offerte par l'effet Raman (Raman 1928; Raman and Krishnan 1928).

L'intérêt croissant pour les nouvelles formes de Si a généré des études approfondies afin de comprendre les modifications des propriétés vibratoires avec le changement de taille des cristallites. De premières analyses Raman sur du a-Si et μ c-Si ont montré un déplacement du pic du silicium vers les fréquences plus faibles ainsi qu'un élargissement du pic pour ces deux matériaux (Iqbal and Veprek 1982). Cet effet a été attribué au confinement des phonons à cause de la taille finie des cristaux (Richter et al. 1981). Grâce à ces développements, les analyses Raman sont utilisées pour analyser la taille d'une population de nanoparticules et leur changement en cristallinité provoqué par les recuits.

1.2.4.1 Spectroscopie Raman

Un matériau soumis à une radiation monochromatique peut réfléchir, absorber, transmettre ou diffuser une onde incidente. Le spectre de la lumière diffusée est composé de différents pics : un pic de diffusion Rayleigh et des pics de diffusion Raman. Alors que le premier correspond aux photons diffusés de même fréquence que l'onde incidente (diffusion élastique), les deuxièmes ont des fréquences différentes (diffusion inélastique) et le déplacement de fréquence est caractéristique du matériau. C'est le déplacement Raman.

La diffusion Raman est composée de deux contributions : les raies Stokes et anti-Stokes. Les premiers correspondent à un déplacement de la fréquence initiale des photons (ν_0) vers de plus faibles valeurs ($-\nu_v$) alors que les deuxièmes correspondent à un déplacement vers de plus hautes valeurs ($+\nu_v$). La lumière diffusée inélastiquement contient une information unique et caractéristique sur les vibrations des liaisons du matériau analysé.

Les transitions Stokes proviennent d'un changement depuis l'état fondamental à l'état excité d'une molécule alors que les transitions anti-Stokes proviennent de la transition de l'état excité à l'état fondamental. De ce fait les pics Stokes sont plus intenses et donc souvent mesurés. Le ratio de leur intensité est donné par la relation (Poilblanc and Crasnier 2006)

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v}\right)^4 \exp\left(-\frac{h\nu_v}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 1.15}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et T la température absolue.

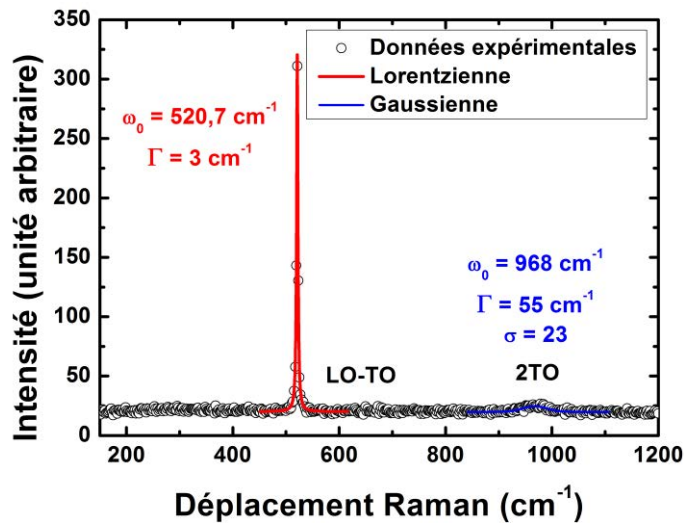


Figure 1.18 Spectre Raman étendu de la référence de c-Si. Le pic des phonons LO-TO est approximé par une loi Lorentzienne et le second ordre du pic transverse optique (2TO) est approximé par une gaussienne.

L'effet Raman peut affecter une molécule ou un cristal. Pour une molécule, le spectre Raman est représentatif de la vibration d'une liaison chimique. Pour un cristal, il est représentatif des phonons du matériau inspecté. Deux types de phonons existent dans les cristaux réels à trois dimensions : les phonons optiques et acoustiques. Les derniers ont des oscillations en phase avec les atomes voisins et correspondent à des ondes sonores dans le réseau. Ils sont séparés en longitudinaux (LA) et transverses (TA) par rapport à la direction de propagation de l'onde dans le réseau. Les phonons optiques ont des oscillations qui ne sont pas en phase avec les atomes voisins. Ils sont eux aussi séparés en longitudinaux (LO) et transverses (TO) en fonction de la direction de leur oscillation par rapport à la direction de propagation de l'onde. Ce sont eux qui participent principalement à l'effet Raman (Figure 1.18). Le pic du premier ordre Raman du c-Si correspond à une loi Lorentzienne centrée à $520,7 \text{ cm}^{-1}$ avec une largeur à mi-hauteur $\Gamma \sim 3 \text{ cm}^{-1}$ (De Wolf et al. 1998).

1.2.4.2 Modèle de confinement des phonons (Phonon Confinement Model - PCM)

Une conséquence de la réduction en taille est que les phonons se retrouvent confinés et ne peuvent plus se propager infiniment dans toutes les directions. La dispersion et les vitesses de groupe des phonons sont modifiées par les effets de bord. Il en résulte une non-continuité d'état dans l'espace réciproque \mathbf{k} pour les cristaux de très petite taille (dans au moins une direction) ou des matériaux amorphes. De ce fait, les phonons ne peuvent plus être décrits comme des ondes planes mais doivent être approximés par des paquets d'onde qui sont généralement calculés par la transformée de Fourier de la fonction d'onde des phonons confinés. Une étude appliquant ce modèle aux nanofils et couches minces compare différentes fonctions de pondération (Campbell and Fauchet 1986). En comparant ces calculs aux résultats d'Iqbal, Campbell *et al.* ont montré qu'une fonction de pondération de type gaussien (Richter et al. 1981) est la meilleure pour décrire le confinement spatial des phonons dans des cristaux sphériques ou colonnaires. Cependant, les films minces à cause des conditions aux bords, ne sont pas approximables par cette théorie. Dans la suite, les nanoparticules sont supposées sphériques et la transformée de Fourier peut donc être exprimée par la formule suivante (Campbell and Fauchet 1986)

$$|C(0, q)|^2 \cong \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{4a_m^2}\right) \quad \text{Equation 1.16}$$

où L est le diamètre du cristal, a_m le paramètre de maille du cristal et q le vecteur d'onde exprimé dans l'espace réciproque (espace des \mathbf{k}) en unité de $2\pi/a_m$.

L'intensité du premier ordre du spectre Raman $I(\omega)$ est donc donné par

$$I(\omega) \cong \int_0^1 \frac{|C(0, q)|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3q \quad \text{Equation 1.17}$$

où Γ_0 est la largeur à mi-hauteur du pic des phonons LO pour un matériau massif cristallin et ω l'énergie de vibration exprimée en cm^{-1} .

Pour le Si, la dispersion $\omega(q)$ du phonon LO peut être moyenné selon les directions symétriques Δ , Σ and Λ par la relation suivante de l'espace réciproque (Paillard et al. 1999)

$$\bar{\omega}(q_r) = \sqrt{522^2 - \frac{126100q_r^2}{|q_r| + 0,53}}, |q_r| < 0,5 \quad \text{Equation 1.18}$$

où q_r est le vecteur d'onde réduit qui doit être très petit ($|q_r| \ll 1$). Paillard *et al.* ont délibérément choisi une limite supérieure $q_{rMax}=0,5$. Cependant l'Equation 1.18 semble être

valide pour de plus grandes valeurs de q_r . Afin de calculer facilement l'intensité Raman, une zone de Brillouin sphérique est choisie et donc $d^3q_r=4\pi q_r^2 dq_r$ avec q_r variant de 0 à 1. Cette loi n'est donc valable que pour les cristallites supérieures à 2 nm de diamètre.

En choisissant pour la référence de c-Si : $a_m=0,543$ nm, $\omega_0=522$ cm^{-1} , $\Gamma_0=3$ cm^{-1} (Paillard et al. 1999) et en normalisant le spectre par son aire, le graphe 3D suivant peut être dessiné (Figure 1.19). **Il montre le déplacement et l'élargissement du pic avec la diminution du diamètre des cristaux. Ce modèle peut ainsi être utilisé pour remonter à la taille de ces derniers à partir des mesures Raman.**

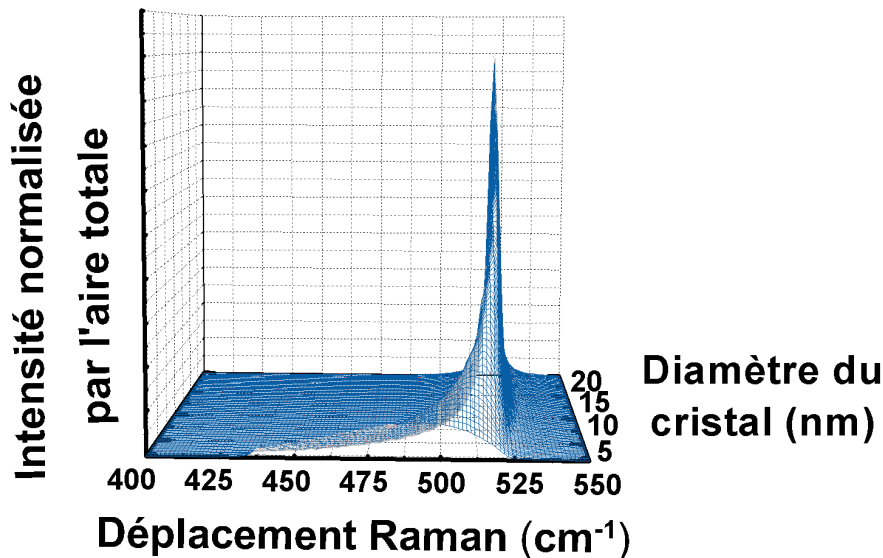


Figure 1.19 Spectres normalisés par l'aire de nanocristaux de Si en fonction de leurs diamètres. Calculés à partir du modèle de confinement des phonons et de la relation de dispersion des phonons de Paillard et al.

Cependant, une certaine déviation a été observée entre les mesures expérimentales et les valeurs théoriques calculées par le PCM. Ce dernier tend à sous-estimer le déplacement vers les plus faibles fréquences (Meier et al. 2006). Dans notre étude, après avoir corrigé les mesures pour aligner notre référence de c-Si avec le PCM (c-Si à 522 cm^{-1}), la déviation $\Delta\omega$ mesurée correspond aux tailles nanométriques mesurées par granulométrie laser.

1.2.4.3 Limitation de la dissipation des phonons par la nanostructuration du silicium

Les modes de dispersion des phonons sont fortement modifiés par le changement d'échelle comme le révèlent les mesures Raman et le PCM. De ce fait, les matériaux nanostructurés ont un potentiel très élevé en thermoélectricité en raison de leur forte réduction de la conductivité thermique des phonons. Cela est réalisé par l'ajout d'un grand nombre de joints de grain empêchant leur mode naturel de dissipation. Avant d'expliquer plus en profondeur ce point, il est nécessaire de donner quelques bases sur l'effet thermoélectrique.

i. Effet Thermoélectrique

En 1821, Seebeck découvrit qu'un potentiel électrique peut être créé à partir d'un gradient de température. Ce phénomène est appelé effet Seebeck et est exprimé par l'équation suivante

$$U = S\Delta T \quad \text{Equation 1.19}$$

où U est la tension de Seebeck, ΔT le gradient de température et S le coefficient Seebeck donné en $V.K^{-1}$. Il détermine la thermopuissance par Kelvin du gradient de température. Il est généralement faible pour les métaux (autour du $\mu V.K^{-1}$) mais est significatif pour les semiconducteurs (autour du $mV.K^{-1}$) pour lesquels la concentration de porteurs libres est fortement dépendante de la température. Le coefficient Seebeck peut être positif (matériau de type p) ou négatif (matériau de type n) dépendamment du type de porteur majoritaire (trous et électrons respectivement). L'opposé de l'effet Seebeck est l'effet Peltier et consiste dans la conversion de l'électricité en chaleur par le mécanisme opposé. Finalement, n'importe quel conducteur absorbe ou émet de la chaleur lorsqu'il conduit un courant avec un gradient de température entre deux points. C'est l'effet Thomson.

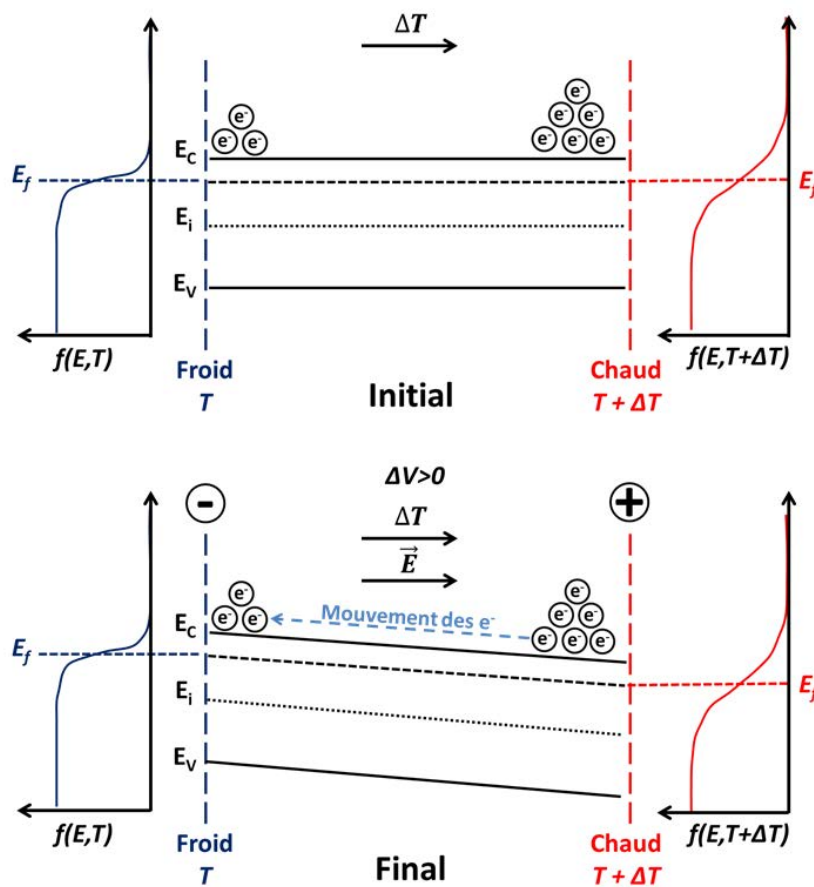


Figure 1.20 Diagramme de bandes et distributions de Fermi d'un semiconducteur de type n soumis à un gradient de température d'une extrémité à l'autre.

L'effet Seebeck est basé sur la modification de la fonction de Fermi d'un matériau semiconducteur soumis à un gradient de température. Prenons le cas d'un barreau de semiconducteur de type n dont les porteurs majoritaires sont les électrons (e^-). A basse température T (froid sur la Figure 1.20) la distribution de Fermi est abrupte et donc il y a peu d'électrons dans la bande de conduction (BC). Si une température $T+\Delta T$ est appliquée à l'autre bout du barreau de semiconducteur, la distribution de Fermi à cette extrémité s'étale augmentant de ce fait la quantité d'électrons dans la BC. Cette différence de concentration d'électrons crée une diffusion d'électrons « chauds » qui vise à équilibrer les charges, **un courant I** . Par la même occasion un champ électrique E est créé entre les accepteurs d'électrons produits par la diffusion des électrons et les électrons se groupant au bout « froid » du barreau. Si le gradient thermique est gardé constant et que la dissipation thermique est plus lente que la diffusion des porteurs, l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint. Une différence de potentiel ΔV distordant les bandes d'énergie du matériau est donc créée afin de contrebalancer la perte d'électrons « chauds », c'est **la tension de Seebeck**.

Un comportement similaire basé sur les distributions de Fermi des trous est obtenu après application d'un gradient thermique sur un matériau semiconducteur de type p. Des thermogénérateurs et réfrigérateurs thermoélectriques peuvent être conçus en mettant en série des semiconducteurs de type n et p.

ii. Facteur de mérite

Les définitions même de l'effet Seebeck et de la thermoélectricité montrent que la tension de Seebeck produite dépend des conductivités électrique et thermique du matériau. Afin de produire le maximum d'énergie électrique le matériau doit posséder la plus faible conductivité thermique tout en ayant la conductivité électrique la plus élevée possible. De plus, un équilibre doit être atteint entre ces deux paramètres et le coefficient Seebeck afin de produire la tension de Seebeck la plus importante. Un nouveau paramètre est donc introduit liant ces trois paramètres. C'est le facteur de mérite ZT défini par la relation suivante

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{phonon} + \kappa_{electron}} = \frac{S^2 T}{\rho (\kappa_{phonon} + \kappa_{electron})} \quad \text{Equation 1.20}$$

où S est le coefficient Seebeck, σ la conductivité électrique, ρ la résistivité électrique, T la température absolue et κ la conductivité thermique totale ($\kappa = \kappa_{electron} + \kappa_{phonon}$, les contributions électronique et du réseau cristallin respectivement). Le facteur de puissance $S^2 \sigma T = S^2 T / \rho$ est optimisé pour les matériaux semiconducteurs à énergie de bande interdite faible avec des concentrations de porteurs libres autour de 10^{19} cm^{-3} (Figure 1.21).

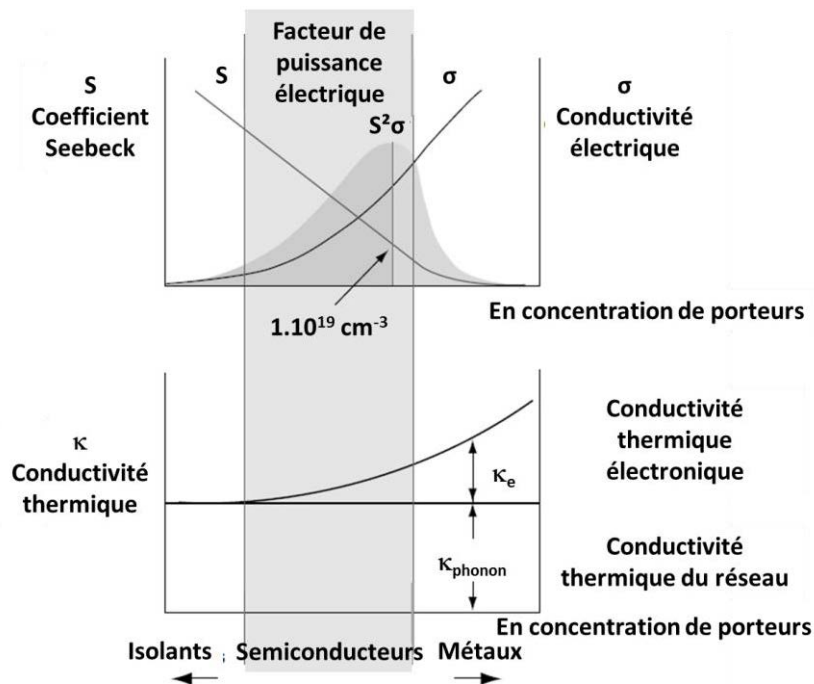


Figure 1.21 Relations entre la conductivité électrique, le coefficient Seebeck, le facteur de puissance et la conductivité par rapport à la concentration de porteurs libres. Modifiée à partir de (Rowe 2006)

L'apport des deux conductivités thermiques est donné sur cette même figure. Alors que celle du réseau est constante pour un matériau, l'électronique varie avec l'augmentation du nombre de porteurs et donc de la conductivité. En diminuant la conductivité thermique des phonons, il est alors possible de réduire fortement la conductivité thermique générale du matériau. Cela est rendu possible par l'augmentation du nombre de discontinuités du réseau, par exemple en utilisant des grains de taille nanométrique. De plus, pour les métaux ou semiconducteurs dégénérés (transition de Mott pour c-Si $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$) massifs, la conductivité thermique électronique est liée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz

$$\kappa_{\text{électron}} = L_{\text{Lorentz}} T \sigma \quad \text{Equation 1.21}$$

où L_{Lorentz} est le facteur de Lorentz dépendant du processus de diffusion des porteurs de charge et T la température absolue. Dans le cas de matériaux nanostructurés, l'introduction d'une grande quantité d'interfaces modifie la relation linéaire (Equation 1.21) entre la conductivité thermique et la conductivité électrique. La conductivité thermique générale est alors modulable sur mesure en jouant sur ces deux paramètres.

Depuis plusieurs années l'approche principale a consisté à chercher, caractériser et optimiser de nouveaux matériaux, généralement des semiconducteurs dégénérés sous forme massive. Selon l'édition spéciale du MRS Bulletin sur la thermoélectricité (Tritt and

Subramanian 2006), le meilleur matériau thermoélectrique aurait les propriétés électriques d'un matériau cristallin avec les propriétés thermiques d'un matériau amorphe ou de type vitreux, en anglais « phonon-glass-electron crystal behavior » (Slack 1995). L'utilisation de matériaux nanostructurés et notamment de nanoparticules de Si se situe dans cette approche.

iii. Dispositifs thermoélectriques à base de nanoparticules de silicium

Il a été calculé théoriquement que l'utilisation de matériaux confinés géométriquement devrait permettre d'obtenir des valeurs de $ZT > 1$ (Hicks and Dresselhaus 1993). Des valeurs de 2 ou 3 devraient même être atteintes. En effet, les nanomatériaux ont des conductivités thermiques bien plus faibles que les matériaux massifs (Figure 1.22 a).

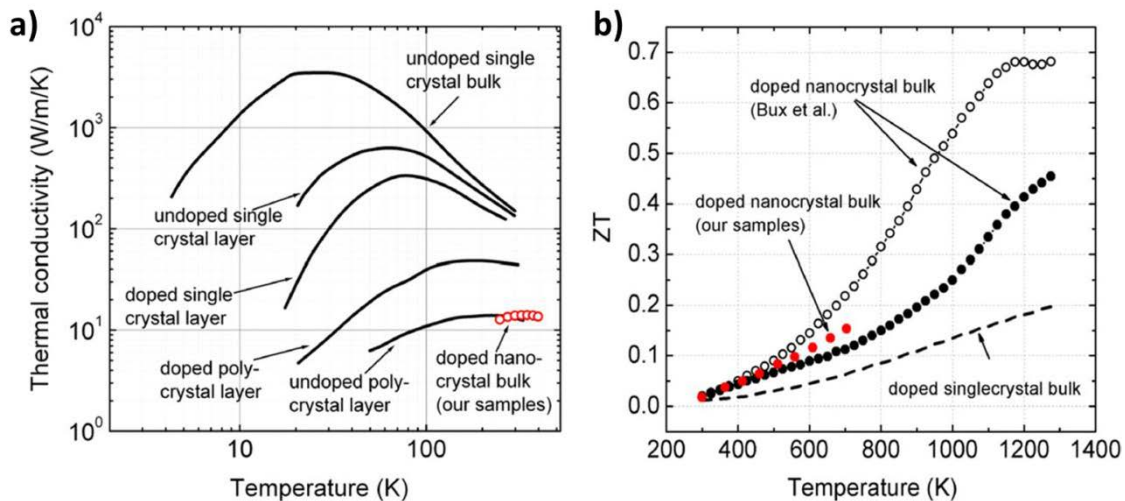


Figure 1.22 Conductivité thermique a) et ZT b) en fonction de la température pour différents types de Si (Petermann et al. 2011)

Cela est attribué à un confinement des phonons et/ou à une réduction de leur dispersion par l'introduction de nombreuses interfaces diminuant fortement la conductivité thermique de ces derniers. De ce fait, la conductivité thermique totale est fortement impactée. L'utilisation de matériaux nanostructurés permet donc une augmentation très forte du ZT si la conductivité électrique peut être conservée (Zlatic and Hewson 2008).

Des études sur la puissance thermoélectrique de dispositifs à base de nanoparticules de Si dopées produites par mécanosynthèse (Bux et al. 2009a; Bux et al. 2009b) et par synthèse plasma (Petermann et al. 2011) ont été menées. Des résultats de κ et de ZT pour différents types de Si sont montrés dans la Figure 1.22 a) et b) respectivement et comparés avec des valeurs de matériaux massifs. Bux *et al.* ont démontré une forte réduction de la conductivité thermique du réseau et une dégradation limitée de la mobilité électronique en utilisant du silicium massif nanostructuré. Une amélioration globale par un facteur 3,5 est obtenue par

rapport à un matériau monocristallin. C'est donc un matériau thermoélectrique haute température efficace et peu coûteux qui pourrait remplacer les alliages de SiGe qui sont bien plus chers à cause du prix du Ge.

Une étude présente l'effet thermoélectrique de couches de NP Si déposées par voie liquide (spin coating) et recuites par laser. Le plus grand pouvoir thermoélectrique (95 mV correspondant à $S=0,3$ mV/K pour un $\Delta T=320$ K) a été obtenu pour une concentration de dopants de 10^{19} cm⁻³. Une limite supérieure de la conductivité thermique $\kappa < 1$ WK⁻¹m⁻¹ a été obtenue. Cela représente une réduction par un facteur d'au moins 140 comparé au silicium massif et $ZT=10^{-3}$, soit un ordre de grandeur plus petit que le Si massif pour le même niveau de dopage. Cependant, le facteur de mérite est calculé à partir de la limite haute de la conductivité thermique et pourrait donc être bien plus élevé en fonction de la conductivité thermique réelle. (Lechner 2009; Lechner et al. 2007).

L'utilisation des nanomatériaux a permis une véritable révolution dans la recherche en thermoélectricité en permettant la décorrélation des conductivités thermiques du réseau et électronique. Il devient possible de réduire fortement la dissipation des phonons en dégradant peu la conductivité électrique. Un potentiel énorme s'offre aux chercheurs en ajoutant des méthodes de fabrication par voie liquide et les avantages créés par les propriétés thermodynamiques particulières des nanoparticules.

1.2.5 Propriétés thermodynamiques

La réduction en taille des matériaux rend difficile l'application des modèles classiques, des approximations de la théorie thermodynamique classique ont été mises en place afin d'expliquer les phénomènes de dépression des températures de fusion et le frittage des nano-objets.

1.2.5.1 Réduction de la température de fusion

En 1976, pour la première fois des expériences sur des nanoparticules d'or ont montré une réduction de la température de fusion T_m (Buffat and Borel 1976) qui avait été prédite théoriquement (Pawlow 1909). Après un certain nombre d'études sur les nanoparticules métalliques (Arcidiacono et al. 2004; Buffat and Borel 1976; Castro et al. 1990; Greer and Street 2007b), de nombreuses études se sont penchées sur les propriétés thermodynamiques de nanocristaux de matériaux semiconducteurs comme le CdS (Goldstein et al. 1992) et le Si (Goldstein 1996a; Goldstein 1996b; Schierning et al. 2008).

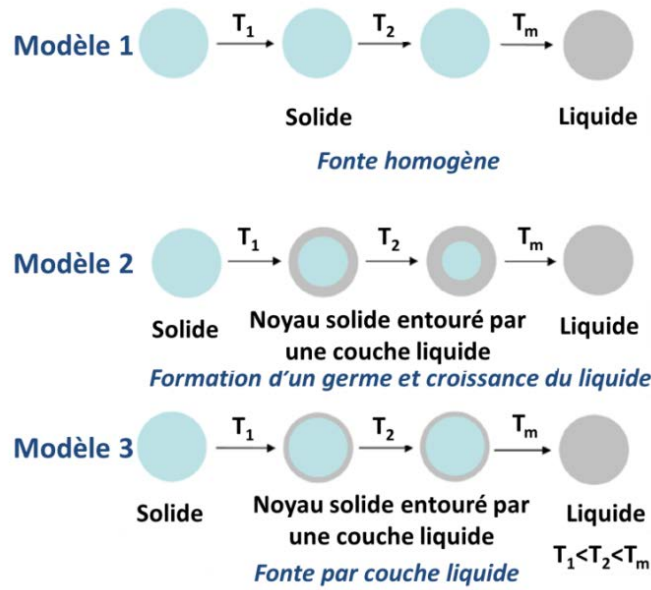


Figure 1.23 Trois différents modèles de fusion pour les nanoparticules. Modifiée depuis (Nanda 2009)

Trois modèles thermodynamiques, basés sur différentes hypothèses, sont couramment utilisés (Figure 1.23). Ils utilisent différents paramètres qui sont détaillés dans la Table 1.1.

Table 1.1 Paramètres utilisés pour le calcul des températures de fusion T_m du Si (Schierning et al. 2008)

Paramètre	Silicium
Température de fusion du matériau massif (K): T_o	1683
Chaleur de fusion (J/g): L_{fus}	1105
Densité de la phase liquide (g/cm ³): ρ_l	2,53
Densité de la phase solide (g/cm ³): ρ_s	2,33
Tension superficielle liquide-gaz (J/m ²): γ_{lv}	0,735
Tension superficielle solide-gaz (J/m ²): γ_{sv}	1,74
Tension superficielle solide-liquide (J/m ²): γ_{sl}	0,429
Enthalpie de fusion du matériau massif (kJ/mol): ΔH_o	50,2
Paramètre de Wautelet (nm): β (Wautelet 1991)	1.88

Le modèle de fonte homogène (modèle 1) suppose qu'il n'y ait pas de fusion de surface et que le volume complet du matériau fonde à la température $T_m(r)$. Il est obtenu en considérant que les énergies libres de Gibbs du solide G_s et du liquide G_l sont égales à $T_m(r)$ (Nanda 2009; Pawlow 1909). En adaptant l'équation d'Hanszen (Hanszen 1960), ce modèle a été appliqué à la fusion de nanoparticules d'or par la relation (Buffat and Borel 1976)

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{2}{L_{fus} r \rho_s} \left(\gamma_{sv} - \gamma_{lv} \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right\} \quad \text{Equation 1.22}$$

Le modèle de formation d'un germe et croissance du liquide (modèle 2) considère que la surface des nanoparticules fond en premier et que cette couche croît en épaisseur avec l'élévation de la température. L'hypothèse menant à l'Equation 1.23 est basée sur l'égalité du potentiel chimique de la couche liquide et du noyau solide (Couchman and Jesser 1977).

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{3}{L_{fus} r \rho_s} \left[\gamma_{sv} - \gamma_{lv} \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad \text{Equation 1.23}$$

Le modèle de fusion par couche liquide (modèle 3) considère qu'une fine couche liquide d'épaisseur δ se forme à la surface de la nanoparticule. Cette couche apparaît à basse température et reste inchangée jusqu'à la fusion totale de la NP. Cette hypothèse est basée sur l'équilibre entre les phases liquide et solide de la particule et est appelée équation de Hanszen-Wronski (Hanszen 1960; Wronski 1967)

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{2}{L_{fus} r \rho_s} \left[\frac{\gamma_{sl}}{1 - \delta/r_s} - \gamma_{lv} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right] \right\} \quad \text{Equation 1.24}$$

En utilisant le modèle 2, des limites hautes et basses de la température de fusion ont été définies (Couchman and Jesser 1977). Les limites basse et haute sont données respectivement par

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{2\gamma_{sl}}{L_{fus} r \rho_s} \right\} \quad \text{Equation 1.25}$$

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{3}{L_{fus} r} \left[\frac{\gamma_s}{\rho_s} - \frac{\gamma_l}{\rho_l} \right] \right\} \quad \text{Equation 1.26}$$

Les modèles 1, 2 et 3 et leurs adaptations par Couchman et Jesser sont basés sur des lois thermodynamiques à la température de fusion. Comme il a été défini plus tôt, cette théorie ne peut s'appliquer pour des cristaux de très petite taille. De ce fait, d'autres approches ont été développées afin de remédier ce problème. Un autre modèle supposant que la fréquence moyenne de vibration des phonons varie linéairement avec le nombre de défauts et de sites de surface a été utilisé (Wautelet 1990). Elle permet d'estimer la dépression du point de fusion d'un nanocristal à partir de seulement deux paramètres : la température de fusion du matériau massif T_0 et l'énergie de formation de défauts intrinsèques. Cette équation a été dérivée pour une large gamme de matériaux (Wautelet 1991).

$$T_m(r) \cong T_0 \left\{ 1 - \frac{\beta}{2r} \right\} \quad \text{Equation 1.27}$$

où β exprimé en nm est un paramètre dépendant des trois ratios suivant : du nombre d'atomes à la surface et dans la nanoparticule, du nombre de liaisons cassées par atome de surface et de la quantité de liaisons par défaut intrinsèque.

Finalement une approche top-down a été développée pour décrire différentes températures caractéristiques : températures de fusion, Debye, Curie et supraconductivité (Guisbiers and Buchailot 2009). L'Equation 1.28 est basée sur le ratio surface/volume des nanostructures et la statistique (Fermi-Dirac et Bose-Einstein) que suivent les particules impliquées (électrons dont les liaisons atomiques sont brisées, phonons, spins non couplés de la bande de valence et paires d'électrons de Cooper) dans le phénomène concerné (fusion, vibration, ferromagnétisme et supraconduction respectivement). Pour la température de fusion la relation est donnée par (Guisbiers and Buchailot 2009)

$$T_m(r) = T_0 \left\{ 1 - \frac{\alpha_{shape}}{2r} \right\} \text{ avec } \alpha_{shape} = \left[\frac{2r(\gamma_{sv} - \gamma_{lv})}{\Delta H_0} \right] (A/V) \quad \text{Equation 1.28}$$

où A est la surface et V le volume de la particule. Pour une particule sphérique $A/V=3/r$. ΔH_0 est l'enthalpie de fusion du matériau massif.

Aucun de ces modèles ne permet d'expliquer d'une manière prédictive le comportement en température des NP. Cependant, en utilisant les équations ci-dessus et les paramètres définis dans la Table 1.1, une estimation de la température de fusion de NC Si peut être obtenue pour ces différents modèles et comparée à des valeurs expérimentales (Bet and Kar 2006; Goldstein 1996a; Schierning et al. 2008) (Figure 1.24).

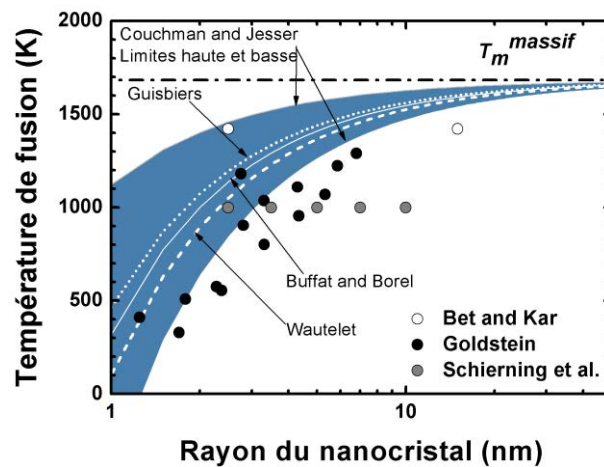


Figure 1.24 Température de fusion de nanocristaux de Si en fonction de leur rayon.

La comparaison des données expérimentales et des modèles théoriques et/ou semi-empiriques montre la limitation de ces derniers. En effet, bien que la tendance générale soit respectée, les modèles semblent sous-estimer la dépression du point de fusion des NC Si (Figure 1.24). Ces modèles fonctionnent seulement partiellement dû au fait que la physico-chimie de surface des nanoparticules n'est pas prise en compte.

Cet effet a un impact direct sur le frittage des nanoparticules qui est souvent défini comme le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur et de la pression. Ce changement morphologique est décrit par plusieurs étapes.

1.2.5.2 Etapes de frittage

Le frittage est un mécanisme physique complexe qui consiste en la création de liaisons entre une ou plusieurs particules quand elles sont soumises à une énergie extérieure (souvent thermique). La force motrice thermodynamique du frittage est la réduction de l'énergie de surface. A l'interface entre les deux particules une liaison physique se forme, le cou. L'équation de Laplace donne la contrainte mécanique associée à la courbure de la surface (German 1996)

$$\sigma = \gamma\zeta = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Equation 1.29}$$

où γ est l'énergie de surface du matériau et ζ sa courbure données par les rayons de courbure des surfaces r_1 et r_2 .

L'intérêt de l'usage de particules de taille nanométrique apparaît donc évident, la force motrice augmentant en $1/r$. Une loi de changement d'échelle donne le temps nécessaire pour produire, par frittage à une température donnée, des changements géométriques similaires de systèmes de particules différant seulement par leur taille (Herring 1950). L'expression générale est la suivante

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^n \quad \text{Equation 1.30}$$

où r est le rayon de la particule, Δt le temps nécessaire pour produire un changement de forme donné et n est un paramètre dépendant du mécanisme de frittage variant de 1 à 4 ; sa valeur peut être trouvée dans la table de l'annexe B.

Il n'y a pas de valeur fixe de début de frittage. Cependant certaines études considèrent qu'il débute à partir de $T > 0,25T_m$ (Ashby 1974) alors que d'autres considèrent des valeurs un peu plus élevées $T > 0,3T_m$ (Alymov et al. 1994). Il apparaît alors clairement que les particules

de taille nanométrique ont des températures de début de frittage plus faibles que les particules micro et macrométriques.

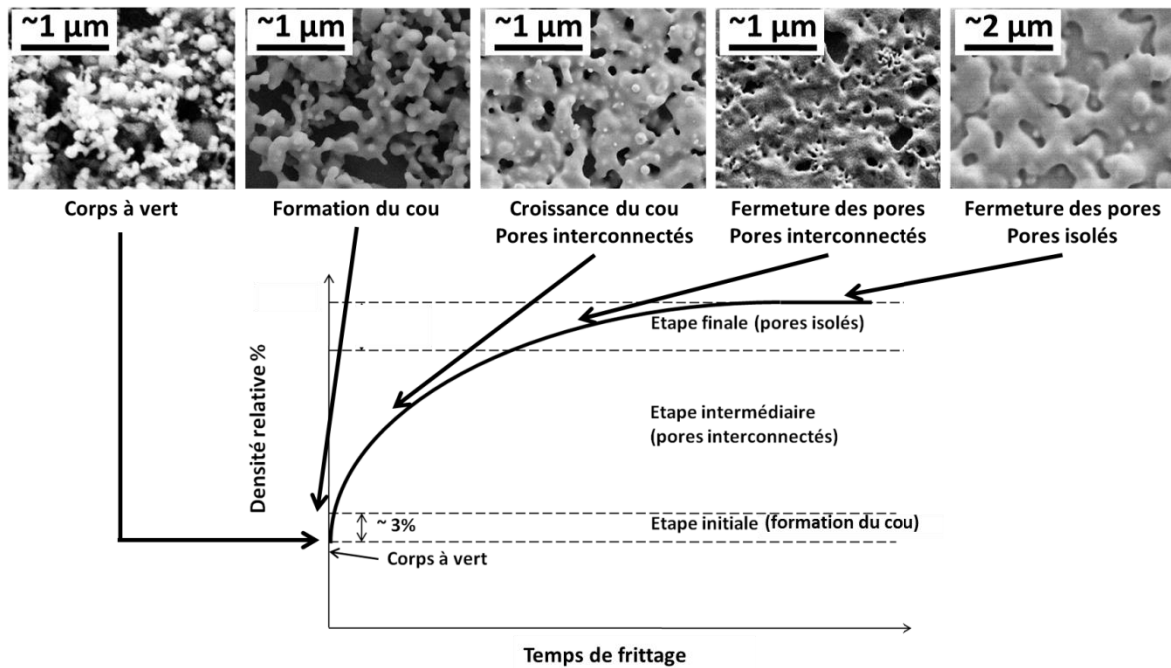


Figure 1.25 Schéma de l'évolution de la densité relative en fonction du temps de frittage.

Conventionnellement, le frittage est décrit comme un procédé en trois étapes séquentielles. Une étude de référence dans le domaine (Ashby 1974) a inclus une étape décrivant la formation instantanée du cou par des forces atomiques (Easterling and Tholen 1972) quand deux particules sont mises en contact. Il est évident que la chimie de surface des particules est de première importance dans ce procédé (Hawa and Zachariah 2005). Le matériau est dans un état qui est appelé corps à vert. La Figure 1.25 représente l'évolution de la densité relative (densité au temps t /densité du matériau massif) en fonction du temps de frittage. Les étapes sont indiquées sur le graphe de densité relative et illustrées à l'aide d'images MEB.

L'étape 1, étape initiale, est celle de la formation du cou entre deux particules. C'est la coalescence. Elle est caractérisée par de forts gradients de rayon de courbure que le système cherche à réduire afin de diminuer l'énergie de surface. La matière se déplace depuis les régions à haut potentiel chimique (surfaces convexes) vers celles à bas potentiel chimique (surfaces concaves), ici les cous. Durant cette étape, une certaine réorganisation des particules peut se produire par rotation de ces dernières afin de minimiser l'énergie au joint de grain. Une très faible densification a aussi lieu. (Ashby 1974)

L'étape 2 est nommée étape intermédiaire. Durant cette étape, la porosité ouverte est éliminée. (Ashby 1974)

Enfin dans l'étape 3, l'étape finale, la densification atteint son maximum avec la création de pores isolés et de différentes formes en fonction d'où ils sont situés. Ils sont sphériques quand ils sont piégés dans le volume, lenticulaires lorsqu'ils sont immobilisés le long d'un joint de grain ou de forme tétraédrique arrondie s'ils se trouvent au coin d'une particule. (Ashby 1974)

1.2.5.3 Mécanismes de transport de masse durant le frittage

Les mécanismes de frittage sont couramment divisés en deux catégories : densifiants ou non-densifiants.

- Les mécanismes non-densifiants : le transport en phase vapeur (D_G ou Δp), la diffusion de surface (D_s) et la diffusion en volume depuis la surface (D_{ls}), mènent à la croissance du cou et au grossissement des grains sans densification.

- Les mécanismes densifiants : la diffusion aux joints de grain (D_{Gb}), la diffusion en volume proche des joints de grain (D_{IGb}) et le flux plastique (η), provoquent la croissance du cou ainsi que la densification du matériau (Figure 1.26).

Lorsque les mécanismes non-densifiant dominant, le grossissement des grains mène à la fabrication d'un matériau poreux alors qu'il est dense lorsque ce sont les mécanismes densifiants.

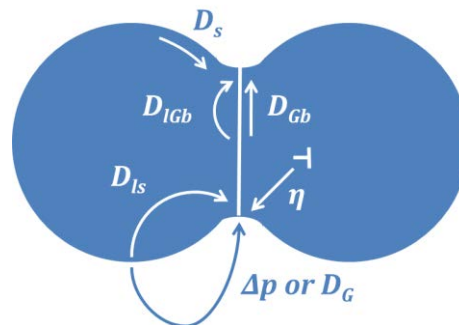


Figure 1.26 Mécanismes de frittage pour un système de deux particules

En utilisant une géométrie simple et idéalisée, le modèle des deux sphères (Figure 1.26), pour chaque mécanisme les équations de transport de masse sont résolues analytiquement, fournissant donc des équations de cinétiques de frittage pour l'étape initiale.

Concernant les étapes intermédiaire et finale, la différence de courbure diminue fortement avec la croissance du cou. La force motrice disparaît donc largement et seuls les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains sont importants. Des équations pour ces étapes existent aussi (Coble 1961) mais ne sont pas présentées ici.

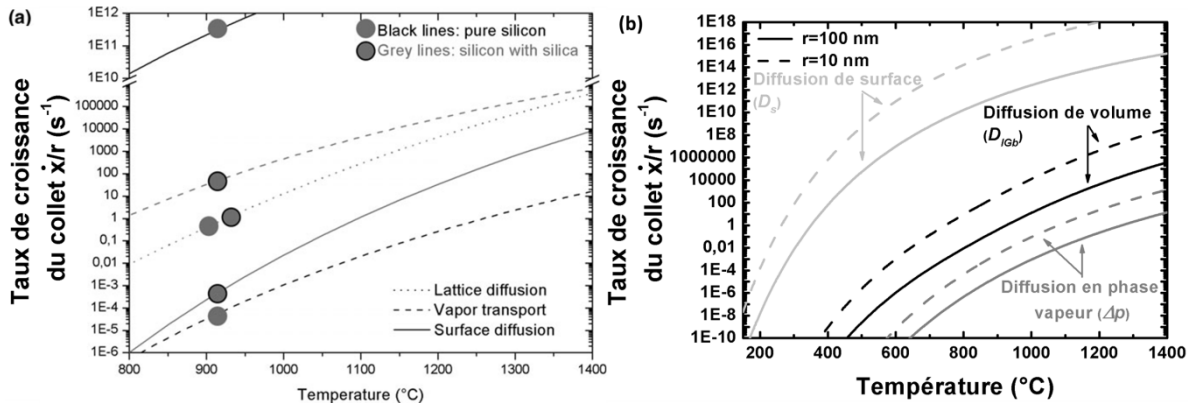


Figure 1.27 Diagrammes de frittage pour des nanoparticules : a) de 200 nm de diamètre pures et enrobées d'un oxyde (Lebrun et al. 2012) et b) pures de 20 et 200 nm de diamètre. Un ratio $x/r=1\%$ est considéré.

Les équations de la Table 2 de l'annexe B sont utilisées pour construire des diagrammes qui permettent de représenter le mécanisme qui domine le frittage à une température donnée. Concernant le Si plusieurs études ont contribué à la formation de tels diagrammes (Coblentz 1990; Greskovich 1981; Greskovich and Rosolowski 1976; Möller and Welsch 1985; Shaw and Heuer 1983). Elles ont notamment permis de mettre en évidence l'impact de la présence d'une couche d'oxyde enrobant les nanoparticules. Cette dernière permet de diminuer la diffusion de surface (procédé non densifiant) pour favoriser les mécanismes de transport en phase vapeur et de diffusion en volume. Une étude récente présente un modèle permettant de déterminer les taux de croissance du cou (\dot{x}/r exprimé en s⁻¹) pour les trois mécanismes exposés ci-dessus (Lebrun et al. 2012).

La Figure 1.27 a) représente ces taux pour des nanoparticules de Si de 200 nm de diamètre pures et enrobées d'une couche d'oxyde. Pour les NP de Si pures (sans couche d'oxyde), la diffusion de surface domine la croissance du cou à toutes les températures ne permettant pas une densification du matériau. Elle rend cependant possible une croissance des grains à de basses températures.

Concernant les particules oxydées, la présence d'un oxyde diminue très fortement la cinétique des mécanismes de diffusion de surface. De ce fait, les mécanismes de transport en phase gazeuse et la diffusion de volume deviennent compétitifs et permettent donc une densification du matériau. Les données expérimentales manquent afin de déterminer l'impact de la diffusion aux joints de grain. Ce mécanisme ne peut probablement jamais dominer la diffusion de surface mais il pourrait cependant avoir un impact, notamment dans le cas où des espèces sont ajoutées, grâce à leur capacité à réduire l'énergie d'activation des mécanismes de diffusion par exemple. La cinétique de ces derniers s'en trouve donc fortement accélérée.

La Figure 1.27 b) montre l'impact de la diminution en taille des NP sur le taux de croissance du cou pour des nanoparticules de Si pures (ratio $x/r=1\%$). Ce dernier augmente fortement pour des NP plus petites. En diminuant la taille des particules, un frittage plus

rapide est alors rendu possible. Cet aspect est particulièrement intéressant dans une approche visant à diminuer le budget thermique d'un procédé de fabrication comme dans cette étude.

Cette approche est fondamentale afin d'étudier le frittage des matériaux. Elle permet, en théorie, d'avoir un contrôle sur les propriétés du matériau en fonction des procédés utilisés. Par exemple pour obtenir une coalescence à faible température et avec des grains de grande taille, l'utilisation de nanoparticules nues sera privilégiée. Si, au contraire, un matériau dense avec des grains de faible taille est souhaité il faudra privilégier la présence d'une couche d'oxyde en surface permettant la densification du matériau (Lebrun et al. 2012). Cependant ces modèles ne prennent ni en compte la dépression du point de fusion des NP ni les réductions d'énergie d'activation des mécanismes de diffusion avec les tailles nanométriques (Möller and Welsch 1985) et par l'introduction de dopants, au sens frittage du terme, (Greskovich 1981). En caractérisant les propriétés vibratoires des nanoparticules en fonction du procédé de recuit, le degré de frittage peut être contrôlé de manière fine.

Dernièrement, des nanoparticules de Si ont été utilisées pour fabrication de matériaux photovoltaïques en utilisant leurs propriétés thermodynamiques spécifiques. Des dispositifs PV incluant une homojonction PN à base de NP Si sur une plaquette de c-Si ont été réalisés par recuit assisté par le champ électrique (FAST/SPS) (Rier et al. 2010). La société S'tile (S'Tile 2012) et le Commissariat de l'Energie Atomique (CEA) utilisent deux brevets pour la fabrication de substrats en silicium (Straboni 2004) et de films autoportés de silicium (Garandet et al. 2009) fabriqués à partir de NP Si.

1.3 Objectifs et problématiques

Dans ce travail de thèse plusieurs objectifs doivent être définis. Chacun représente un nœud technologique ou scientifique permettant de passer une étape vers la fabrication de dispositifs micro et macroélectroniques, notamment des cellules solaires, par impression de nanoparticules de silicium. D'un autre côté, les problématiques sont les questions auxquelles il faudra répondre afin de remplir ces objectifs.

1.3.1 Objectifs

- La première étape consiste au **contrôle de l'impression de diverses encres de NP Si sur une variété de substrats**,
- Après l'impression il est nécessaire de restaurer les propriétés électriques des couches afin de permettre la conduction des électrons. Cette étape, réalisée par recuit, permet une modification de la microstructure en fonction du procédé appliqué et implique un

changement des propriétés optiques. Il est nécessaire de **maîtriser la restauration des propriétés électriques et optiques en fonction du procédé de recuit appliqué**,

- Dans une cellule solaire (ou tout dispositif microélectronique) les **interfaces** entre les couches actives et les électrodes, injectant ou extrayant les charges, **doivent être optimisées afin de réduire les pertes potentielles de rendement**,

- Une fois la fabrication de couches minces maîtrisées, l'objectif est de **réaliser une cellule solaire avec une couche active imprimée** par jet d'encre en **évitant** l'usage de **recuit sous vide poussé** (vide secondaire) tout en veillant à **réduire les températures de recuit**,

- Par la suite, il faut veiller à **optimiser la structure de la cellule en prenant en compte les limitations imposées par le procédé jet d'encre**,

- Enfin, une prise de distance est nécessaire afin d'évaluer ces matériaux pour **d'autres applications microélectronique**.

1.3.2 Problématiques

Les problématiques suivantes peuvent être définies :

- Comment choisir les encres à imprimer ? En fonction de quels paramètres ?
- Quels sont les paramètres d'impression, de prétraitement des substrats et de séchage des couches nécessaires pour la réalisation de couches continues et homogènes ?
- Quel est l'impact de la physico-chimie de surface des NP Si sur le frittage ?
- Comment l'oxygène interagit avec ces matériaux à forte surface d'échange et qui sont très réactifs avec cette espèce ?
- L'application de recuits sélectifs et innovants (microondes, photonique) utilisant les propriétés spécifiques des NP Si peut-elle permettre de réduire les températures et temps de recuit ou plus généralement du bilan thermique ?
- Comment caractériser qualitativement et quantitativement le frittage de NP Si en couche mince ?

Conclusion du chapitre I

Dans ce premier chapitre, le contexte général du photovoltaïque à base de silicium a été présenté et les limitations des cellules solaires c-Si, a-Si:H et μ c-Si:H ont été détaillées. Les cellules solaires en couches minces permettent une forte réduction des coûts liés au matériau. Cependant, les procédés de dépôt sous vide ont des coûts élevés quand la surface de dépôt est augmentée. Ils demandent aussi de longues et coûteuses étapes de photolithographie et gravure pour réaliser des dispositifs intégrables sur des « System-in-Package » flexibles. Le jet de matière est une technologie qui a le potentiel de diminuer fortement ce coût et possède une grande versatilité. Grâce à l'utilisation de nanoparticules de silicium, cette méthode de dépôt devient applicable pour la fabrication de couches minces de

silicium. Fortes de leur important ratio surface/volume, les propriétés des nanoparticules de silicium sont largement modifiées par rapport au matériau massif. Pour cette raison, elles ont déjà été largement utilisées dans le monde de la microélectronique afin d'augmenter le rendement de dispositifs existant et/ou bien de diminuer les coûts de fabrication.

L'objectif de ce travail consiste en la réalisation et l'étude des propriétés de couches imprimées par jet de matière de nanoparticules de Si pour des applications photovoltaïques. Dans le second chapitre, nous présenterons une évaluation d'encre de nanoparticules de silicium issues de diverses méthodes de synthèse et discuterons leurs propriétés. Ensuite, l'optimisation du procédé de jet d'encre et l'interaction des encres avec différents substrats seront étudiées. Des couches minces de nanoparticules seront ainsi disponibles avec des épaisseurs maîtrisées. Le troisième chapitre présentera l'évaluation de méthodes de recuit innovantes et sélectives pour la diminution du bilan thermique et visant l'intégration de dispositifs sur des substrats à faible tenue thermique. Nous y détaillerons une méthode de caractérisation spécialement développée pour l'étude du frittage de nanoparticules de silicium. Elle sera utilisée pour la compréhension des mécanismes de frittage et la comparaison des différentes méthodes de recuit. L'influence de la physico-chimie de surface et d'impuretés potentielles sur le frittage sera également mise en avant. Enfin, dans un dernier chapitre une étude rapide par simulation par éléments finis de l'influence de l'architecture sur les rendements des cellules fabriquées par jet de matière sera détaillée, suivie de l'étude de la formation de deux interfaces entre l'électrode métallique face arrière et la couche de silicium imprimé. Finalement, nous présenterons une méthode de fabrication originale d'une jonction PN par collage de deux couches imprimées.

Points clefs :

- *Réduction en taille permet une réduction des températures et des temps de frittage,*
- *Des propriétés particulières (PL , α , ρ , κ , S ,...) peuvent être obtenues en faisant varier la taille et la physico-chimie de surface des nanoparticules de silicium,*
- *L'utilisation de ces dernières dans des dispositifs microélectroniques (cellule solaire PV, TFT, dispositif thermoélectrique,...) permet une amélioration du rendement de ces derniers,*
- *Une réduction des coûts de fabrication peut être atteinte en utilisant des méthodes de dépôt en voie liquide bas coût.*

2 Fabrication de films minces par impression de nanoparticules de silicium

Points clés de ce chapitre :

- *Définition du cahier des charges pour l'impression d'une encre de nanoparticules,*
- *Taille et physico-chimie de surface des nanoparticules en fonction de la méthode de synthèse,*
- *Couple propriétés rhéologiques de l'encre/énergie de surface du substrat pour contrôle de la morphologie des impressions,*
- *Adaptation du procédé de séchage en fonction de l'encre,*
- *Mise en évidence des interdépendances entre les caractéristiques de l'encre et le procédé de fabrication menant à l'obtention de couches à morphologie contrôlée.*

Dans le premier chapitre, les propriétés spécifiques des nanoparticules de silicium ont été décrites ainsi que leur utilisation dans les cellules solaires. Aucune encre de nanoparticules de silicium n'est disponible dans le commerce à contrario des encres de nanoparticules métalliques ou de semiconducteurs organiques. Quelques industriels : Innovalight (Antoniadis 2011), Kovio (Guo et al. 2011) et Nanogram (Chiruvolu et al. 2012) ont développé leurs propres encres de silicium, à base de nanoparticules ou de précurseurs chimiques. Ils les revendiquent imprimables par jet d'encre ou sérigraphie. Cependant, ils restent très confidentiels sur leurs propriétés et protègent leur utilisation et les procédés de fabrication par de nombreux partenariats et brevets. Un développement en partenariat avec différents partenaires académiques (ICG, CEA Saclay) et industriels (Meliorum Inc.) a donc été nécessaire afin d'obtenir des encres de silicium imprimables par jet de matière (Table 2.2).

Dans une première partie, une évaluation de ces encres a été menée selon les paramètres décrits dans la Table 2.1. Ces paramètres sont déterminants pour la bonne jetabilité d'une encre. La taille et la physico-chimie de surface sont des points clés qui ont été particulièrement étudiés.

Dans une seconde partie, le procédé de dépôt par jet de matière menant à la réalisation de couches minces continues et homogènes est détaillé. Une attention particulière a été donnée à l'étude de l'interaction encre/substrat (via différentes préparations de surface et des mesures d'énergie de surface) et au procédé de séchage des couches qui se sont avérés être des étapes déterminantes du procédé de fabrication.

Table 2.1 Propriétés des encres comprises dans le cahier des charges et impacts sur le procédé d'impression par jet d'encre

Propriété de l'encre	Nécessités	Impact sur la jetabilité et sur les propriétés
<u>Particules et charge inorganique</u>		
Taille des particules et des agglomérats	<200 nm Particules unitaires les plus petites possibles (cf. chap. 1)	Diminue la probabilité de bouchage des buses (diminue T_m)
Physico-chimie de surface des NP Si	-	Modifie fortement la stabilité (éviter la création de SiO_2)
Quantité de particules	Entre 1 et 40 wt%	Augmente le risque de bouchage des buses, MAIS définit la conductivité et l'épaisseur
<u>Dispersant</u>		
Viscosité	8-20 cP à $T_{\text{éjection}}$ (optimal 10-12 cP)	Définit la forme et le volume de chaque goutte >30 cP : goutte difficile à contrôler <4 cP : gouttes satellites
Tension superficielle (SFT)	28-33 mN/m à $T_{\text{éjection}}$	Définit la vitesse de la queue et la rupture de la goutte ainsi que la formation de gouttes satellites
Densité	-	Une plus grande densité nécessite une forme d'onde plus longue
Température d'évaporation	Suffisamment haute pour ne pas être évaporée durant l'éjection	Peut provoquer le bouchage des buses et la répétabilité des éjections

Une approche 'linéaire' du procédé de fabrication a été choisie pour ce chapitre. Dans un premier temps, les encres (Table 2.2) sont évaluées et comparées grâce à un ensemble de méthodes de caractérisation (voir colonne de droite Figure 2.1). Ensuite la méthode de dépôt, le jet d'encre, est décrite en détail et des dépôts sont réalisés à partir de diverses encres sur différents substrats ayant subits des préparations de surface visant à modifier leur énergie de surface. Enfin, les propriétés chimiques, optiques et morphologiques des couches séchées sont présentées. En conclusion, nous exposons les interconnexions et interdépendances entre certains paramètres de l'encre et les impacts sur le bon cours de la fabrication de

couches minces imprimées. Finalement, nous énonçons quelques questions ouvertes. Elles permettront d'alimenter des discussions pour les résultats des chapitres 3 et 4.

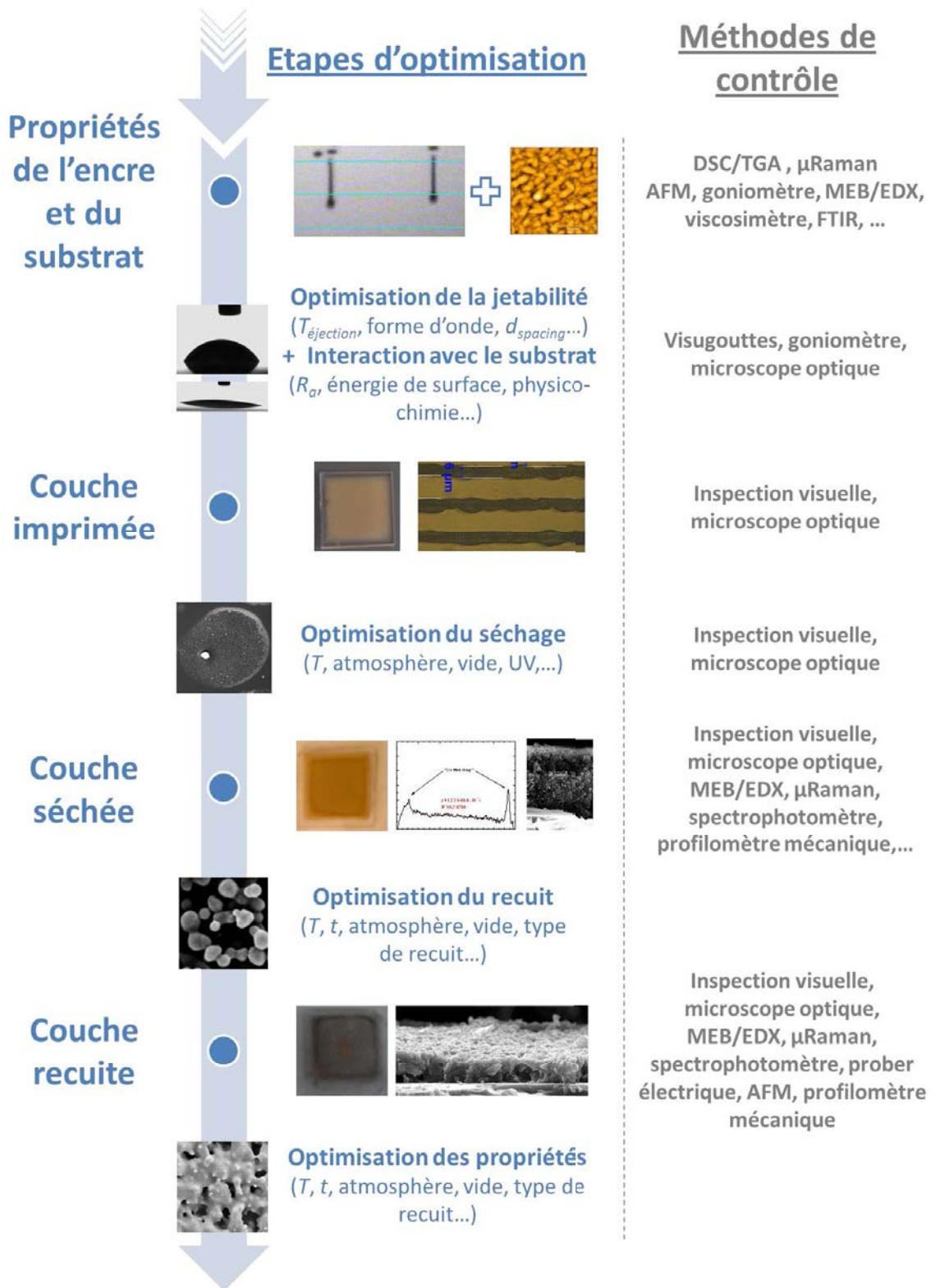


Figure 2.1 Représentation schématique du procédé d'impression par jet d'encre de couches minces de NP Si.

Table 2.2 Synthèse des informations utiles sur les encres évaluées

Encre	Partie solide			Partie liquide			Source		
	Méthode de synthèse	Taille et charge	Physico-chimie de surface	Dopage	Dispersant	Viscosité (cP)		SFT (mN/m)	Observations
ICGo	Mécano-synthèse	60-200 nm <5wt%	SiO ₂	Divers testés	Ethanol-Ethylène Glycol-Glycérine	Variante avec temps (agrégats)	-	Gros agrégats → forte sédimentation non jetable	Institut Charles Gerhardt (ICG)
ICGp	Electro-gravure	>20-80 nm <5wt%	SiO ₂	p~0,015 Ω.cm	Ethanol/-Octanol	~8	~31	-	-
ICGn		100 nm <5wt%		n~0,015 Ω.cm					
AE1	PECVD	20-200 nm 10wt%	SiO ₂	-	Ethanol	Spin coating	-	Particules sèches	American Elements
CEA1	Pyrolyse Laser	35 nm ~1 wt%	SiO ₂	-	Ethanol	Spin coating	-	Particules sèches mises en suspension dans dispersant fourni	CEA Saclay
CEA2		20-30 nm ~1 wt%			Ethanol-Ethylène Glycol-Glycérine	~8	~30		
CEA3		5 nm ~1 wt%			Ethylène glycol + eau	~8	~30		
Mel1	Voie chimique (précipitation colloïdale)	20-150 nm ~1 wt%	?	Non maîtrisé	Ethylène glycol + eau	~9	~50	Contamination C, O et Na (surtout Mel) 3175 – 25,4 et 144 mg/L de Na respectivement	Meliorum Tec. Inc.
Mel2			SiO ₂	(Na – type n ?)	Ethylène glycol	~24	~39		
Mel3			?		Ethylène glycol + eau	~13	~46		

2.1 Evaluation de dispersions et encres à base de nanoparticules de silicium pour le jet d'encre

La recherche académique sur des encres imprimables, jet de matière ou sérigraphie, de nanoparticules de silicium est actuellement en plein essor (Gupta 2011; Gupta et al. 2011; Härting et al. 2009; Nelles and Simon 2011). Ces auteurs ont déjà imprimé des encres à base de nanoparticules de silicium par jet de matière ou sérigraphie. Plusieurs approches différentes existent dans le but d'utiliser ces couches imprimées de silicium dans des dispositifs microélectroniques :

- L'utilisation de matériaux hybrides, matrice organique/NP Si (Niesar et al. 2009),
- Le greffage de polymères en surface des NP Si servant de liant électrique et mécanique entre elles (Gupta 2011; Nelles et al. 2009),
- L'application d'un post-traitement (thermique, laser...) permettant de restaurer les propriétés du matériau (Lechner et al. 2007).

L'approche présentée dans cette étude est d'appliquer une étape de recuit afin de façonner sur mesure la microstructure et les propriétés de la couche. Des rendements de dispositifs bien meilleurs qu'en absence de recuit ou avec des interfaces hybrides peuvent alors être obtenus.

Un point clef dans ce cas est d'éviter la présence d'oxyde en surface des nanoparticules. Ce point sera développé en détail dans le chapitre 3 mais il est important de le garder en mémoire pour l'évaluation des encres.

2.1.1 Comparaison des synthèses de nanoparticules de silicium

Dans les dernières décennies, le monde des nanotechnologies a connu une révolution grâce aux propriétés spécifiques (mécaniques, optiques et électroniques) des objets nanométriques ou nano-objets (nano-bâtons, nanofils, nanotubes et nanoparticules). Ces derniers ont été utilisés dans un grand nombre de dispositifs : cellules solaires photovoltaïques, TFT, dispositifs thermoélectriques, différents capteurs... Grâce à cette émergence, de nombreuses méthodes de fabrication ont été développées et sont disponibles à ce jour.

Elles peuvent être séparées en deux catégories : « top-down » et « bottom-up ». D'un côté, les approches « top-down » consistent en des procédés de synthèse où les nano-objets sont fabriqués à partir d'un matériau massif avec des dimensions macroscopiques. De l'autre côté, les approches « bottom-up » se réfèrent aux nano-objets fabriqués atome par atome depuis un précurseur pouvant être gazeux ou chimique.

Dans cette partie, les nanoparticules de Si issues de ces différentes méthodes de synthèses sont évaluées pour leur utilisation dans des encres.

Afin de comparer les nanoparticules comprises dans les dispersions, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées. Deux équipements ont permis l'analyse structurale des nanoparticules de Si : un microscope électronique à balayage (MEB) Zeiss Ultra 55 équipé d'un capteur d'analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS) d'Oxford Instruments et un microscope Raman (μ Raman) LabRam 880 HR de Jobin-Yvon. Alors que le premier équipement permet d'observer la taille des particules et leur composition chimique, le μ Raman donne une idée de la cristallinité des NP Si grâce à l'utilisation du modèle de confinement des phonons (PCM) présenté dans la section 1.2.4.2 (déviations par rapport à $\omega_0=522\text{ cm}^{-1}$ du c-Si). Ponctuellement, des mesures de granulométrie laser avec un appareil Malvern Mastersizer 2000 ont été réalisées afin de caractériser les tailles des agglomérats (de 0,02 à 2000 μm grâce à l'utilisation de deux lasers 466 et 633 nm) en voie liquide avec circulation du fluide.

2.1.1.1 Méthodes de fabrication « Top-Down »

Les approches top-down peuvent être séparées en deux catégories : méthodes mécanique et électrochimique. Elles permettent la production de nanoparticules à partir d'objets plus grands (plaquette de silicium ou bloc massif).

i. Broyage mécanique

Les procédés mécaniques ont été largement étudiés pour la fabrication des nanoparticules et en particulier de silicium. Le broyage planétaire (ball-milling) est le procédé dominant (Reeves 2008). Un greffage chimique des surfaces peut être réalisé lors du broyage dans certains cas (Heintz et al. 2010; Heintz et al. 2007).

Les nanoparticules obtenues par broyage mécanique ont une forme non sphérique (Figure 2.2) et une contamination chimique de surface peut être provoquée par les billes. De plus, une amorphisation de leur surface est constatée (Gaffet and Harmelin 1990).

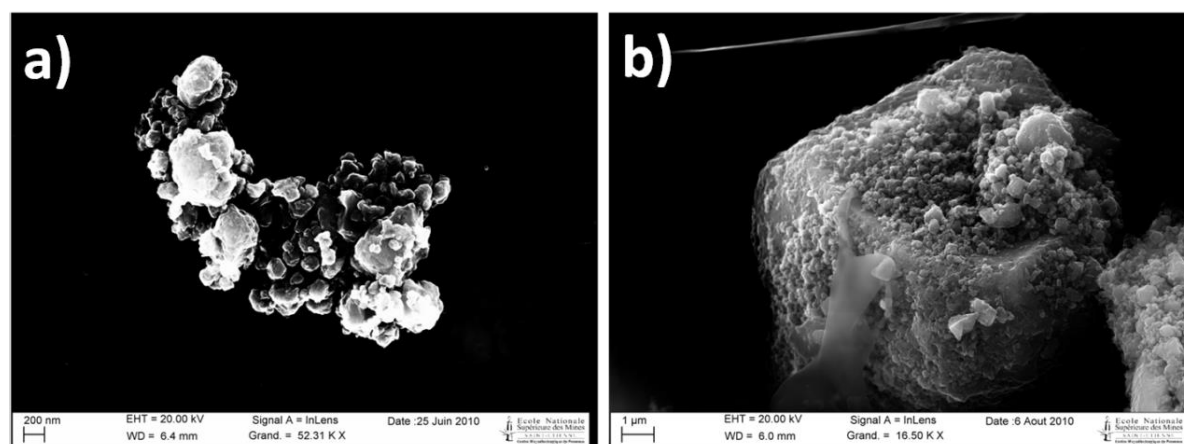


Figure 2.2 NP de Si des encres ICG_0 : a) dispersées directement dans l'éthanol avec broyage (présence d'un oxyde natif autour des nanoparticules) et b) dispersées dans l'éthanol après une gravure HF.

L'avantage principal du broyage mécanique est qu'il permet la fabrication d'une grande quantité de nanoparticules avec une taille homogène, tout cela avec de faibles pertes de matériau. De plus, le niveau de dopage des particules est modifiable à volonté en utilisant des plaquettes de silicium avec différentes concentrations d'impuretés. Les plus petites particules (~9 nm) sans agrégation sont obtenues en utilisant le broyage par « ball-milling » dans l'éthanol pur (Švrček et al. 2005).

Cependant, en plus de créer une contamination de surface, cette dernière s'oxyde suite à l'élévation de température provoquée par les chocs entre les différents éléments présents dans le tambour. Une étape de gravure à l'acide fluorhydrique (HF) peut être ajoutée après le broyage afin d'ôter cette couche d'oxyde en surface et la préparer pour une fonctionnalisation (section 2.1.2.2). Si cette dernière étape n'est pas réalisée immédiatement, une forte agrégation se développe via la création de liaisons Si-Si et il est très difficile de les désagréger (Figure 2.2 b)).

ii. Production par gravure électrochimique

Le silicium poreux (PS) est généralement produit par dissolution électrochimique d'un monocristal de silicium dans un électrolyte à base d'un mélange d'éthanol et d'HF. La morphologie peut être modifiée en changeant le temps, le courant,... (Tobail 2008). Pour former des NP Si, une étape de casse par bain à ultrasons (50/60 Hz jusqu'à 7 jours) est appliquée à la membrane de silicium poreux. Ce procédé de fabrication a été développé dans les années 90 après la découverte des propriétés de photoluminescence du PS (Canham 1990). Des petites particules (2-10 nm) et de plus gros agrégats (20-50 nm) peuvent être obtenus dans la solution surnageante après sédimentation des plus grosses particules (Bley et al. 1996).

L'avantage de cette technique de production est que les nanoparticules obtenues sont très homogènes en taille et saturées par des atomes d'hydrogène après gravure. Des particules dopées de type n ou p peuvent être fabriquées (Figure 2.3).

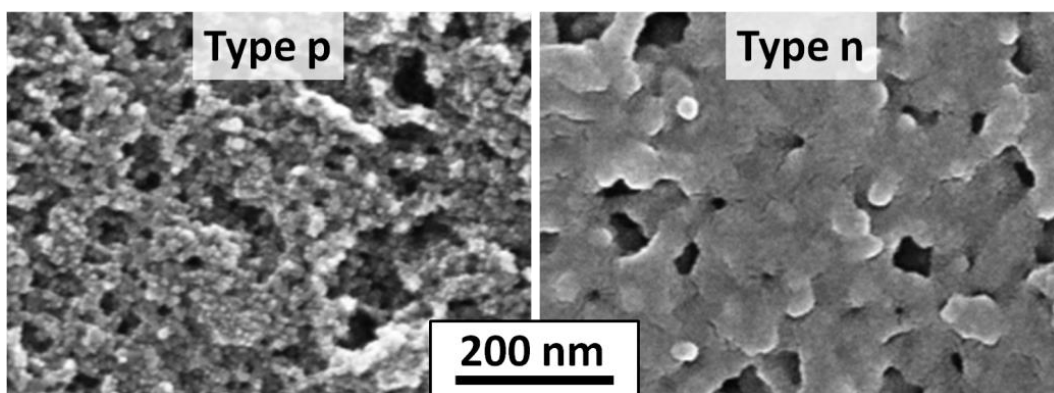


Figure 2.3 Images MEB des NP Si contenues dans les encres *ICGn* et *ICGp* après séchage à 200 °C.

Des mesures Raman (Figure 2.4) confirment la taille nanométrique des NP mesurées par granulométrie laser. La **distribution dans chaque cas semble être monomodale** (pic Lorentzien nc-Si) avec des NP proches de la limite du PCM ($\omega_0=519,6\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$) et un pic gaussien est attribué à des fautes d'empilement (Bandet et al. 1993; Kobliska and Solin 1973). La largeur à mi-hauteur Γ est proche de la valeur du c-Si massif démontrant que le matériau contient une faible quantité de défauts. De ce fait, les fautes d'empilement sont attribuées à la juxtaposition des particules entre elles.

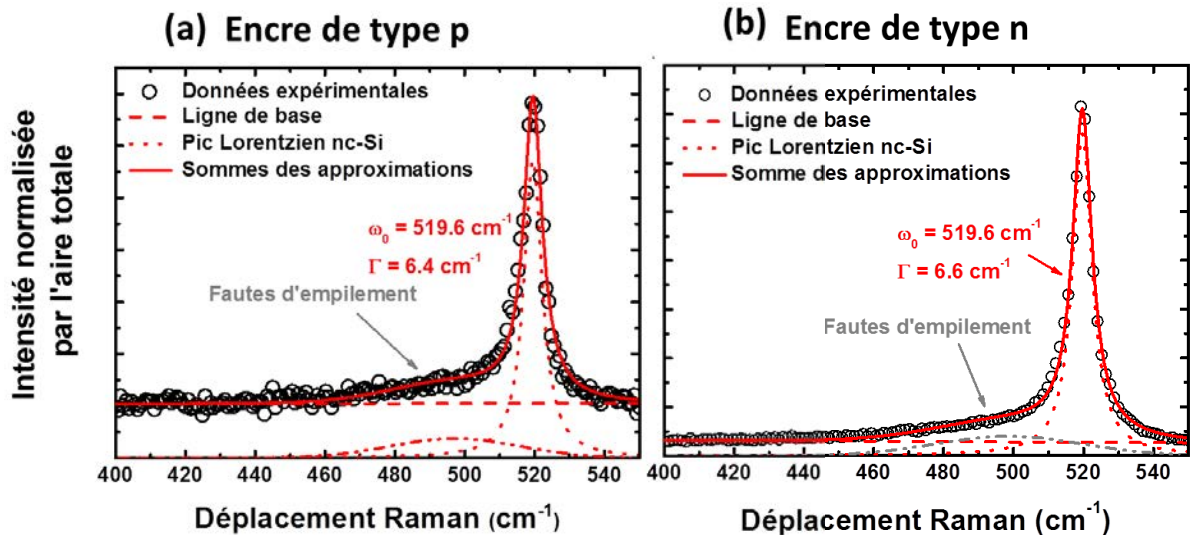


Figure 2.4 Spectres Raman d'une couche mince de NP Si imprimées et séchées à 200 °C des encres : a) ICGp et b) ICGn

Des particules faiblement, voire non dopées, ne peuvent pas être obtenues par cette méthode (Tobail 2008). Enfin, le désavantage principal est que ce procédé de fabrication est extrêmement consommateur en temps et en matériau. En effet, toute la porosité (60-80%) représente le matériau qui a été gravé et est donc perdu.

2.1.1.2 Méthodes de fabrication « Bottom-Up »

Les approches de synthèse « Bottom-Up » sont les plus courantes car elles permettent un contrôle précis de la taille des NP. De plus, la perte de matériau est plus faible ce qui est un véritable avantage connaissant le prix des plaquettes de silicium.

i. Production en phase gazeuse

Différentes techniques utilisent le silane (SiH_4) comme précurseur. Toutes fonctionnent avec le même type de procédé : un mélange de silane et d'autres gaz (inertes comme H_2 , He ou Ar et dopants B_3H_6 , PH_3) est introduit dans un réacteur. Ces gaz sont alors décomposés (thermiquement, par un laser, un plasma ou des microondes) en ions qui se percutent les uns

les autres, grossissent par coagulation et coalescent, formant ainsi des nanocristaux sphériques qui sont collectés à travers des filtres garantissant leur taille.

Dans ce travail, des nanoparticules provenant de deux types de méthodes de synthèse ont été étudiées : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et pyrolyse laser.

a. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma - PECVD

L'énergie nécessaire à la dissociation du SiH_4 peut être apportée par une décharge radiofréquence ou un arc électrique à l'intérieur d'un réacteur menant ainsi à la création d'un plasma. Les NP Si obtenues sont formées d'un cristal unique (images de microscope électronique haute résolution (MET-HR) Figure 2.5 b) entouré d'une couche d'oxyde natif (Figure 2.5 c). Elle est généralement d'une épaisseur proche de 1 nm. Cependant, sa croissance est autolimitée par la contrainte mécanique (Coffin et al. 2006).

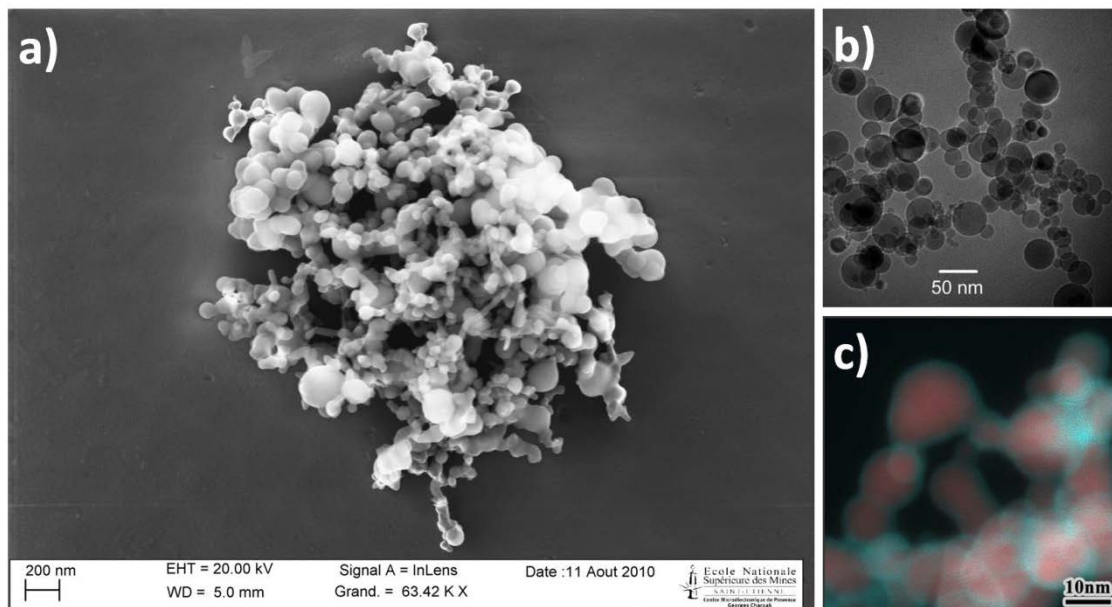


Figure 2.5 a) Images MEB d'agrégats de NP Si AEI, b) image en MET de NP Si issues d'un réacteur du même type et c) image en MET-HR filtrée en énergie de NP stockées à l'air ambiant (SiO_2 ou SiO_x en bleu, Si en rouge) (Petermann et al. 2011)

Des agglomérats de NP Si liées par de l'oxyde sont créés (Figure 2.5 a). Les mesures Raman présentées sur la Figure 2.6 confirment l'aspect nanométrique de ces particules (déplacement $\Delta\omega=1,8\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à la référence de c-Si). Cela confirme que la très grande proportion des particules a une taille pour laquelle le modèle de confinement des phonons ne s'applique pas ($>60 \text{ nm}$). La Figure 2.6 montre un pic attribué à des fautes d'empilement à l'interface entre les nanoparticules ou à l'interface silicium/oxyde. Cela tend à confirmer que ces nanoparticules ne sont pas coalescées mais juste juxtaposées les unes par rapport aux autres et souvent reliées par un pont d'oxyde.

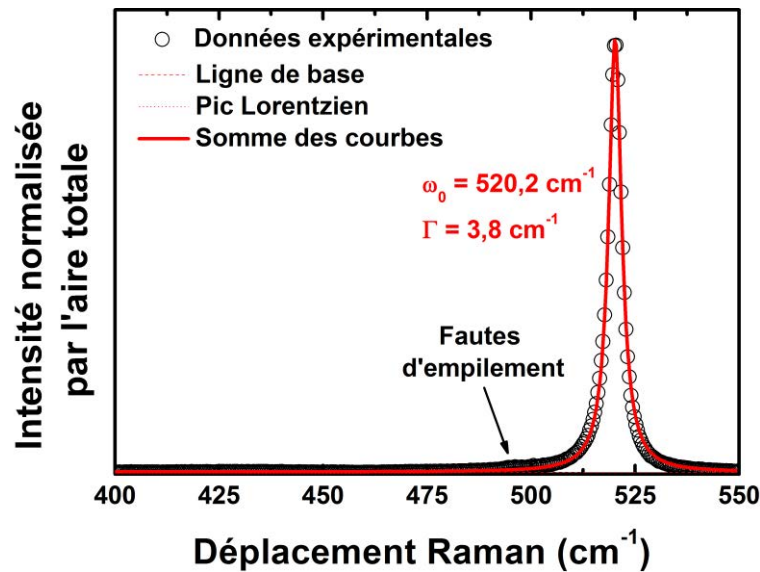


Figure 2.6 Spectre Raman d'une couche de l'encre AEI séchées à 200 °C sous N₂.

Des expériences de granulométrie laser ont été menées sur l'encre AEI après bain à ultrasons dans un dispersant commercial d'encre (Sun Chemical U5747). Trois concentrations en NP ont été testées : 0,1wt% , 1wt% et 10wt% (Drahi et al. 2011b). Ces résultats confirment que des agglomérats de nanoparticules ayant des tailles jusqu'à 50 µm de diamètre équivalent sont présents en suspension. Ces agglomérats sont trop gros pour permettre l'impression de ces particules par jet de matière (diamètre des buses : 21,5 µm et cahier des charges Table 2.1). L'énergie fournie par le piézoélectrique de la tête d'impression n'est pas suffisamment puissant pour les expulser. Une étude sur la cinétique (jusqu'à 4h30) de désagrégation de ces agglomérats par deux procédés a été menée : sonde à ultrasons (500 W – 20 kHz) et sonde à cavitation (400 W – 24 kHz). Aucune de ces deux méthodes n'a permis la désagrégation complète des gros agglomérats (>1 µm).

La pureté des poudres obtenues est un autre point dérangeant pour cette méthode de synthèse. Les plasmas obtenus par arc électrique de courant direct peuvent provoquer la contamination des NP de Si par érosion des électrodes (Petermann et al. 2011).

b. Pyrolyse laser

Une autre technique de fabrication de NP Si est de plus en plus utilisée, la pyrolyse laser CO₂ de silane (Ehbrecht et al. 1995). Elle permet de fabriquer des poudres avec des tailles inférieures à 10 nm avec un rendement pouvant aller jusqu'au g/h. Les particules ont une taille très homogène et ajustable en modifiant la puissance du laser et le flux du gaz diluant (He, N₂, Ar) (Figure 2.7) (Sublemontier et al. 2009).

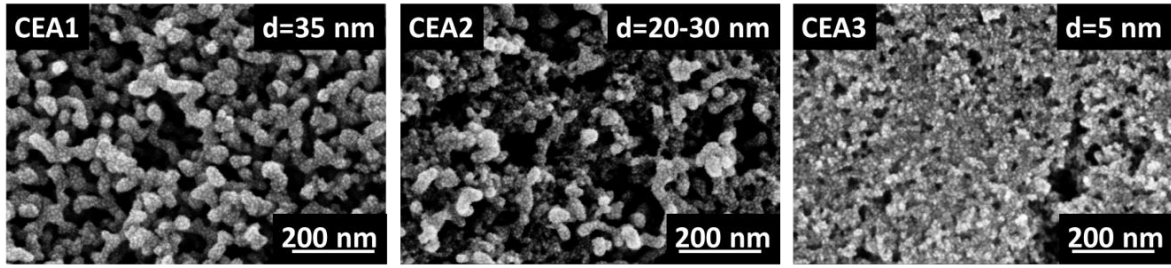


Figure 2.7 Images MEB des NP Si des encres CEA1, 2 et 3. Trois granulométries : 5, 20-30 et 35 nm.

Les mesures Raman (Figure 2.8) démontrent la présence d'une phase cristalline nanométrique, nc-Si, représentée par un pic défini par le PCM ($\omega_0 \sim 517,6 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma \sim 10 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$) et d'une phase amorphe a-Si définie par une gaussienne ($\omega_0 \sim 488,1 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma \sim 30 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$). Le déplacement important, $\Delta\omega = 4,4 \text{ cm}^{-1}$, du pic de nc-Si confirme l'aspect nanométrique (avec application du PCM). La deuxième composante du pic vers 488 cm^{-1} est attribuée à une phase amorphe entre les différents NC.

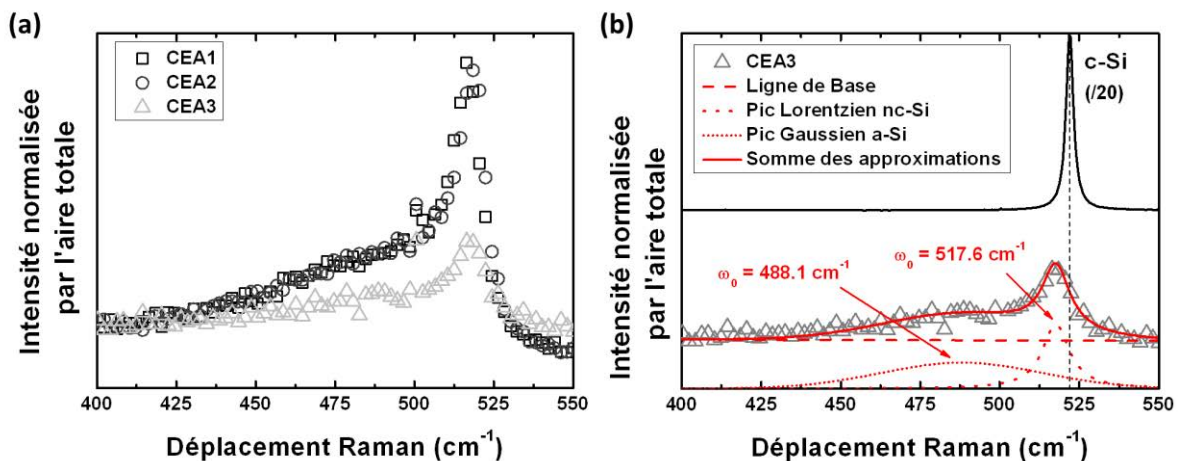


Figure 2.8 a) Mesures Raman des NP Si des encres CEA1, 2 et 3 et b) identification des phases nc-Si et a-Si pour les NP Si de l'encre CEA3.

Le ratio des aires des pics Gaussien/Lorentzien vaut environ 1,5 quelle que soit la taille finale de la nanoparticule. Cela tend à montrer que cette méthode de synthèse permet de fabriquer des nanoparticules avec une grande part de phase amorphe et des NP avec des domaines cristallins de même taille (bien inférieurs à la taille des NP). Dans les trois cas, des analyses MET-HR (CEA Saclay) confirment que **les NP sont composées de nanocristaux de même taille (~5-6 nm)**.

Cette technique possède plusieurs avantages :

- une très bonne homogénéité et un contrôle fin de la taille,
- une hydrogénation en surface des particules et donc une passivation de ces dernières,

- une possibilité théorique de dopage en introduisant un mélange de SiH_4 , d'un gaz diluant (He, Ar ou N_2) ainsi qu'un gaz dopant : PH_3 ou B_3H_6 .

Finalement elle permet de fabriquer des NP en partie amorphe et avec des cristallites de petites tailles (bien inférieures à la taille de la NP). Le principal inconvénient est que pour le moment le dopage n'est pas encore contrôlé et est toujours en phase de recherche.

ii. Synthèse en phase liquide

Durant ces dernières années, la synthèse en phase liquide a connu un effort de recherche intense (Arquier et al. 2008; Arquier et al. 2007; Baldwin et al. 2002; Kauzlarich 1994; Veinot 2006; Wilcoxon et al. 1999; Yang et al. 2008; Zhang et al. 2007; Zou et al. 2004). Elle permet la fabrication de nanoparticules et même la fonctionnalisation directement dans les solvants désirés pour obtenir les propriétés rhéologiques (étude de l'écoulement de la matière : viscosité, tension superficielle) souhaitées de la suspension. Elle représente donc un énorme avantage en terme d'étapes de fabrication et donc de coûts pour l'industrie de l'électronique imprimée.

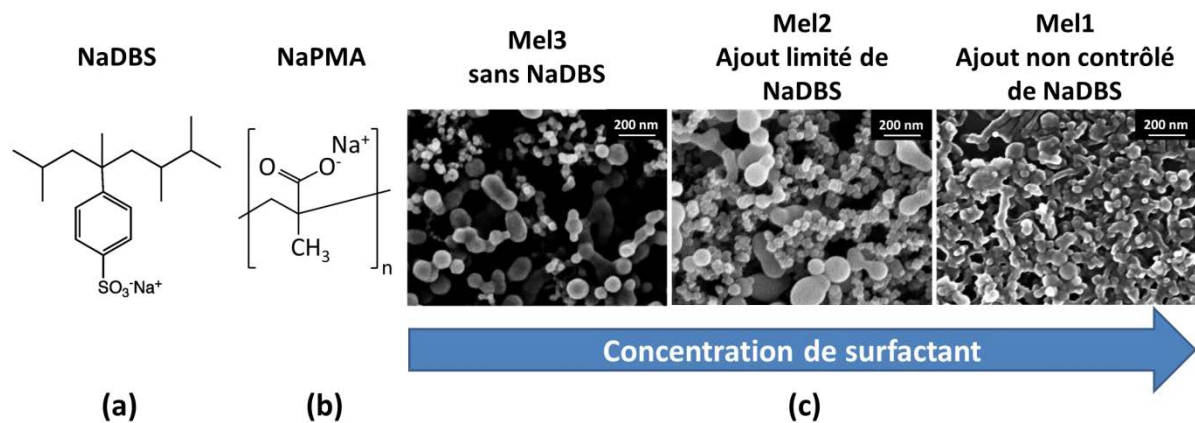


Figure 2.9 Schémas des molécules de : a) NaDBS et b) NaPMA ainsi que c) Microstructure observée au MEB des NP Si des trois suspensions *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* en fonction de la concentration en NaDBS

Plusieurs suspensions commerciales (*Mel1*, *Mel2* et *Mel3*) ont été utilisées dans l'étude suivante. Elles ont été développées conjointement avec la société Meliorum (société Etats-Unienne fabricant des nanoparticules de divers matériaux et les mettant en suspension (Meliorum 2008)) spécifiquement afin de répondre au cahier des charges des équipements de jet d'encre utilisés au CMP (Table 2.1). Les nanoparticules de Si ont été obtenues par précipitation colloïdale (réduction de SiCl_4 avec un composé, souvent du NaBH_4) dans un milieu sans oxygène, **l'éthylène glycol**. Ce procédé est connu pour l'obtention de nanoparticules d'or (Ko et al. 2005; Polte et al. 2010) et d'argent (Masala and Seshadri 2004) principalement mais a également été appliqué au silicium (Liong et al. 2009). **Les NP Si sont**

enrobées ou non dans un surfactant (Figure 2.9 a), le NaDBS (dodécylbenzenesulfonate de sodium). Lors de l'ajout de NaDBS, du NaPMA (polyméthacrylate de sodium) (Figure 2.9 b) est utilisé comme stabilisateur. Il absorbe l'eau en grande quantité (plusieurs centaines de fois son poids).

Le fournisseur n'a pas souhaité communiquer la méthode de fabrication exacte.

Des images MEB (Figure 2.9 c) (réalisées après séchage de ces encres à 200 °C sous N₂) permettent de se rendre compte de l'importance du NaDBS dans la cohésion des nanoparticules. A cette température l'éthylène glycol est complètement éliminé mais le NaDBS reste figé entre les nanoparticules créant ainsi une forme de matrice.

Des analyses Raman montrent un déplacement $\Delta\omega$ faible (de 0,3 à 1,1±0,3 cm⁻¹) du pic par rapport à celui du silicium cristallin (Figure 2.10). Les observations MEB corroborent ce résultat. Il est évident que vu les tailles mises en jeu, le modèle de confinement des phonons ne s'applique que très peu et n'est pas un outil adapté pour caractériser la coalescence des nanoparticules. Nonobstant, d'autres caractéristiques des spectres Raman seront utiles pour ce point précis. Elles seront développées dans le chapitre 3.

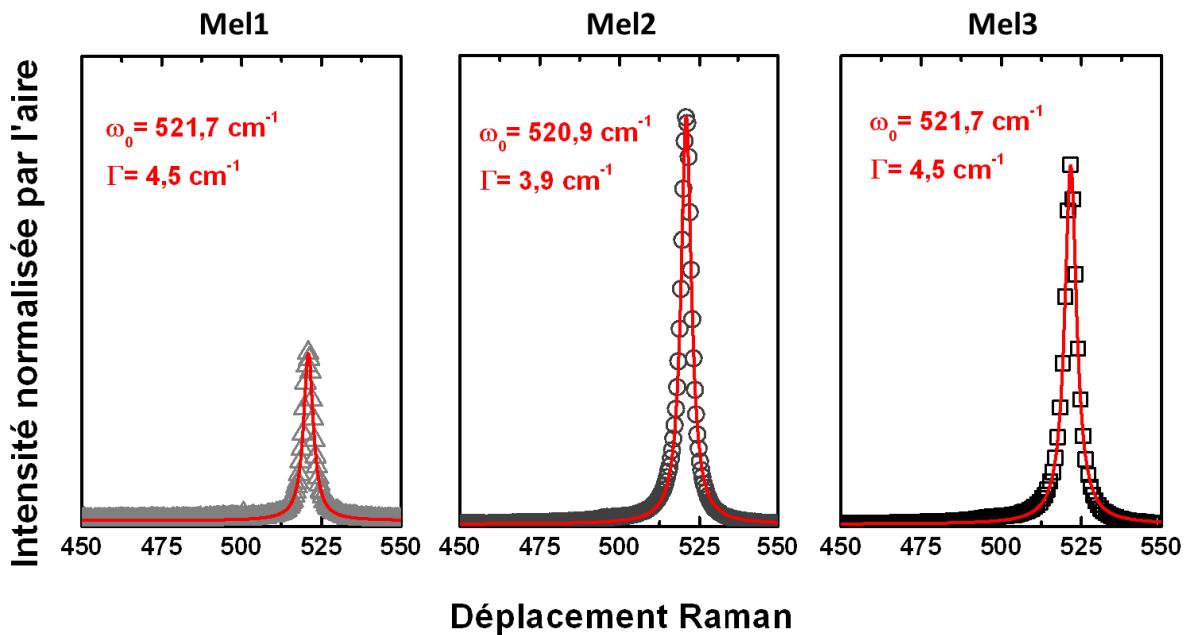


Figure 2.10 Pic Raman normalisé par l'aire totale des encres Mel1, Mel2 et Mel3 séchées à 200 °C.

L'avantage de ces méthodes est la versatilité qu'elles permettent pour le contrôle de la forme, de la taille et de la surface des nanoparticules.

Les inconvénients connus sont la poly-disparité des tailles des matériaux obtenus, le temps nécessaire pour que la réaction ait lieu, les restrictions dues à la manipulation des

différents produits chimiques pouvant être nocifs et enfin la purification nécessaire de toute la verrerie. Le problème principal est lié à la pureté insuffisante des nanoparticules obtenues. **Les contaminations : C, O, Na, Li et K sont bien connues**, difficiles à éradiquer et affectent fortement les rendements de dispositifs microélectroniques car ils impactent fortement le temps de vie des porteurs (Rosso-Vasic 2008). De plus, ces procédés sont peu stables et répétables. Il est fréquent qu'une même méthode de synthèse donne des résultats très différents à cause de très faibles changements de pression, température, concentration des réactifs...

2.1.2 Rhéologie des encres et physico-chimie de surface des nanoparticules

Après avoir évalué la partie inorganique des encres présentées dans la Table 2.2 leurs propriétés rhéologiques ont été contrôlées à partir du cahier des charges défini dans la Table 2.1. Elles assurent leur bonne jetabilité sur les équipements de jet de matière. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de viscosité (viscosimètre Brookfield DV1+) et de tension superficielle (Goniomètre de mouillabilité Apollo Instrument OCA 200). Leurs résultats sont intégrés dans la Table 2.2. Les températures d'évaporation des solvants ont été mesurées par analyse thermique différentielle (DSC) qui couplée à des mesures d'analyse thermogravimétrique (TGA) permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en température (expériences réalisées chez TA Instruments).

Afin de compléter cette étude de rhéologie et de caractérisation des encres, des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées avec un Spectromètre Bruker Vertex 70 – Système ATR (réflectance totale atténuée) mono-réflexion. Elles permettent d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans l'encre et notamment de la physico-chimie de surface des NP Si.

Finalement, nous présenterons un procédé typique de fonctionnalisation de surface de NP Si, l'hydrosilylation. Il est actuellement en cours de développement au sein du CMP afin de permettre la fabrication d'encres avec des nanoparticules fonctionnalisées en fonction des applications souhaitées.

2.1.2.1 Description et caractérisation des encres

Plusieurs encres ont été testées et utilisées tout au long de cette étude (Table 2.2). Seules les encres *ICGn* et *ICGp* ainsi que les trois encres *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* sont présentées dans cette partie. Les deux premières sont les seules dopées étant imprimables par jet d'encre et les trois dernières sont les seules à potentiellement posséder une surface non oxydée permettant ainsi un frittage à plus basse température.

i. Encres ICGn et ICGp

La viscosité et la tension superficielle de ces encres ont été mesurées à ~ 8 cP et ~ 31 mN/m à température ambiante (T_{amb}). Ces valeurs sont dans les spécifications définies dans la Table 2.1. Des mesures de granulométrie par diffusion de lumière ont été réalisées à l'ICG. Toutes ces informations sont résumées dans la Table 2.2.

Des mesures FTIR ont été réalisées sur ces deux suspensions (Figure 2.11). Aucune différence notable n'est à remarquer entre les deux suspensions. La majeure partie des pics est due à l'absorption du dispersant (Octanol/Ethanol). Cependant, des pics attribués à la présence d'oxyde en surface des particules sont à noter ($\nu(\text{Si-O-Si})$).

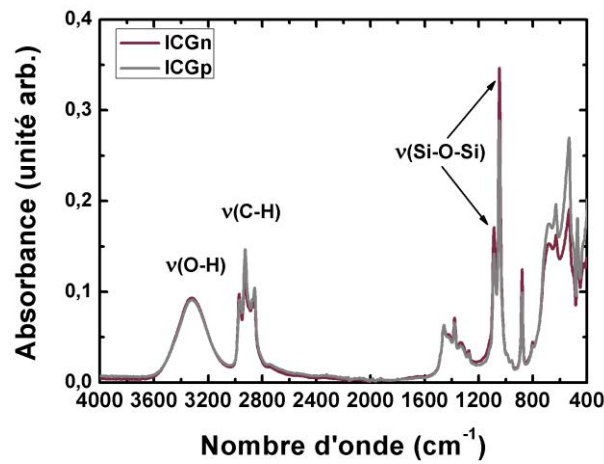


Figure 2.11 Spectres FTIR des encres ICGn et ICGp

Ces encres sont stables et leur jetabilité est très bonne : bonne formation de gouttes, pas de gouttes satellites. Un léger dépôt se forme après plusieurs jours sans remuer l'encre mais une agitation manuelle permet de les remettre en suspension. Aucune formation d'agglomérats n'est observée dans le temps. Les seuls inconvénients de ces suspensions consistent en l'absence de fonctionnalisation de surface menant à la création d'un oxyde en surface des NP Si (Figure 2.11) et dans leur concentration ($<5\%$).

ii. Encres Mel1, Mel2 et Mel3

Table 2.3 Quantité de sodium et provenance plausible

Encre	Concentration de Na (mg/L)	Ajout de surfactant (NaDBS)	Ajout de NaPMA pendant la synthèse
Mel1	3175	$\gg 0,1 \mu\text{M}$	Oui
Mel2	25,4	$0,1 \mu\text{M}$	Non
Mel3	144	-	Oui

Trois suspensions différentes ont été obtenues et sont répertoriées dans la Table 2.2. Le choix de l'éthylène glycol comme dispersant est lié à ses propriétés rhéologiques (viscosité : ~ 14 cP et tension superficielle : $47,70$ mN/m à T_{amb}) qui sont proches des critères pour le jet de matière décrits plus haut. De plus, des études tendent à montrer que l'éthylène glycol réagit avec la surface des NP de Si en les stabilisant stériquement (Ostraat et al. 2005).

Les deux suspensions : *Mel1* et *Mel2*, contiennent du NaDBS. La suspension *Mel3* est, d'après le fournisseur, réalisée par le même procédé mais **sans ajout de NaDBS** à aucun moment du procédé de fabrication. Cependant, du NaPMA aurait été ajouté comme lors des synthèses d'encre contenant du NaDBS. Cela expliquerait la présence de sodium en quantité non négligeable. Du sodium a été observé par analyse EDX dans toutes les encres séchées. Sa concentration, mesurée par absorption atomique, dans toutes les encres varie de quelques mg/L à quelques g/L. Ce point est particulièrement important et sera discuté plus tard.

Des mesures de viscosité ont été réalisées en température afin d'optimiser les paramètres de jetabilité pour ces encres (Figure 2.12). Les viscosités mesurées changent fortement en fonction de la formulation. L'intervalle de jetabilité est indiqué en blanc sur la figure. L'encre *Mel2* est celle dont les propriétés rhéologiques permettent la meilleure jetabilité.

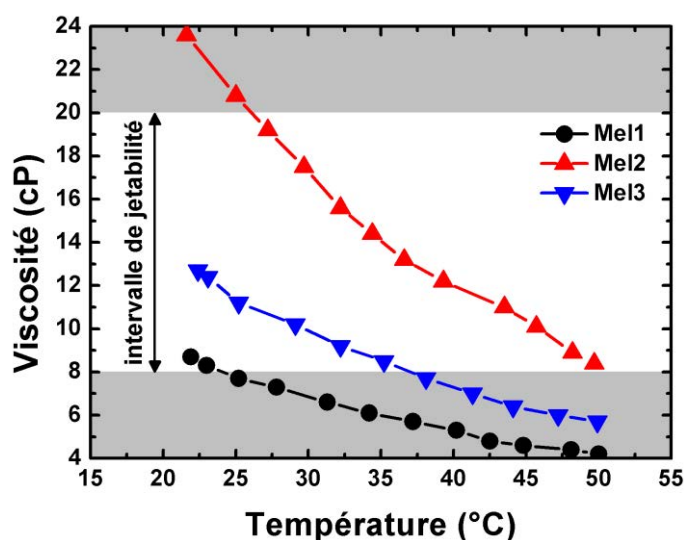


Figure 2.12 Viscosité des différentes encres Meliorum en fonction de la température

Des mesures de DSC/TGA (10 °C/min) de ces encres sont présentées dans la Figure 2.13. Pour les encres *Mel1* et *Mel3* deux pics endothermiques sont visibles autour de 90 et 170 °C. **Le premier pic est attribué à l'évaporation d'eau absorbée dans le NaPMA.** Le deuxième pic est lié à l'évaporation de l'éthylène glycol. Ces deux phénomènes arrivent à une température inférieure à celle donnée dans la littérature (100 °C et $197,3$ °C respectivement).

Cela est attribué aux faibles quantités d'encre (~22 mg d'encre) et au flux de gaz inerte (N₂ – N₅₀) nécessaires pour ces mesures. **Un troisième pic** peut être observé entre 210 et 220 °C. Ce dernier **est associé à l'évaporation d'espèces non identifiées adsorbées à la surface des NP Si** (potentiellement du poly éthylène glycol – $T_{eb}=250$ °C ou NaPMA – $T_{eb}>160$ °C) (Liong et al. 2009).

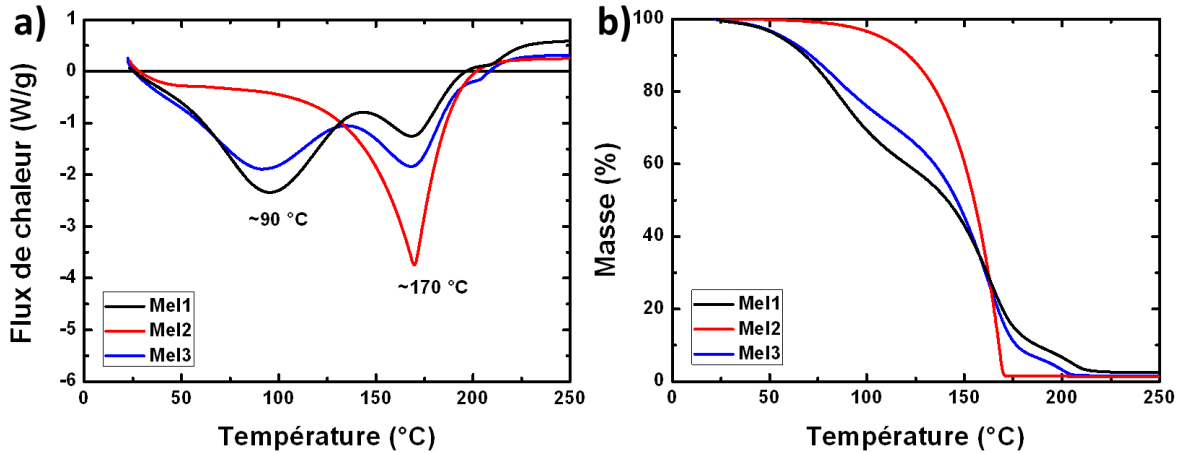


Figure 2.13 DSC/TGA à 10 °C/min des encres *Mel1*, *Mel2* et *Mel3*

Des mesures FTIR ont été réalisées sur ces trois suspensions de la même manière que pour les encres *ICGn* et *ICGp*. Les spectres des trois encres *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* sont très ressemblants (Figure 2.14).

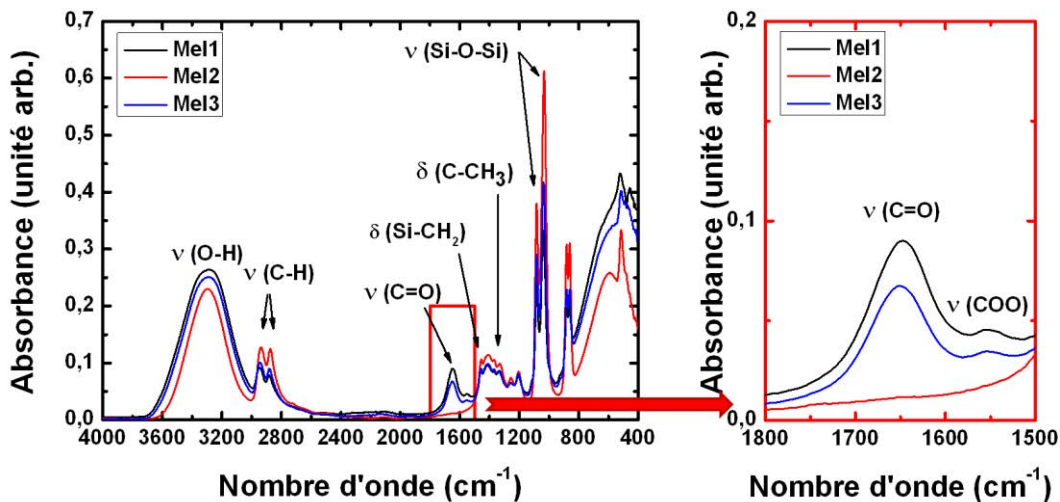


Figure 2.14 Spectres FTIR des encres *Mel1*, 2 et 3

Les différences se trouvent principalement dans la région 1500-1800 cm⁻¹ (encadré rouge). L'encre *Mel2* est la seule à ne pas montrer de pics attribués aux vibrations des liaisons C=O et COO, provenant du NaPMA. De plus, l'intensité des pics attribués à la

présence d'oxyde de silicium est un peu plus faible pour les encres *Mel1* et *Mel3*. De par sa capacité à absorber fortement l'eau, **il est supposé que le NaPMA vient protéger les NP Si de l'oxydation**. Une étude est actuellement en cours avec la société Meliorum pour valider cette hypothèse. Il vise au développement d'une encre stable avec une physico-chimie de surface maîtrisée et empêchant l'oxydation.

D'un autre côté, une méthode de fonctionnalisation est aussi en cours de développement au CMP, l'hydrosilylation.

2.1.2.2 Fonctionnalisation de la surface des nanoparticules par hydrosilylation

La fonctionnalisation de surface, greffage chimique d'une molécule, est la meilleure méthode afin d'empêcher l'agglomération, la sédimentation et l'oxydation des nanoparticules. Plusieurs procédés ont déjà été étudiés (Veinot 2006). La Figure 2.15 présente les différentes voies possibles pour la fonctionnalisation de particules oxydées. La première étape (Figure 2.15 1) consiste en une gravure HF menant à une surface hydrogénée. Elle peut être suivie d'une étape d'oxydation par acide nitrique (HNO_3). En répétant la gravure HF et l'oxydation au HNO_3 , la taille des NP Si est réduite et peut être contrôlée (Li et al. 2004). La liaison Si-H est suffisamment faible pour être remplacée facilement par une autre liaison Si-C ou Si-OH.

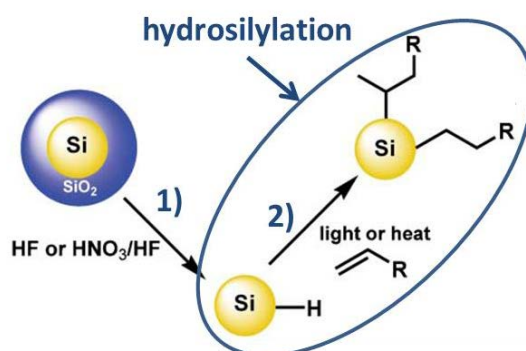


Figure 2.15 Méthodes possibles pour la fonctionnalisation de la surface des NP Si oxydées (Veinot 2006)

La réaction d'hydrosilylation (Figure 2.15 2) consiste en l'addition d'une fonction hydrogénosilane (Si-H) sur un composé organique insaturé, possédant donc au moins une liaison double ou triple (Linford and Chidsey 1993). Depuis, de nombreuses études ont étudié l'hydrosilylation sur des surfaces de silicium massif (Aureau 2008; Buriak 2002) ou plus récemment pour des nanoparticules de silicium (Cimpean 2008; Gupta et al. 2010; Nelles et al. 2007; Rosso-Vasic 2008) après gravure HF. Elles en ont fait la méthode de référence en ce qui concerne la fonctionnalisation de surface du silicium. Les alcènes (C_nH_{2n}) sont les molécules les plus souvent greffées par cette méthode (Heintz et al. 2007; Linford et al. 1995; Nelles et al. 2007; Tanaka et al. 2007) mais d'autres molécules comme les esters ont aussi été étudiées (Gupta et al. 2010). Certains choisissent d'éviter cette étape de

fonctionnalisation et de réaliser une gravure HF juste avant recuit profitant ainsi des quelques minutes de passivation offertes (Lechner 2009; Niesar et al. 2010).

La présence d'oxygène étant néfaste pour la coalescence et pour les propriétés des dispositifs électroniques visés, le procédé d'hydrosilylation à partir de nanoparticules hydrogénées a donc été défini comme celui ayant le plus grand potentiel.

Après avoir décrit les méthodes de fabrication usuelles de NP Si et des encres et avoir détaillé les propriétés de ces dernières, la suite porte sur la description du procédé d'impression par jet de matière et les opérations menant au dépôt de couches sèches continues et homogènes.

2.2 Dépôt des dispersions et encres à base de nanoparticules de Si

Les méthodes de dépôt en voie liquide permettent de réduire fortement le coût de fabrication des couches minces. Parmi ces techniques d'enduction, l'impression par jet d'encre possède des avantages indéniables pour l'industrie de la microélectronique : elle est sans contact, permet des dépôts sur de grandes surfaces sans augmentation de coût et avec une économie substantielle de matière, autorise le dépôt de motifs de quelques centaines de μm^2 à plusieurs m^2 et est très versatile. Par contre, les épaisseurs des couches imprimées varient de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres, empêchant de ce fait la fabrication de couches épaisses. Dans cette partie, les différentes méthodes utilisées pour le dépôt des suspensions de nanoparticules utilisées dans ce travail vont être décrites en détail.

2.2.1 Dépôt à la tournette (Spin Coating)

Le « spin coating » a été utilisé pour le dépôt de suspensions non stables et/ou lorsque les agglomérats étaient trop gros et incassables par les diverses méthodes disponibles au sein du laboratoire (bain, sonde à ultrasons, sonde à cavitation). Pour toutes les études menées sur couches minces à partir de l'encre *AEI*, des suspensions chargées à environ 10 wt% en NP Si ont été déposées par « spin coating » à des vitesses de 1000 rpm pendant 10 s. A certaines occasions, le dépôt a été réalisé deux fois afin de permettre la fabrication d'une couche épaisse (~10 μm). Cependant, des agglomérats étant présents initialement, les dépôts ne sont pas complètement homogènes et les couches obtenues sont très poreuses.

2.2.2 Procédé d'impression par jet d'encre

Les procédés d'impressions ont été utilisés par les hommes depuis des âges avancés pour développer ses moyens de communication. Les premiers procédés d'impression industriels sont attribués à Gutenberg aux environs de 1440. Depuis ces temps, des développements

technologiques importants ont mis à disposition un grand nombre de techniques : sérigraphie, impression par gravure, flexographie, lithographie, impression laser, rotogravure, impression en relief, magnétographie, électrographie ou encore impression par tampon...

En électronique imprimée seule une faible quantité de ces techniques est utilisée. La plus couramment utilisée est la flexographie. Elle permet le transfert d'un motif par contact sur un substrat via des cylindres de transfert. Une autre technique fortement utilisée dans ce domaine est la sérigraphie. Elle est basée sur l'usage de pochoirs et d'une raclette. Les pochoirs ont des parties ouvertes formées d'un maillage plus ou moins fin qui permet de contrôler la quantité d'encre transférée par appui d'une raclette sur ce dernier. L'encre est ainsi transférée sur le substrat en respectant le dessin du pochoir. Dans l'industrie du solaire photovoltaïque, cette méthode est largement utilisée pour déposer les contacts métalliques avant et arrière. Le coût et le rendement de cette technique sont bons et il est aisé de contrôler l'épaisseur imprimée. Un point critique est le taux de casse des plaques de silicium qui deviennent de plus en plus fines et donc fragiles. Cette technique est donc remise en cause et l'impression par jet d'encre est maintenant développée pour la remplacer (Gizachew et al. 2011).

Bien que l'idée du jet d'encre ait été brevetée en 1867 par Lord Kelvin, les premiers équipements commerciaux sont apparus seulement en 1951 grâce à Siemens. De petites gouttes d'encre (quelques pL) sont éjectées par la tête d'impression sur un substrat. En contrôlant leur recouvrement, le motif digital peut être reproduit sur le substrat. Deux technologies sont principalement utilisées de nos jours : le jet continu (Continuous Inkjet - CIJ) et la goutte à la demande (Drop on Demand - DoD). La différence fondamentale entre les deux est le flux de gouttes. Alors qu'un flux continu de gouttes est généré pour le CIJ et que celles inutiles pour le motif sont déviées et recyclées, pour le DoD (Figure 2.16) seules les gouttes utiles pour le motif sont générées.

Le CIJ est difficile à mettre en place en électronique imprimée à cause de la stabilité des encres ainsi que des longues distances de vol nécessaires entre la tête d'impression et le substrat (Caglar 2010). C'est pourquoi le DoD est le système le plus courant.

2.2.2.1 Technologie d'impression Drop-on-Demand

Les systèmes DoD sont les plus communément utilisés dans les imprimantes commerciales et dans l'électronique imprimée à base de nanoparticules. Deux types de têtes DoD sont particulièrement utilisés : thermique et piézoélectrique. La différence entre les deux est la manière dont les gouttes sont créées.

Pour le DoD thermique, une impulsion de courant est créée quand une goutte doit être éjectée. L'élément chauffant provoque une vaporisation rapide de l'encre créant ainsi une bulle dans la cavité de l'encre. La pression augmente et une goutte est ainsi éjectée sur le

substrat. Les encres utilisées pour cette technique sont généralement à base d'eau car elles doivent être suffisamment volatiles afin de former une bulle.

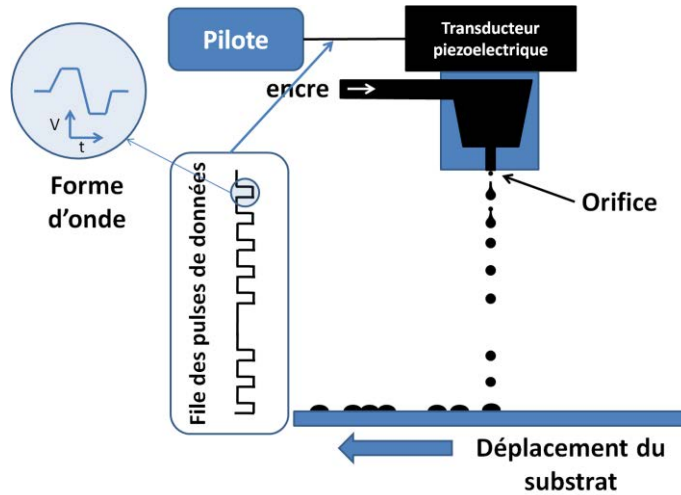


Figure 2.16 Schéma d'un système d'impression par jet d'encre DoD

Concernant le DoD piézoélectrique (Figure 2.16), un matériau piézoélectrique est installé derrière chaque buse à la place de l'élément chauffant. Lorsqu'une tension est appliquée sur ce matériau, il se déforme provoquant ainsi l'apparition d'une pression ou d'une dépression dans la cavité (Figure 2.17). A t_0 , la pression p_0 dans la cavité est un peu plus faible que la pression ambiante p_a . Cela a pour effet de former un ménisque concave à la base de la buse et réduit le possible séchage de l'encre. Une forme d'onde est appliquée afin d'éjecter une goutte. Elle est composée de deux parties : une compression du fluide pour créer la goutte et une dépression pour l'éjecter.

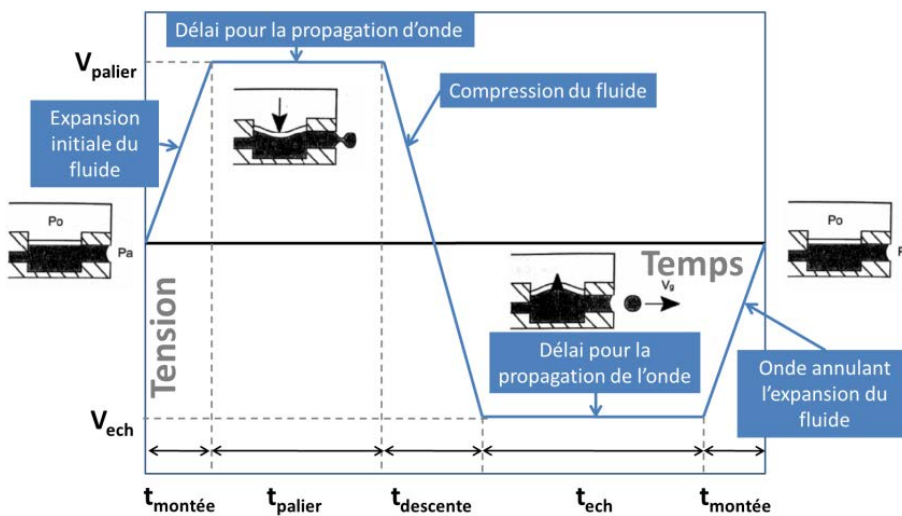


Figure 2.17 Principe de la technologie d'impression DoD piézoélectrique

Une imprimante de laboratoire Dimatix 2800 (DMP 2800) équipée de cartouches de 10 pL a été utilisée pour toutes les expériences décrites dans ce travail (voir Figure 2.18 a). Les cartouches (Figure 2.18 b) possèdent 16 buses d'un diamètre de 21,5 μm espacées de 254 μm .

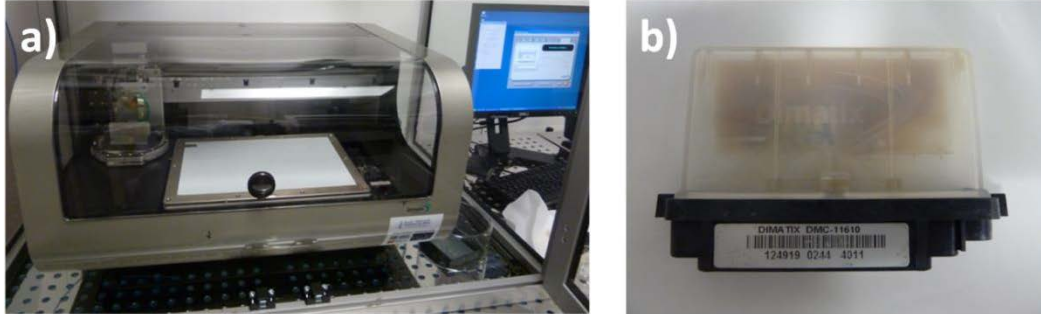


Figure 2.18 a) L'imprimante Dimatix 2800 au CMP et b) une cartouche remplie d'encre de silicium

2.2.2.2 Procédé d'impression

Le logiciel de l'imprimante DMP 2800 propose un éditeur de forme d'onde qui couplé au logiciel visualisation des gouttes (visugouttes) intégré permet une édition rapide et intuitive des formes d'onde. Deux formes d'onde doivent être définies : la première pour la formation des gouttes et leur éjection, la seconde lorsque la machine est en attente d'impression. Les formes d'onde d'éjection sont plus complexes que celles décrites dans la Figure 2.17. En position d'attente, la chambre contenant le fluide est en légère dépression afin de contenir le fluide dans cette dernière ; avec un ménisque concave empêchant le séchage de l'encre. Une tension décroissante est appliquée sur le transducteur piézoélectrique afin de remplir la chambre d'encre. Le ménisque est aussi attiré dans la chambre. La phase suivante est celle de compression (tension croissante) permettant d'éjecter le fluide, suivie par une phase de retour (tension décroissante) qui permet la création de la goutte en cisillant le fluide au niveau du ménisque. Finalement, la chambre retourne à sa position d'attente en légère dépression. La description des différents paramètres de cartouche de l'éditeur et les valeurs pour les encres *Mel1*, *Mel2*, *Mel3*, *ICGn* et *ICGp* sont données dans l'Annexe C.

Les paramètres de cartouche (Annexe C – table 1) sont optimisés pour une cartouche neuve et une encre stable. Malheureusement la sédimentation, plus ou moins rapide, provoque des changements des propriétés rhéologiques de la suspension. Il est parfois nécessaire d'optimiser les tensions d'éjection, la température de la tête, le vide du ménisque et même parfois la forme d'onde. De manière générale lorsque la cartouche est vieille, il devient nécessaire d'augmenter la tension d'éjection et la température de manière conséquente.

Pour conclure, la viscosité et la tension superficielle apparaissent comme deux paramètres nécessaires à la bonne jetabilité des encres. La forme d'onde ainsi que certains paramètres

d'impression comme la température de la cartouche peuvent permettre d'adapter dans une certaine mesure les propriétés de l'encre afin d'optimiser la jetabilité. D'un autre côté la concentration en NP des encres joue un rôle essentiel sur les propriétés. C'est pourquoi des particules de petite taille et ne s'agglomérant pas sont absolument nécessaires. Enfin la concentration en NP et donc le ratio volume de particules/volume de dispersant va influencer fortement les interactions entre les gouttes imprimées et le substrat.

2.2.3 Etude de l'interaction encre/substrat

Une fois l'encre éjectée de la cartouche, le couple énergie de surface du substrat/tension superficielle du liquide devient le paramètre essentiel afin de garantir un bon remplissage du motif d'impression ou la résolution la plus fine possible.

Une goutte d'encre sur un substrat est un système en équilibre métastable entre un solide, un liquide et un gaz. Comme tout système, il tend à réduire son énergie libre afin d'être le plus stable possible. La relation de Young-Dupré (De Gennes 1985) décrit cet équilibre

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos\theta + \gamma_{sl} \quad \text{Equation 2.1}$$

où γ_{sv} , γ_{lv} et γ_{sl} sont les tensions de surface (en mN/m) entre les trois phases et θ l'angle de contact apparent. γ_{lv} est un paramètre intrinsèque à l'encre.

La modification de la mouillabilité (liée à la valeur de l'angle de contact θ) des gouttes imprimées sur un substrat peut donc seulement être obtenue en modifiant la valeur de γ_{sl} en réalisant, par exemple, diverses préparations chimiques de surface. Il apparaît donc directement de l'Equation 2.1 qu'un **liquide de tension superficielle plus faible mouille plus (θ plus faible) sur un substrat ayant une plus forte énergie de surface.**

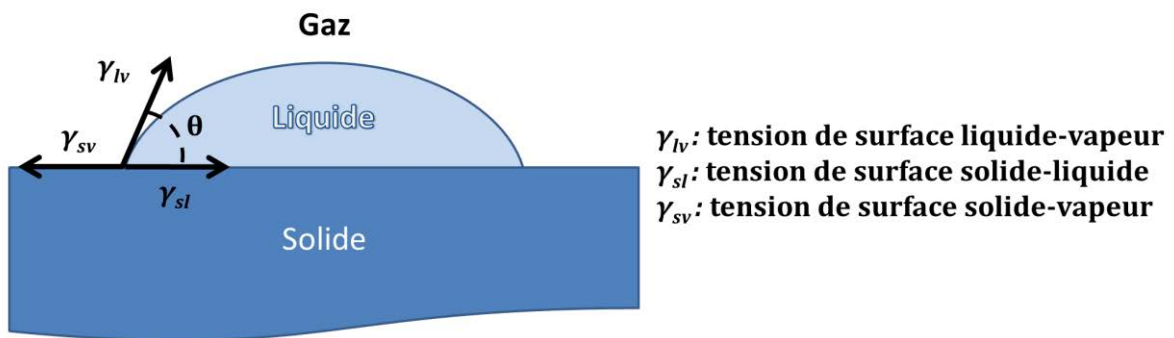


Figure 2.19 Angle de contact d'un système solide/liquide/gaz

Quatre substrats différents ont été étudiés. Trois permettent la réalisation de dispositifs actifs décrits dans le chapitre 4 : des couches minces de métaux (aluminium et molybdène) et d'oxyde transparent conducteur (ZnO:Al). Le dernier, le quartz est nécessaire pour l'étude

de la coalescence des nanoparticules de silicium ainsi que des propriétés électriques et optiques des couches imprimées car il est un très bon isolant électrique et est transparent dans une large gamme de longueurs d'onde.

Dans un premier temps, une étude de l'énergie de surface des substrats avec différentes préparations de surface est donc essentielle. Un goniomètre de mouillabilité a été utilisé pour mesurer des tensions superficielles et des angles de contact. Pour cela, trois liquides de tension superficielle connue et suffisamment distincte sont utilisés : souvent l'eau, l'éthylène glycol à 40% et le diiodométhane. Pour les mesures sur ZnO:Al l'eau modifiant la physico-chimie de surface des couches, l'eau et l'éthylène glycol à 40% ont été remplacés par le glycérol et l'éthanol.

L'énergie de surface d'un substrat est calculée par application d'un modèle, ici, le modèle général Owens-Wendt-Rabel-Kälble (OWRK) (Dataphysics Instruments GMBH) a été choisi. **Elle est modulable par traitement chimique, plasma ou encore modification de la rugosité du matériau** ; les conséquences de différents traitements chimiques sont présentées dans la suite.

Une fois l'énergie de surface des différents substrats maîtrisée, une étude des procédés de séchage et d'impression multi-passes s'avère nécessaire à cause de la faible concentration en matière inorganique des encres utilisées (<5 wt%).

2.2.3.1 Contrôle de l'énergie de surface du substrat

La mouillabilité doit être contrôlée pour chaque encre et chaque application. Par exemple, lorsqu'un motif est composé de lignes fines ou de très petites surfaces (quelques pixels), une mouillabilité faible est souhaitée car elle permet une meilleure résolution. A l'opposé, une mouillabilité importante sera recherchée si une grande surface doit être remplie sur une faible épaisseur. L'énergie de surface et donc la mouillabilité peuvent être modifiées dans de larges gammes grâce à des traitements chimiques de préparation de surface : isopropanol, éthanol, acétone, solution piranha, acide sulfochromique... Les traitements plasma eux aussi sont couramment utilisés afin de nettoyer un substrat tout en modifiant sa physico-chimie de surface. L'adhésion peut, elle aussi, être améliorée par des traitements chimiques : HMDS, solution piranha,... Enfin des traitements électromagnétiques (UV) peuvent être déterminants pour des substrats en plastique par exemple.

i. Substrats en quartz

Des substrats en quartz polis sur les deux faces (ACM référence JGS1) ont été utilisés pour toutes les études de coalescence (chapitre 3) afin de mesurer les propriétés électriques et optiques des couches imprimées et recuites sans perturbation du substrat. La topologie des couches a été inspectée au microscope à force atomique (AFM) (Figure 2.20).

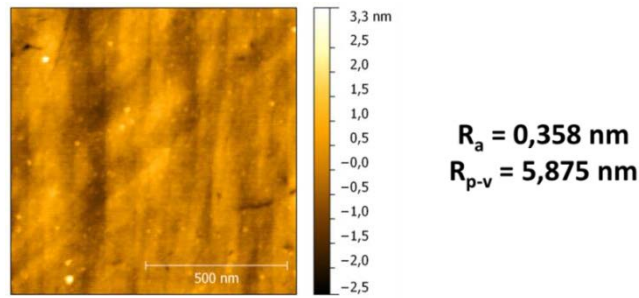


Figure 2.20 Spectres AFM de la topologie d'un substrat de quartz pour différentes tailles de surface

Les rugosités en jeu sont inférieures au nanomètre (R_a : rugosité moyenne arithmétique, R_{p-v} : hauteur maximale du profil). Quelques irrégularités de topologie peuvent être provoquées par des poussières de quartz (fabriquées lors de la découpe des lamelles fournies) ou des poussières présentes en salle blanche (classe 10000). Il est important de noter que sur l'échelle indiquée pour les scans AFM les points extrêmes (les 10% les plus hauts et plus bas) ont été retirés. Seules les plus petites poussières ou anomalies du polissage ont été conservées. Cependant les plus grosses poussières peuvent être très problématiques dans le cas du jet d'encre car elles provoquent des irrégularités de dépôt.

Des mesures d'énergie de surface pour différentes préparations de surface sont exposées dans la Table 2.4. Cette étude s'avère essentielle afin de permettre la réalisation de couches continues et homogènes.

Table 2.4 Energies de surface calculées par le modèle OWRK pour différents traitements de surface du quartz

Nettoyage	Energie de surface totale (mN/m)	Angle de contact (°) avec encre <i>Mel1</i>
Sous pression d'azote	44	46
Acétone	47	45
Isopropanol	49	43
Piranha	64	10
HMDS	41	58
Acide sulfochromique (5 min à T_{amb})	57	11

La caractérisation des énergies de surface permet de choisir le traitement le mieux adapté en fonction de l'encre utilisée. Les encres *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* ($\gamma_{lv}=39-47$ mN/m) montrent une mouillabilité modérée après un nettoyage aux solvants usuels (acétone, isopropanol, éthanol...). La facilité d'application de ces nettoyages est un avantage certain. **L'acétone a**

été choisi pour une meilleure attaque des matériaux organiques présents sur les surfaces par rapport aux autres solvants usuels. La plus faible énergie de surface est obtenue après dépôt par spin coating (1000 rpm – 30 s) d'hexamethyldisilazane (HMDS) et recuit à 90 °C pendant 15 min. Le HMDS est donc préféré lorsqu'une faible mouillabilité (grand angle de contact) est nécessaire, par exemple pour obtenir de hautes résolutions d'impression. Enfin, une attaque piranha s'avère donner la plus grande énergie de surface et sera donc nécessaire pour obtenir les couches les plus fines.

ii. Electrodes en couches minces sur quartz

Dans les cellules solaires en couches minces à base de silicium, deux électrodes, de part et d'autre de la couche absorbante, sont nécessaires afin de collecter les porteurs de charge et de les évacuer. En effet, les mobilités des porteurs de charge étant faibles dans ces matériaux (quelques cm^2/Vs), il est nécessaire d'imposer un champ électrique sur toute la surface de la couche mince afin de séparer les photoporteurs. Dans l'objectif de diminuer la quantité de matériau et donc le coût final du dispositif, les électrodes face arrière sont réfléchissantes ce qui permet d'augmenter le parcours lumineux dans la couche absorbante. Des métaux sont généralement utilisés pour leur haute conductivité et réflectivité. Des couches minces de molybdène et d'aluminium ont été utilisées dans cette étude. Le choix de ces matériaux sera discuté dans le chapitre 4.

L'utilisation de contacts métalliques sous forme de doigts n'étant plus possible (champ électrique à créer sur toute la surface), les oxydes transparents conducteurs (TCO) comme l'ITO (Oxyde d'Indium dopé à l'Étain) ou le ZnO:Al (oxyde de zinc dopé à l'aluminium) ont connu un fort essor. Tandis que le premier est actuellement le standard dans le monde de l'optoélectronique, le second est le plus prometteur car il n'est pas composé d'éléments rares comme l'indium.

Le ZnO:Al a été utilisé comme électrode face avant de cellule solaire dans cette étude. La Table 2.5 regroupe les principales caractéristiques des électrodes ainsi que les méthodes de dépôt utilisées.

Table 2.5 Informations sur les couches minces utilisées comme électrode dans cette étude

Matériau de la couche	Épaisseur	Résistivité ρ	Méthode de dépôt
Al (couche d'accroche de Ti de 5 nm)	300 nm	$2,7 \cdot 10^{-6}$ Ohm.cm	Evaporation par faisceau d'électrons
Mo	100 nm	$1,6 \cdot 10^{-5}$ Ohm.cm	Pulvérisation magnétron DC à 2 mTorr (Jubault et al. 2011)
	500 nm	$2,0 \cdot 10^{-5}$ Ohm.cm	
ZnO:Al	370 ± 20	$56 \cdot 10^{-3}$ Ohm.cm	Pulvérisation cathodique

Ces différentes couches minces ont été déposées sur quartz, puis ont pu être observées au MEB et par AFM (Figure 2.21) afin de déterminer leur rugosité et leur énergie de surface après différentes préparations de surface (Table 2.6).

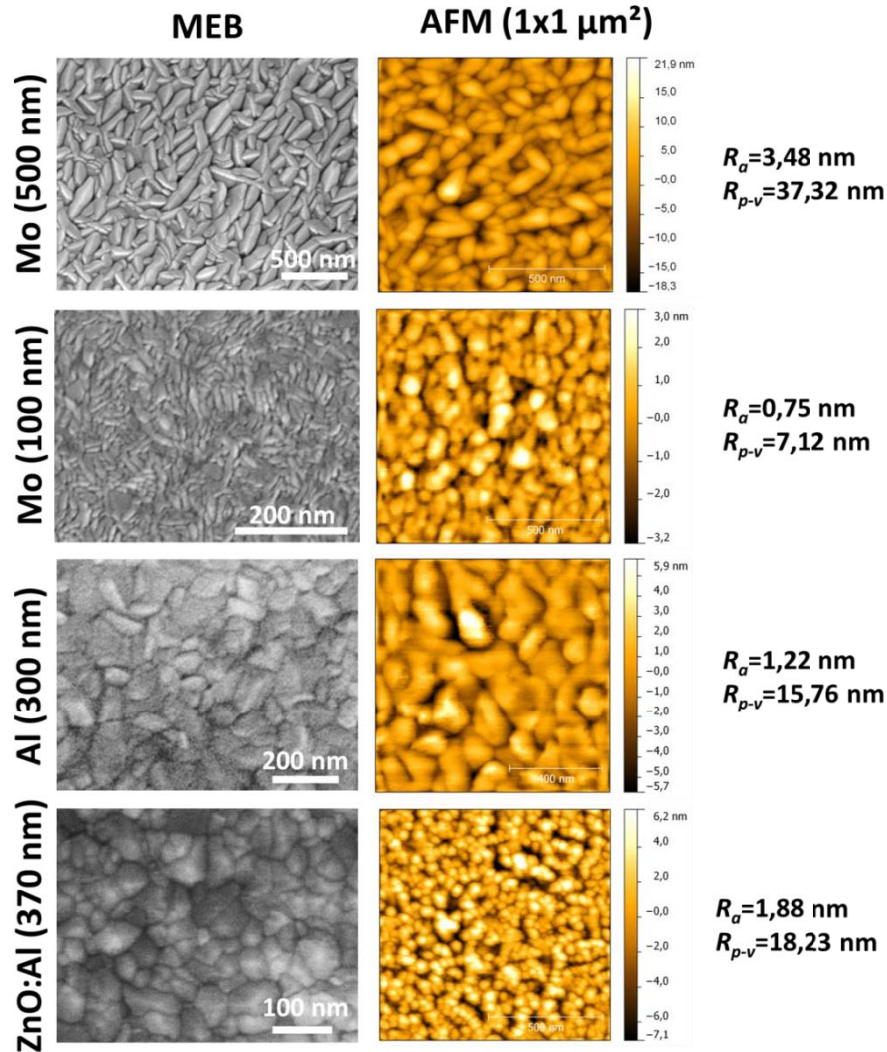


Figure 2.21 Images MEB et cartographies AFM des différentes électrodes utilisées comme substrats

Des microstructures très différentes peuvent être observées. La structure du Mo déposé selon ce procédé est dite en « grain de riz ». La taille des grains varie de 50 à 500 nm de long en fonction de l'épaisseur de la couche. Les grains ont des facettes très abruptes provoquant des valeurs de R_{p-v} élevées pour l'électrode épaisse. Elles sont bien plus faibles pour le Mo (100 nm) étant donné la faible taille des grains et donc leur hauteur. Concernant les électrodes d'Al et ZnO:Al les grains ont des formes bien plus aléatoires autour de 100 nm de long. Ces structures plus aléatoires font que les valeurs R_{p-v} sont plus faibles car les facettes des grains sont plus lisses. Ces paramètres de rugosité sont importants et liés à l'énergie de

surface via les lois de Cassie-Baxter (Cassie and Baxter 1944), de Wenzel (Wenzel 1936) et d'une zone de transition entre ces deux modèles (De Gennes et al. 2004). Dans notre cas, étant donné les faibles valeurs de rugosité, il est plus probable que la mouillabilité des encres sur les substrats soit modélisée de la meilleure façon par la théorie de Wenzel. Cependant, dans notre cas, le modèle de Young-Dupré (Equation 2.1) semble suffire à l'analyse des énergies de surface.

Trois préparations de surface de ces électrodes ont été choisies :

- Un solvant usuel, l'acétone, qui a l'avantage d'être plus agressif que l'éthanol ou l'isopropanol contre les contaminations organiques (procédé : bain à ultrason dans l'acétone 5 min et séchage sous air comprimé),
- Un promoteur d'adhérence, l'hexamethyldisilazane (HMDS), souvent utilisé en électronique imprimée et qui est connu pour améliorer les résolutions d'impression (procédé : « spin coating » 1000 rpm - 30 s et séchage 15 min à 90 °C en étuve),
- Un traitement de surface très agressif contre les composés organiques, l'acide sulfochromique, utilisé pour le nettoyage extrême des verreries et des surfaces (procédé : 5 min à T_{amb} dans un bain d'acide, rinçage à l'eau dé-ionisée et séchage sous air comprimé). Ce mélange particulièrement agressif, très toxique en raison de la présence de chrome hexavalent (Cr VI), n'a été utilisé que comme référence.

Table 2.6 Energies de surface calculées par le modèle OWRK pour différents substrats préparés de diverses manières. Les traitements de surface utilisés pour chaque couche mince sont surlignés en gris.

Substrat	Nettoyage	Energie de surface totale (mN/m)	Angle de contact encre θ_{li} (°)
Mo (500 nm)	Acétone	46	47
	HMDS	52	56
	Acide sulfochromique	60	37
Mo (100 nm)	Acétone	48	48
	HMDS	43	38
	Acide sulfochromique	52	21
Al (300 nm)	Acétone	42	65
	HMDS	38	55
	Acide sulfochromique	58	53
ZnO:Al (370 nm)	Acétone	36	53
	HMDS	27	57
	Acide sulfochromique	-	-

La qualité d'impression est jugée dans ce travail par la bonne homogénéité et continuité des couches (environ 1 cm²) après séchage. Dans un premier temps, la formation d'une couche continue après impression et avant séchage est évaluée ici.

La faible tension superficielle (~30 mN/m) des encres ICGn et ICGp leur permet de bien mouiller les différents substrats quelle que soit la préparation de surface. Le nettoyage à l'acétone a donc été préféré pour sa facilité de mise en place. Cependant l'acide sulfochromique et le HMDS peuvent être utilisés pour obtenir des couches plus fines et plus épaisses respectivement.

A l'opposé, **la tension superficielle élevée des encres Meli, 2 et 3 rend leur mouillabilité sur ces substrats plus difficile à contrôler.** Cela est particulièrement vrai pour les couches minces très peu rugueuses : Mo (100 nm), Al et ZnO:Al et d'autant plus sensible pour les nettoyages menant à des tensions de surface faibles. La tension superficielle des couches les plus fines de Mo (100 nm) après nettoyage à l'acétone permet une mouillabilité suffisamment bonne (tension superficielle > énergie de surface). Pour les couches minces d'aluminium un traitement sulfochromique agressif s'avère obligatoire pour obtenir une bonne mouillabilité. Pour ce qui concerne les couches de ZnO:Al, l'acide sulfochromique dissout complètement, en raison de sa forte acidité, cette couche et ne peut donc être employé. De plus, tous les traitements chimiques comportant de l'eau doivent être évités sous peine d'altérer fortement la conductivité de l'électrode. Un traitement à l'acétone paraît donc être le plus simple à mettre en place pour une bonne mouillabilité. Le HMDS est donc un traitement à privilégier pour obtenir de hautes résolutions d'impression et des couches épaisses.

2.2.3.2 Procédé de séchage des couches imprimées

Le séchage est un paramètre crucial pour l'obtention de couches homogènes. Ce procédé peut compter pour une part non négligeable du temps total de fabrication d'un dispositif. Dans l'électronique imprimée, une constante vise à réduire le temps imparti au séchage ou même à l'éviter complètement afin d'accélérer les procédés de fabrication et donc de diminuer les coûts.

Cependant, il est important de noter que les encres utilisées pour le jet de matière contiennent une part très importante de solvants (≥ 60 wt%). De ce fait, l'homogénéité du dépôt dépend donc en grande partie des fluides compris dans l'encre. Un effet très connu dans l'impression par jet de matière est l'effet « coffee ring » (Deegan et al. 1997). Il se produit lorsque l'angle de contact entre le substrat et le liquide est inférieur à $\pi/2$ (liquide mouillant) et que ce dernier a une vitesse d'évaporation rapide. Le périmètre extérieur (ligne de contact) de la goutte reste fixe en raison d'irrégularités de surface. Le liquide s'évapore et un flux de matériau se crée au sein même de la goutte des zones de fort volume vers cette zone de faible volume. Cette évaporation provoque un phénomène de convection interne à la

goutte ainsi qu'une accumulation de particules d'encre sur le bord initial de la goutte et donc un appauvrissement en particules à l'intérieur de cette dernière menant ainsi à la création d'une forme d'anneau (Figure 2.22).

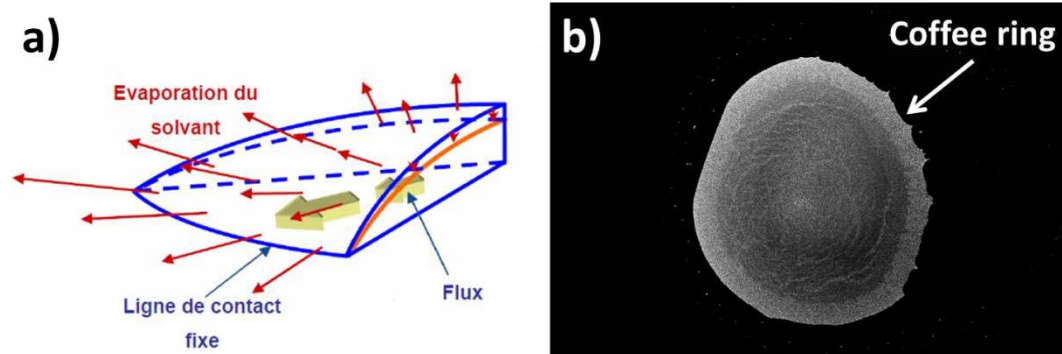


Figure 2.22 a) Schéma explicatif de l'effet « coffee ring » (Barret 2007), b) Image MEB de l'effet Coffee-ring (goutte d'encre Mel2 déposée sur quartz)

Le couple encre/substrat adopte naturellement la forme de surface de contact et d'énergie minimales. Lorsque l'angle de contact est supérieur à $\pi/2$, la ligne de contact est mobile et il n'y a pas création de « coffee ring ». Cependant pour des vitesses d'évaporation importantes du dispersant de l'encre, l'énergie minimale n'a pas le temps d'être atteinte et la concentration au niveau du périmètre est plus importante qu'au centre. Un effet « coffee ring » peut donc naître à partir de ce point.

Table 2.7 Informations thermodynamiques sur les dispersants usuels des encres

Solvant	Température d'ébullition T_{eb} (°C)	Pression de vapeur saturante à 25 °C (mmHg)	Enthalpie de vaporisation (kJ/kg)
Eau	100	23,76	2257
Ethanol	79	23,80	855
Ethylène glycol	198	0,06	800
Glycérine	290	0,01	663
Octanol	195	0,08	559

Pour surmonter le « coffee ring », les encres commerciales sont souvent composées de plusieurs solvants : un dispersant à haute température d'ébullition ($T > 100$ °C), qui peut ne pas permettre une bonne suspension des particules, et un dispersant le plus souvent à basse température d'ébullition ($T < 100$ °C) mais bon dispersant des nanoparticules (Gans and Schubert 2004). De plus, il est souvent intéressant d'utiliser un dispersant ayant une pression

de vapeur saturante permettant l'évaporation du solvant dans un faible vide (quelques mmHg). Finalement, l'enthalpie de vaporisation la plus faible possible doit être préférée afin de diminuer le temps de recuit. La Table 2.7 présente les valeurs numériques des différentes grandeurs thermodynamiques : température d'ébullition (T_{eb}), pression de vapeur saturante à 25 °C et enthalpie de vaporisation, des dispersants usuels des encres de jet de matière.

Plusieurs méthodes de séchage ont été évaluées afin d'obtenir les couches les plus homogènes. Elles doivent être adaptées pour chaque encre. Pour les encres *ICGn* et *ICGp*, à base d'octanol/éthanol, divers procédés de séchage peuvent être utilisés : séchage en étuve atmosphérique avec introduction à température d'évaporation des dispersants, séchage en étuve atmosphérique de la température ambiante à la température d'évaporation des dispersants et séchage sous vide à température ambiante. Il peut même être évité (recuit sans pré-séchage) afin de diminuer le nombre d'étapes de fabrication. Cela est permis par l'utilisation de l'éthanol qui est un solvant à basse température d'ébullition et qui a une pression de vapeur saturante élevée (Table 2.7).

Concernant les encres *Mel1*, *2* et *3* le mécanisme de séchage est différent en fonction de la composition chimique de la phase liquide. Pour l'encre *Mel2*, dans laquelle les NP Si sont dispersées dans l'éthylène glycol pur, un séchage rapide (rampe 50 °C/s) à 200 °C s'avère essentiel afin d'éviter la migration de l'encre, alors que pour les encres *Mel1* et *3* la présence d'eau permet de réaliser un premier séchage à température ambiante sous vide (1-10 mbar) grâce à la haute pression de vapeur saturante de l'eau (Table 2.7). Le séchage s'avère crucial pour l'obtention de couches continues et homogènes. La migration et concentration de l'encre en un seul point est observé lorsque les échantillons sont introduits dans une étuve déjà chaude ou séchés sans étape de vide (Figure 2.23).

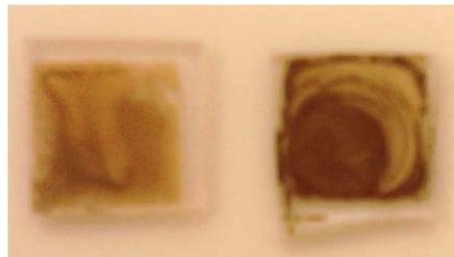


Figure 2.23 Exemples d'inhomogénéités des couches dues à un mauvais séchage : à gauche séchage en étuve déjà chaude, à droite chauffage en étuve à partir de la T_{amb} mais sans vide pour l'encre *Mel3*

Durant la première étape, les échantillons sont placés sous vide (quelques mbar) à T_{amb} pendant 5 à 10 minutes. L'eau présente dans le solvant s'évapore sous vide et l'encre imprimée se trouve donc être plus visqueuse (viscosité éthylène glycol > eau) ralentissant ainsi les flux de liquide sur le substrat. Cette étape permet de figer en grande partie la forme de la couche et d'éviter ainsi le déplacement et la concentration du liquide à un seul endroit. On

remarque que suite à cela la couche montre une forme particulière avec une partie centrale plate et un carré extérieur avec un bourrelet (Figure 2.24).

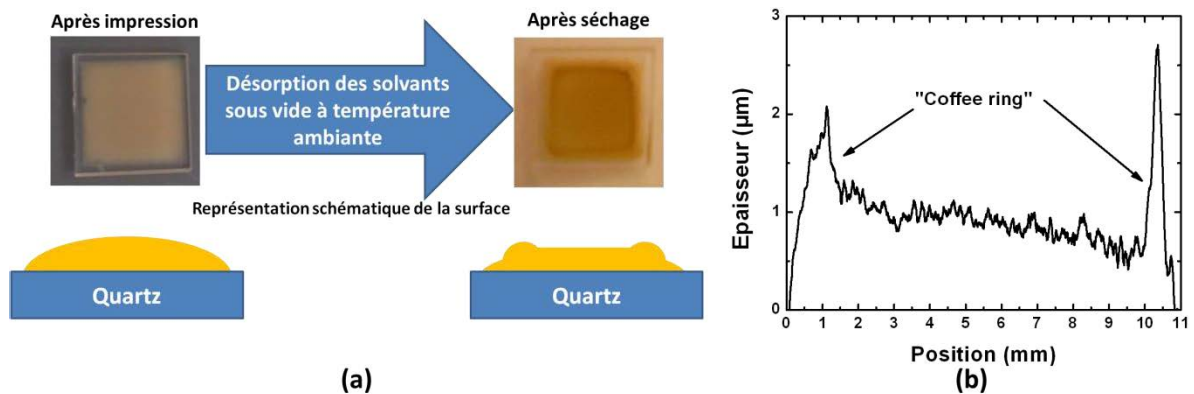


Figure 2.24 a) Représentation schématique et image optique du procédé de séchage (*MeI3*). b) Profil d'une couche imprimée (obtenue par profilométrie mécanique) et séchée par ce procédé (recuit à 700 °C pour meilleure tenue mécanique).

La deuxième étape, pouvant être répétée si besoin, consiste en un recuit thermique rapide (RTA=Rapid Thermal Annealing) sous flux d'azote N₅₀ à 150 °C pendant 1 min (rampe de 10 °C/s). La durée totale du séchage est d'une dizaine de minutes, ce qui le rend compatible avec l'usage de l'impression multicouches (temps global du procédé), par ailleurs **une faible quantité de dispersant (et/ou NaPMA et/ou NaDBS) est encore adsorbée autour des nanoparticules permettant d'éviter une oxydation de ces dernières**. La deuxième étape peut être évitée pour les encres *ICGn* et *ICGp* à base d'octanol/éthanol.

Le bourrelet semble être créé par les mêmes mécanismes que ceux provoquant l'effet « coffee ring », l'élévation en température menant à l'évaporation des solvants est ici remplacée par une réduction de la pression. Ce procédé de séchage montre aussi de bons résultats pour les impressions sur les différentes électrodes (Figure 2.25).

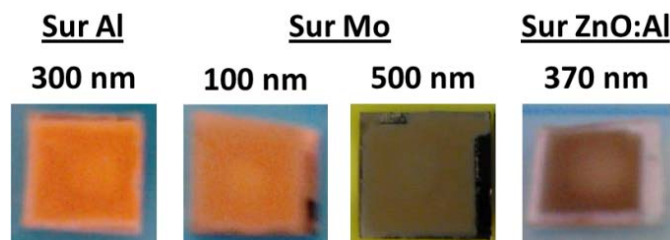


Figure 2.25 Photographies de couches minces imprimées et séchées sur différentes électrodes

Des méthodes de séchage comme le séchage sous lampe UV sont généralement utilisées pour les encres à base de polymères car ces longueurs d'onde permettent la polymérisation

de ces derniers en même temps que l'évaporation des solvants. Dans nos conditions, en plus d'accélérer le procédé de recuit, ce séchage peut facilement être intégré dans une fabrication « roll-to-roll ». Cependant, pour les encres à base d'éthylène glycol, le séchage UV n'a pas montré d'accélération particulière du temps de séchage ; il a fallu une dizaine de passes sous les lampes UV à des vitesses faibles pour commencer à amorcer un séchage.

2.2.3.3 Procédé d'impression multipasses avec et sans séchage intermédiaire

Comme cela a été discuté auparavant, les épaisseurs des couches imprimées par jet de matière ne peuvent pas être contrôlées au nanomètre près. **L'épaisseur d'une couche unitaire est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres.** Cela dépend grandement de la concentration en nanoparticules et de la taille de ces dernières. Pour augmenter l'épaisseur des couches les technologues modifient souvent l'énergie de surface du substrat. Cependant, ce paramètre peut ne pas être suffisant, notamment pour atteindre des épaisseurs de l'ordre de quelques micromètres. Pour ce faire il devient alors nécessaire d'imprimer plusieurs couches les unes sur les autres. Deux procédés sont alors disponibles : l'impression multicouches avec et sans séchage intermédiaire.

Concernant l'impression avec séchage intermédiaire, l'avantage principal est de permettre l'homogénéisation et l'augmentation de l'épaisseur des couches par une seconde impression localisée. De plus, lorsqu'une grande quantité d'encre est imprimée, ce qui est nécessaire pour réaliser des couches épaisses, le fluide est bien moins stable et des écoulements d'encre peuvent avoir lieu sans séchage intermédiaire. L'impression avec séchage intermédiaire peut permettre de résoudre ces problèmes. L'imprimante DMP2800 ne permet pas de réaliser le séchage en ligne des couches imprimées sans enlever les échantillons du support. C'est un point bloquant pour réaliser ce type d'impression avec un procédé de fabrication reproductible. C'est pourquoi il n'est pas plus détaillé par la suite. Cependant quelques tentatives ont été menées et sont présentées ci-dessous (Figure 2.26).

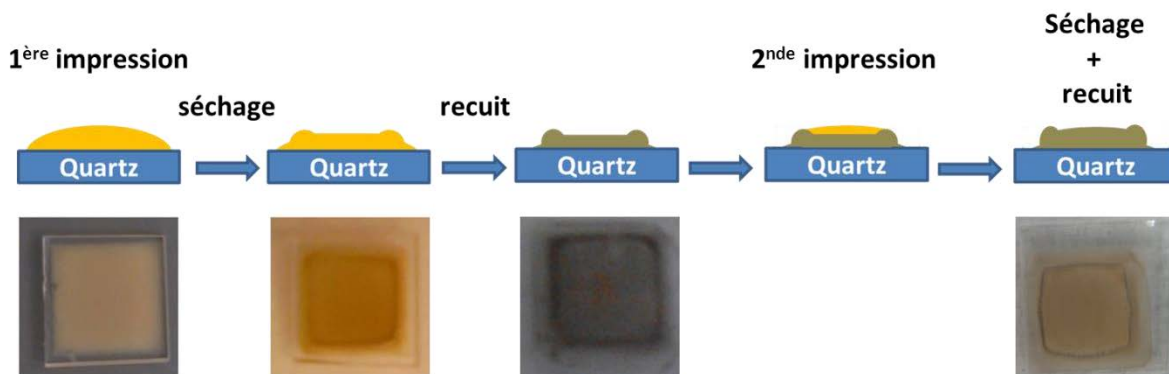


Figure 2.26 Représentations schématiques et photographiques montrant les différentes étapes d'une impression multi-couches avec séchage et recuit intermédiaire.

Une grande difficulté vient du placement de l'échantillon et de la détermination de la taille de l'impression qui doit permettre de compléter la couche. De plus, l'énergie de surface est complètement changée car l'impression ne se produit plus sur le substrat mais sur la couche auparavant imprimée et séchée. L'idée serait d'intégrer une encre stable de silicium dans notre équipement de prototypage d'impression feuille à feuille JetPac (Figure 2.27).

Cet équipement simule une ligne de production roll-to-roll avec procédés de traitement pré-dépôt (plasma, laser, lampes UV) et post-dépôt (lampes UV, recuit microondes (μ W)). Cet outil complet permettrait de passer à un stade préindustriel concernant les procédés d'impression du silicium. Cependant, pour le moment un travail sur la stabilité des encres doit encore être fait afin d'éviter le bouchage des onéreuses têtes d'impression de cette machine.

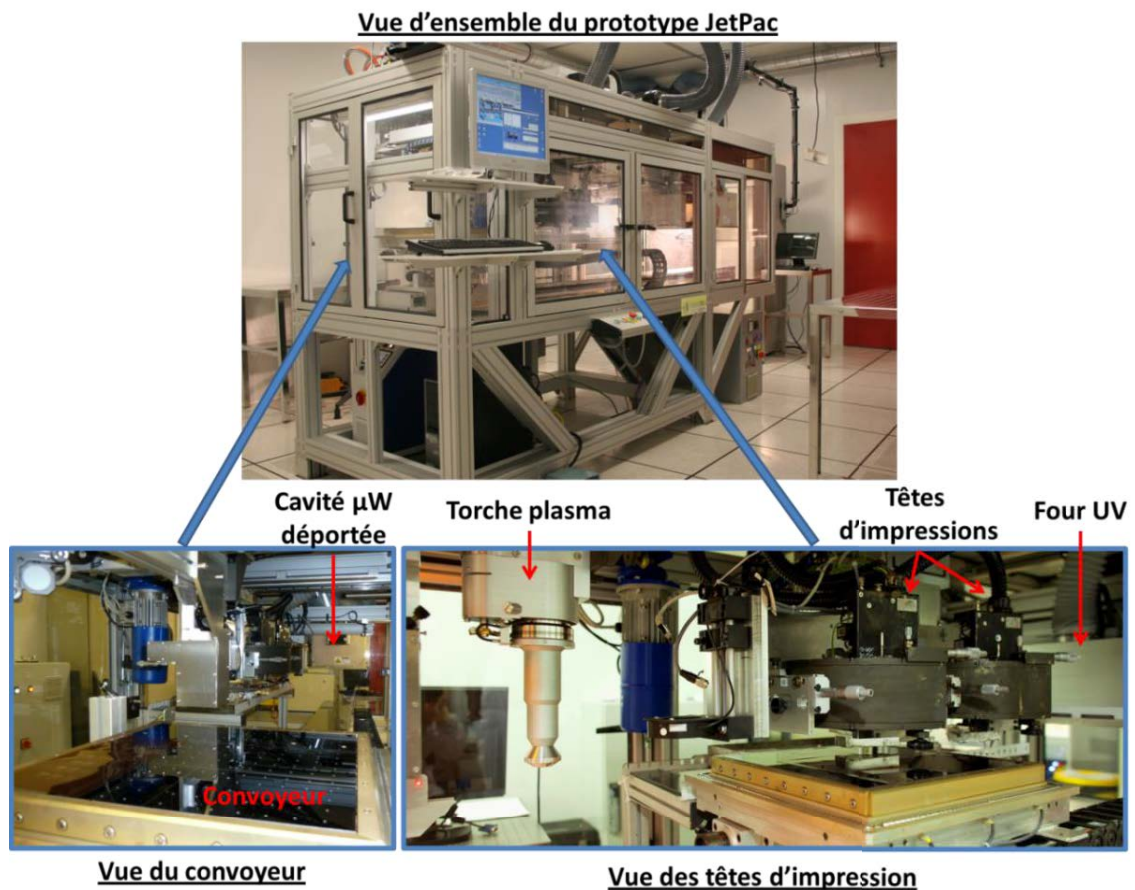


Figure 2.27 Vue interne du prototype JetPac dans son environnement salle blanche de classe 1000 (haut) et vues en détail de l'axe convoyeur et des modules d'impression (bas).

L'impression sans séchage intermédiaire a un avantage certain dans le cas de l'utilisation d'une imprimante DMP2800. En effet, il n'est pas nécessaire de replacer le substrat entre

deux impressions et il suffit donc d'enchaîner l'impression d'une seconde couche sur la première et ainsi de suite. Ce procédé sera décrit dans la partie suivante.

2.3 Des nanoparticules à la couche mince : caractérisation des couches de nanoparticules séchées

Une première analyse des propriétés (chimiques et optiques) des couches s'avère nécessaire. Les paramètres d'impression menant à des couches continues sur les différents types de substrats sont présentés.

2.3.1 Propriétés structurelles des couches imprimées

Comme il a été discuté précédemment, le couple énergie de surface du substrat/tension superficielle de l'encre détermine la forme que prendra une goutte. Les traitements pré-dépôt permettent de modifier l'énergie de surface du substrat et donc de changer grandement cette forme et l'angle de contact. La méthode d'impression possède plusieurs paramètres permettant de jouer sur l'étalement des gouttes : température de jet de l'encre, température du substrat, volume de la goutte via la forme d'onde. **Cependant, le paramètre le plus immédiat et probablement le plus important est l'espacement entre deux centres de gouttes consécutives.** Ce paramètre est modifiable par la rotation des têtes (slantage) d'un certain angle, modifiant ainsi l'espacement entre les gouttes $d_{\text{espacement}}$ (Figure 2.28).

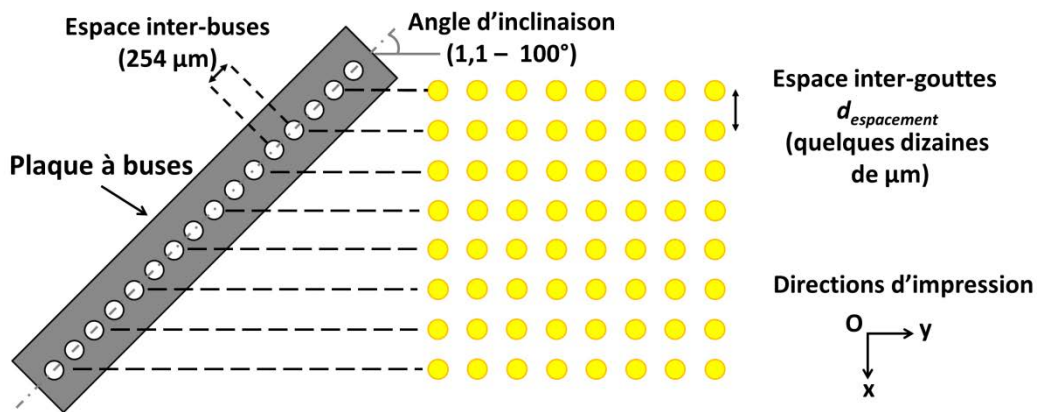


Figure 2.28 Schéma de l'impression d'un motif avec des gouttes espacées de $d_{\text{espacement}}$ avec une tête d'impression inclinée de 45°

Dans l'objectif d'étudier la coalescence des nanoparticules de silicium d'un point de vue électrique et microstructural mais aussi d'obtenir des informations sur les propriétés optiques, des couches ont été imprimées sur quartz. Pour se placer dans un contexte comparatif, **toutes les couches ont été fabriquées selon le même procédé**

reproductible apportant les conditions nécessaires au niveau de l'épaisseur ($\sim 1 \mu\text{m}$) et de la continuité des couches pour réaliser les diverses caractérisations.

Des substrats en quartz coupés en carrés de $12 \times 12 \text{ mm}^2$ ont été nettoyés à l'acétone dans un bain à ultrasons puis séchés sous flux d'azote réseau (97% de pureté – 3% d' O_2). Suite à ce nettoyage, des impressions double-passes de carrés de $11 \times 11 \text{ mm}^2$ avec un espacement entre les gouttes de $20 \mu\text{m}$ ont été effectuées. Les couches imprimées sont ensuite séchées sous vide par le procédé décrit précédemment. Une coupe d'un échantillon imprimé à partir de l'encre *Mel2* est montrée dans la Figure 2.29. Un profil en épaisseur d'une couche imprimée (*Mel3*) par ce même procédé est montré dans la Figure 2.24 b). Des épaisseurs de couche (palier central) d'environ $1 \mu\text{m}$ ont été obtenues par ce procédé de dépôt pour l'encre *Mel3* séchée.

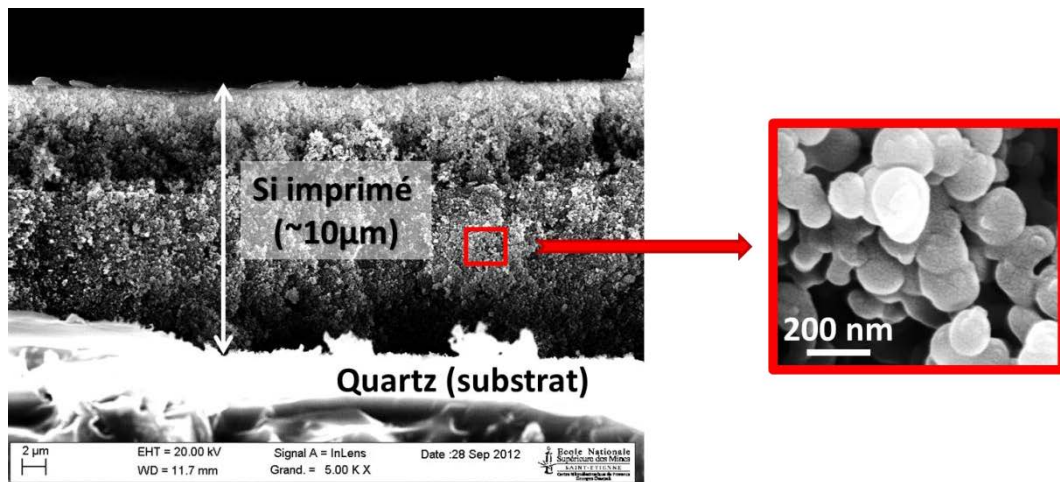


Figure 2.29 Coupe d'une couche imprimée et séchée à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ de l'encre *Mel2*

Table 2.8 Synthèse des paramètres importants d'impression des différentes encres pour la réalisation de couches et de dispositifs

Encre	Espacement entre les gouttes ($d_{\text{espacement}}$)	$T_{\text{impression}}$	T_{substrat}	Nombre de passes	Procédé de séchage
<u>Encre obtenues par électrogravure</u>					
<i>ICGp</i>	$20 \mu\text{m}$	T_{amb}	T_{amb}	1-2	Non nécessaire
<i>ICGn</i>					
<u>Encre obtenues par synthèse chimique</u>					
<i>Mel1</i>	$20 \mu\text{m}$	T_{amb}	T_{amb}	2	Sous vide + RTA $150 \text{ }^\circ\text{C}$
<i>Mel2</i>		$35 \text{ }^\circ\text{C}$	$40 \text{ }^\circ\text{C}$		
<i>Mel3</i>		T_{amb}	T_{amb}		

Les couches sur les différentes électrodes (Mo, Al et ZnO:Al) ont été obtenues avec le même procédé d'impression et de séchage. Les paramètres d'impressions utilisés dans la suite de cette étude pour les différentes encres sont donnés dans la Table 2.8. Deux passes d'impression sans séchage intermédiaire ont été réalisées afin d'augmenter l'épaisseur de ces dernières et d'éviter l'apparition de trous et de fissures après recuit. De plus grandes épaisseurs ont mené à des délaminations des couches après recuit.

2.3.2 Analyse chimique et structurale

L'analyse chimique par analyse dispersive en énergie (EDX) des couches imprimées est montré sur la Figure 2.30. Il est directement visible sur ces spectres qu'en fonction de la formulation une contamination plus ou moins importante en C, O et Na est présente (intensité de ces pics par rapport à celui de Si). La présence de ces contaminants est due au NaDBS et/ou NaPMA qui peut se figer dans la couche. Après séchage, **la suspension Mel3 est clairement celle qui présente le moins de contaminants**. Dans le chapitre 3 une analyse de la coalescence de ces différentes encres montrera pourquoi notre choix s'est porté sur cette dernière en plus de la plus faible quantité de contaminants.

Pour les **encres ICGn et ICGp** mises en suspension dans l'éthanol/octanol, **une forte contamination d'oxygène est à noter**.

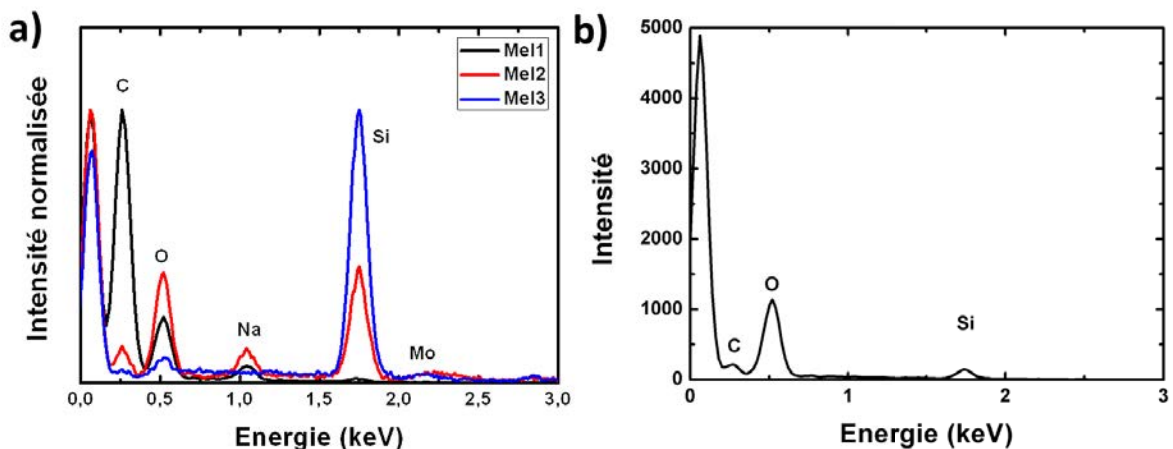


Figure 2.30 Spectres EDX des couches imprimées a) Encre Mel1, 2 et 3 imprimées sur Mo, b) encres ICGp imprimées sur quartz. Les analyses ont été réalisées à 5 kV et 3 kV de tension de faisceau d'électron

2.3.3 Propriétés optiques

Des mesures en transmission ont été réalisées à l'IRDEP sur les couches imprimées de NP Si. Les résultats d'une expérience sur un échantillon obtenu à partir de l'encre Mel3 sont montrés et comparés à deux films de références en c-Si et a-Si:H d'épaisseurs 20 μm et 690 nm respectivement (Benno and Joachim 2003) dans la Figure 2.31.

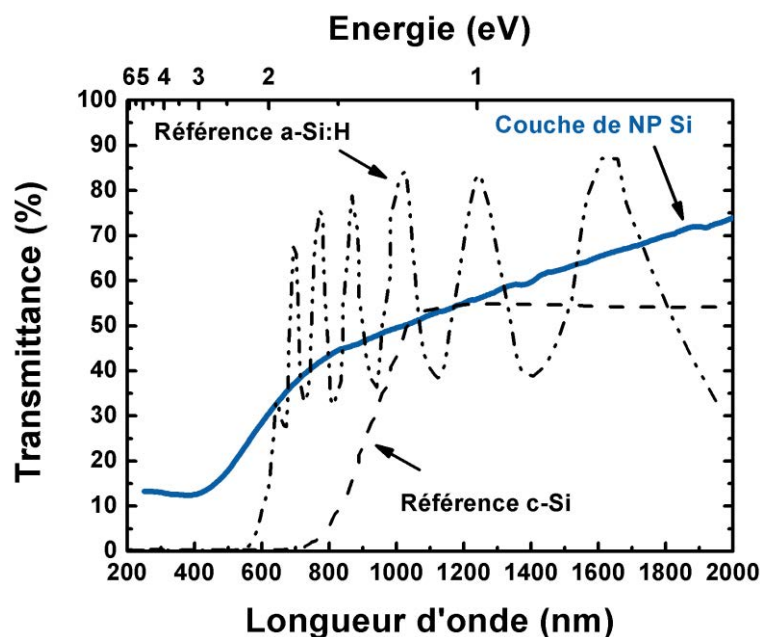


Figure 2.31 Spectres d'absorption d'une couche imprimée et séchée (150 °C) de NP Si (MeI_3) et de deux références en c-Si (20 μm) et a-Si:H (690 nm) issues de la littérature (mesure réalisée à l'IRDEP).

Le c-Si est un matériau à gap indirect, une transition abrupte est donc visible sur le spectre de transmission à 1,12 eV (1100 nm) (Mathieu 2004). Pour $\lambda > 1100 \text{ nm}$ ($h\nu < E_g$), la transmission est constante autour de 50% alors que pour $\lambda < 1000 \text{ nm}$ ($h\nu > E_g$), aucun photon n'est transmis (99,9% des photons $h\nu$ sont absorbés par 360 μm de c-Si pour $\lambda = 1000 \text{ nm}$).

Trois zones peuvent être observées pour la couche imprimée :

- 2000 nm $> \lambda > 800 \text{ nm}$ (1,55 eV $> h\nu$) : la décroissance de la transmittance se fait de manière linéaire d'une valeur d'environ 75% pour $\lambda = 2000 \text{ nm}$ ($h\nu = 0,62 \text{ eV}$) à environ 45% pour $\lambda = 800 \text{ nm}$ ($h\nu = 1,55 \text{ eV}$). Ces photons ont des énergies très inférieures à E_g et cette variation de la transmittance est donc associée à de **l'absorption par les défauts en volume ou en surface des NP Si ou encore à de l'absorption des espèces en surface des NP Si**. La présence d'impuretés (Na, C, O) peut provoquer l'apparition de niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite et donc permettre l'absorption de photons d'énergie inférieure à E_g (Sze 1981),
- 400 nm $< \lambda < 800 \text{ nm}$ (1,55 eV $< h\nu < 3,1 \text{ eV}$) : la transmittance décroît d'une manière rapide d'une valeur d'environ 45% à environ 10% quand l'énergie du rayonnement est plus importante. Ceci est directement dû à l'absorption des NP Si. En comparaison du c-Si, la décroissance est lente. Ceci tend à démontrer que **l'ordre cristallin est bien moindre dans cette couche que dans un matériau massif de c-Si**. Ce comportement est très proche de celui du a-Si:H. L'énergie de bande interdite du matériau est donc plus proche de celle d'une couche mince de a-Si:H que du c-Si. La transition moins abrupte est due à la présence d'une grande quantité de défauts dans la couche : impuretés dans le matériau, défauts de surface, défauts d'empilements...

- $\lambda < 400 \text{ nm}$ ($h\nu > 3,1 \text{ eV}$) : l'énergie des photons est très supérieure à l'énergie de bande interdite du Si ; l'absorption devrait donc être totale. Cette déviation (~10%) est provoquée par la **grande porosité du matériau** et est donc due au fait que les rayons lumineux peuvent traverser l'épaisseur de la couche à travers des pores,

Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre une évaluation des encres de nanoparticules de silicium (Table 2.2) a été menée selon les critères définis dans la Table 2.1. Dans une première partie, une attention particulière a été portée à l'étude des NP Si en fonction de la méthode de synthèse. Dans un deuxième temps, les propriétés rhéologiques des encres et la physico-chimie de surface des NP Si en suspension ont été évaluées. Suite à ces études, cinq encres répondant au cahier des charges ont été imprimées : *ICGn*, *ICGp*, *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* :

- Les deux premières car les NP Si qu'elles contiennent sont dopées et permettent donc la réalisation de couches de contact. Leur inconvénient est la présence d'un oxyde natif enrobant ces nanoparticules.

- Les trois dernières car leurs NP Si ne sont pas dopées intentionnellement et permettent donc d'obtenir des couches intrinsèques nécessaires pour la réalisation de l'absorbeur d'une cellule solaire. Une étude conjointe avec l'entreprise Meliorum Inc. est menée afin de contrôler de la physico-chimie de surface des NP Si et ainsi d'éviter la formation d'un oxyde natif en surface de ces dernières. Deux inconvénients de ces NP sont à noter : la quantité de contaminants est importante et le procédé de fabrication est conservé précieusement par le fournisseur. De ce fait, il est compliqué d'identifier la provenance de certains problèmes. L'idée initiale d'intégrer un surfactant (NaDBS) à la suspension s'est montrée gênante pour nos applications. En effet, ce dernier a été ajouté afin d'améliorer la stabilité des suspensions et d'assurer une protection contre l'oxydation. L'ajout d'une faible quantité de NaDBS s'est montré bénéfique pour la qualité de l'impression (*Mel2*) mais sa quantité doit être rigoureusement respectée et gardée minimale sous peine de provoquer une très forte contamination des couches en C, O et Na (*Mel1*). L'encre sans surfactant (*Mel3*) a cependant été préférée suite à de meilleurs résultats après recuit. Cette partie sera détaillée dans le chapitre 3.

Dans une seconde partie, le procédé d'impression par jet de matière de ces encres a été décrit en détail. Quatre substrats différents ont été utilisés. Le quartz, sera utilisé pour les études de coalescence des nanoparticules de silicium ainsi que des propriétés des films minces. Les trois autres (couche mince de Mo, Al et ZnO:Al) serviront d'électrodes pour des dispositifs microélectroniques. Différentes préparations de surface y ont été appliquées afin de maîtriser la mouillabilité des encres sur ces substrats. Les meilleures conditions ont été recherchées pour obtenir des couches homogènes de faibles ou fortes épaisseurs ou encore

des motifs les plus fins possibles. Dans ce dernier cas, les préparations à base de HMDS se sont montrées les plus performantes et ont permis d'obtenir les meilleures résolutions d'impression. Concernant les couches les plus fines, les traitements à base d'acide sulfochromique se sont montrés très efficaces. En ce qui concerne les multicouches, les impressions après un nettoyage à l'acétone ont été préférées.

Finalement, nous mènerons des études structurale, chimique et optique des couches permettant de définir les propriétés des couches séchées. Elles donnent une base aux études développées dans le prochain chapitre. En effet, ces couches séchées ne permettent pas le transport des charges de manière efficace, une étape de restauration des propriétés est donc essentielle. Dans l'objectif de diminution des coûts et donc de l'utilisation de substrats comme le verre des recuits originaux et sélectifs seront évalués.

Résultats clefs :

- *Nanoparticules issues de synthèse en voie chimique (taille et enrobage protégeant de l'oxydation), électrogravure HF (taille et dopage) et pyrolyse laser (taille très fines et dopage possible dans un futur proche) ont les meilleures propriétés afin d'être imprimées par jet d'encre,*
- *Les encres composées de nanoparticules issues des deux premières synthèses ont été imprimées grâce à un procédé qui s'avère stable dans le temps,*
- *Impression de ces encres sur divers substrats (quartz + électrodes métalliques et/ou transparentes) avec une bonne homogénéité sur des surfaces d'environ 1 cm²,*
- *Les épaisseurs et la résolution peuvent être modifiées en adaptant la préparation de surface : HMDS pour une meilleure résolution et de fortes épaisseurs ou acide sulfochromique, piranha ou acétone pour une bonne mouillabilité et l'obtention de couches fines.*

3 Etude du frittage des nanoparticules imprimées de silicium : vers l'utilisation de méthodes de recuit sélectif et/ou basse température

Points clefs de ce chapitre :

- *Mise au point d'une métrologie adaptée au suivi du frittage de NP Si,*
- *Impact de la physico-chimie de surface sur le frittage,*
- *Utilisation de méthodes de recuit originales et sélectives pour la diminution des températures et temps de frittage,*
- *Lien entre le recuit, la microstructure du matériau et ses propriétés.*

Suite au séchage des couches imprimées de silicium, les nanoparticules se retrouvent en contact ponctuel. Même sans la présence d'un oxyde à l'interface entre ces dernières, la conduction électrique se trouve être nulle ou très limitée car les surfaces d'échange sont restreintes. Certaines approches consistent à fonctionnaliser les nanoparticules de silicium avec des chaînes polymères conductrices (Gupta 2011; Nelles et al. 2009) ou même à disposer ces nanoparticules dans une matrice de polymère pour augmenter la conductivité électrique (Dietmueller et al. 2009; Härting et al. 2009; Niesar et al. 2011; Niesar et al. 2009). Ce choix est argumenté par le fait que les procédés de recuit sont coûteux et l'utilisation de polymères permet d'éviter ou diminuer les temps et les températures ($T_{max} \sim 300$ °C) et ainsi de réduire fortement les coûts. Cependant, les rendements des dispositifs fabriqués se trouvent être très limités.

L'approche étudiée dans ce travail consiste en l'application d'un recuit afin de restaurer les propriétés des matériaux. Alors que certaines études se sont peu préoccupées de la physico-chimie de surface (NP Si oxydées) et appliquent des recuits permettant de fritter à haute température (Bux et al. 2009a; Schwesig et al. 2011), d'autres réalisent une attaque HF des nanoparticules de Si avant recuit laser (Lechner et al. 2008) autorisant alors des recuits à plus basse température. Dans le cadre de la complémentarité avec le dépôt par jet d'encre, l'étude présentée ici propose une évaluation de méthodes de frittage sélectives et innovantes compatible avec de grandes surfaces sans préparation préalable de la surface des NP Si. L'objectif fixé est de réduire le bilan thermique, temps et température, de l'étape de recuit.

Pour cela, les propriétés particulières des NP Si énoncées dans la section 1.2 ouvrent la voie à l'utilisation, avec une efficacité accrue, des méthodes de recuit à base de rayonnement

électromagnétique (EM). De nombreuses différentes méthodes de recuit existent en fonction des longueurs d'onde utilisées (Figure 3.1) : les recuits thermiques rapides (Rapid Thermal Annealing - RTA), microondes (μW), laser ou photonique par exemple. Ces derniers seront détaillés par la suite. Il est aisé de passer d'une représentation en longueur d'onde, fréquence ou énergie via la relation de Planck-Einstein

$$E = h\nu = hc/\lambda \tag{Equation 3.1}$$

où E est l'énergie du rayonnement, h est la constante de Planck, ν est la fréquence, c la vitesse de la lumière dans le milieu concerné et λ la longueur d'onde du rayonnement.

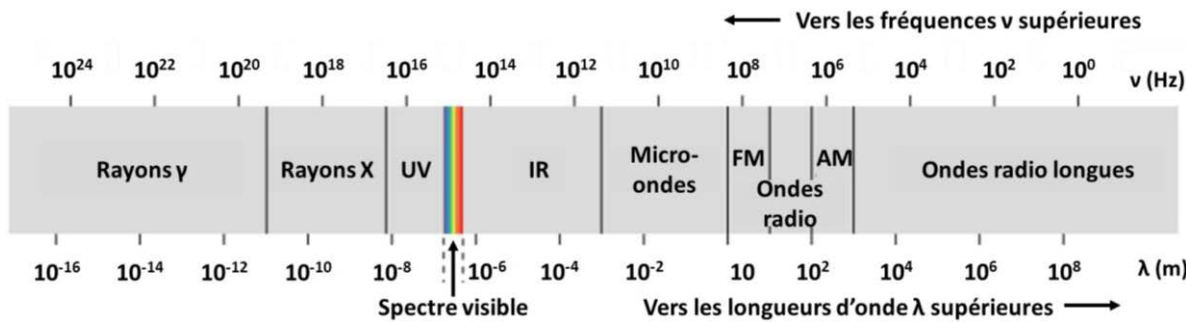


Figure 3.1 Spectre électromagnétique

Les puissances et temps des différentes méthodes de recuit sont regroupés dans la Figure 3.2. Ce sont des paramètres nécessaires à prendre en compte pour l'évaluation du bilan thermique et de la comparaison des différentes méthodes de recuit.

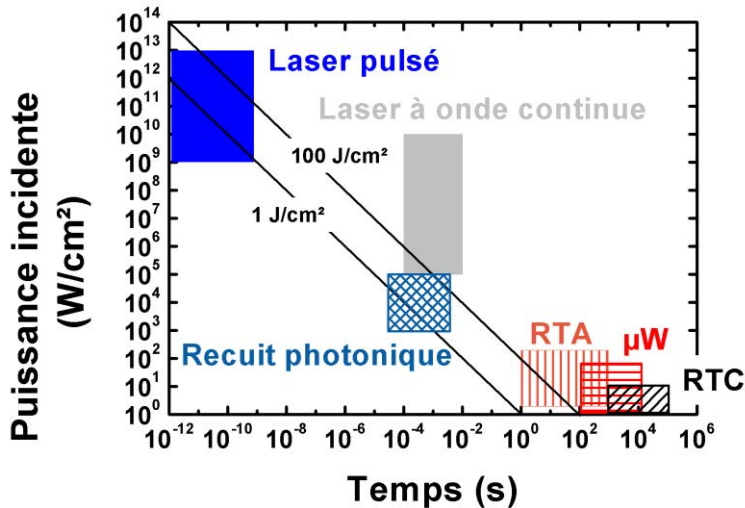


Figure 3.2 Comparaison des différentes méthodes de recuit généralement utilisés en microélectronique (figure inspirée et adaptée de (Kowalski et al. 2007)). Les recuits utilisés sont indiqués en motifs hachurés.

L'utilisation de NP et de couches minces impose le développement de méthodes d'analyse spécifiques pour le suivi et la compréhension du phénomène de frittage que nous détaillerons dans un premier temps. Puis, plusieurs techniques de recuit sont évaluées et comparées grâce aux méthodes d'analyse mises en place. La description des résultats et leur discussion sont données afin de faire le lien entre le recuit, la microstructure du matériau et ses propriétés. Finalement, une synthèse globale des résultats croisés est proposée en s'appuyant sur les principes physiques de chaque méthode de recuit.

3.1 Méthodes de suivi du frittage

Une méthodologie complète a été mise en place afin d'évaluer de manière quantitative le frittage des nanoparticules de Si. La spectroscopie μ Raman se révèle être un outil d'une très grande précision pour le suivi du frittage. Qu'il s'agisse de l'identification de phase ou de mesures de contraintes, la diffraction des rayons X permet de vérifier, sur des surfaces de quelques mm^2 , les résultats obtenus par spectroscopie μ Raman sur des surfaces d'environ $1 \mu\text{m}^2$. Une caractérisation fine du frittage a pu être réalisée en complétant cette analyse par des observations MEB et des mesures électriques.

3.1.1 Suivi du frittage par analyse Raman

Dans ce chapitre, une étude de la conductivité thermique des couches est proposée par analyse μ Raman. Elle s'appuie sur le comportement vibratoire spécifique des NP Si présenté dans la section 1.2.4. De plus, la présence de contrainte dans les couches provoque le déplacement du pic par rapport à la position de référence ($\omega_0=522 \text{ cm}^{-1}$ pour le c-Si) et l'élargissement de la largeur à mi-hauteur Γ du pic (Γ_0).

3.1.1.1 Mesures micro-Raman

La différence avec un système Raman classique consiste en la focalisation de la lumière incidente à travers un objectif de microscope sur l'échantillon mesuré. Ce faisant, l'intensité de la lumière diffusée reste constante malgré la réduction du volume de l'échantillon. Un spectromètre μ Raman LabRAM HR 800 Horiba Jobin-Yvon a été utilisé. Une représentation de l'équipement est donnée dans l'annexe D ainsi que des détails sur les mesures.

Les mesures ont été réalisées principalement à la longueur d'onde 488 nm qui permet une faible profondeur de pénétration (38 nm dans l'a-Si et 569 nm dans le c-Si (De Wolf et al. 1998)). Ponctuellement, un laser 633 nm a été utilisé pour des mesures nécessitant une analyse en profondeur du matériau. Le système Raman est équipé d'un microscope optique permettant des mesures avec une résolution inférieure au μm (Annexe D).

3.1.1.2 Mesure de la conductivité thermique

Sous l'effet de l'échauffement (laser ou extérieur) le pic des phonons LO-TO est déplacé vers de plus faibles fréquences en même temps qu'il s'élargit (Figure 3.3). Ceci est provoqué par le « ramollissement » des phonons du réseau réduisant ainsi les fréquences caractéristiques de vibration (Tsu and Hernandez 1982). La largeur à mi-hauteur du pic Raman Γ augmente elle aussi à cause d'un changement dans la durée de vie de la transition Raman (Balkanski et al. 1983).

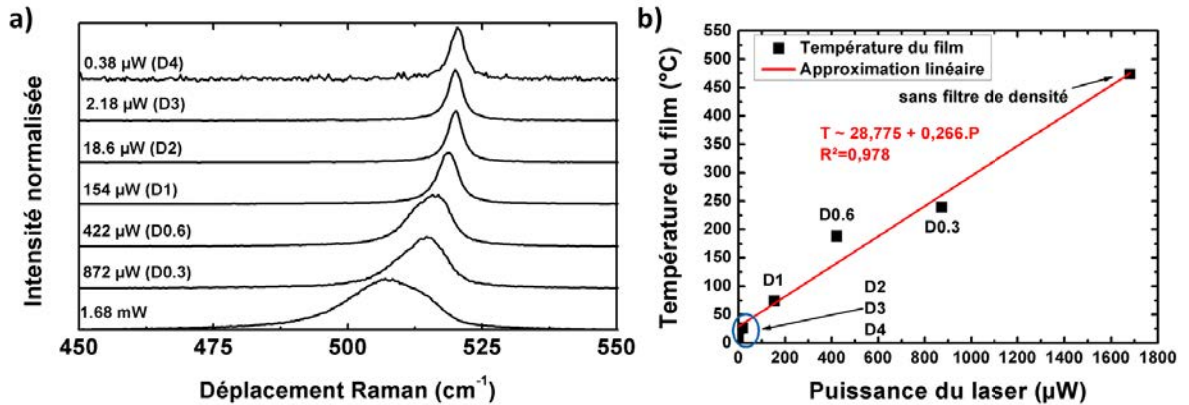


Figure 3.3 Exemple de l'influence de la puissance laser sur le spectre Raman d'un film mince de NPs de Si (AEI) et estimation de l'élévation locale de la température de la couche.

Utilisant cette propriété, le microscope Raman est un équipement adéquat pour mesurer l'élévation de la température très localement. Plusieurs méthodes existent : ratio de l'intensité des raies Stokes/Anti-Stokes, mesure du déplacement du pic ou encore mesure de l'élargissement du pic (De Wolf et al. 1998). La deuxième méthode a été utilisée car elle est très sensible aux faibles températures. Elle nécessite cependant de connaître l'état initial (faible échauffement=puissance < 50 µW) afin de prendre en compte l'influence des contraintes sur le déplacement du pic. Pour le c-Si, la relation utilisée est la suivante (De Wolf et al. 1998)

$$\omega(T) = \omega(T = 0) + \frac{d\omega}{dT}T \quad \text{Equation 3.2}$$

avec $\omega(T=0)=527,874 \text{ cm}^{-1}$ et $d\omega/dT=-0,0242 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Cette relation est d'ordre linéaire entre 300 et 600 K. La Figure 3.3 présente une estimation de la variation de température, par l'Equation 3.2, d'un film de NP Si (AEI) sous l'échauffement provoqué par le laser du μ Raman.

De plus, ces mesures en puissance, donc en fonction de la température locale, sont utiles pour déterminer la conductivité thermique κ (Nonnenmacher and Wickramasinghe 1992; Perichon et al. 2000). Dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est bien plus importante que le diamètre a du spot laser l'expression suivante est utilisée

$$\kappa = \frac{2P}{\pi a \Delta T} \quad \text{Equation 3.3}$$

où P est la puissance laser et ΔT la différence de température entre le volume mesuré et l'environnement.

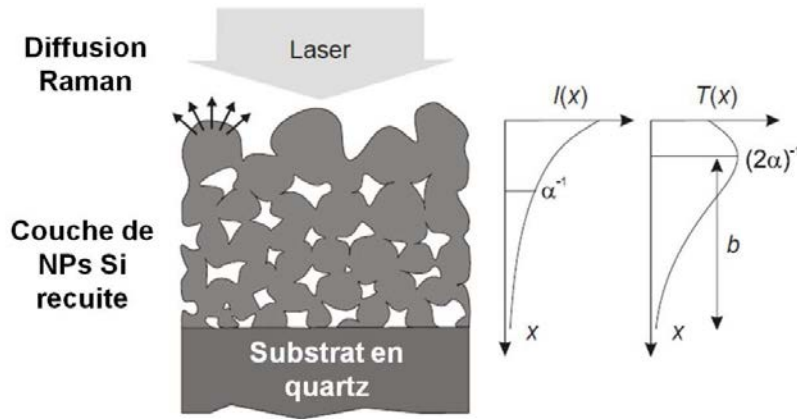


Figure 3.4 Vue schématique des mesures de conductivité thermique par diffusion Raman. L'intensité du faisceau laser et la température en fonction de la profondeur de la couche sont indiquées sur la droite. (image traduite de (Lechner 2009))

L'Equation 3.3 n'est cependant pas applicable dans cette étude car en plus d'avoir des échantillons de faible épaisseur ($< 2 \mu\text{m}$), les mesures ont été réalisées avec un objectif $\times 10$ (spot d'environ $1,2 \mu\text{m}$) afin de moyenniser la mesure sur une plus grande surface. Une expression modifiée a été donnée pour l'étude de couches minces (Lechner 2009)

$$\kappa = \frac{(d - 1/2\alpha)P_{abs}}{\Delta T} \quad \text{Equation 3.4}$$

où d est l'épaisseur de la couche, α le coefficient d'absorption, ΔT la différence de température et P_{abs} la puissance laser absorbée par unité de surface. L'épaisseur des couches variant fortement entre $2 \mu\text{m}$ et 500 nm et α étant de l'ordre de quelques 10^4 cm^{-1} , $b = d - 1/2\alpha$ vaut au minimum une centaine de nm. Ces différents paramètres sont définis sur la Figure 3.4.

De la même manière que l'Equation 3.2, une relation linéaire est définissable entre $\Delta\omega$ et la puissance incidente P du laser (Figure 3.6)

$$\omega(P) = \omega(P = 0) + \frac{d\omega}{dP}P \quad \text{Equation 3.5}$$

où $\omega(P=0)$ est le déplacement initial du pic dû aux contraintes, $d\omega/dP$ la pente de la droite et $\omega(P)$ le déplacement dû à l'échauffement laser. $\Delta\omega(T) = d\omega/dP \Delta\omega(P)$ est donc défini par $\omega(P) - \omega(P=0)$. En introduisant ces paramètres dans l'Equation 3.4, une relation directe entre la position du pic Raman et la puissance absorbée du laser est obtenue

$$\omega(P) = \omega(T = 0) + \frac{d\omega}{dT} \left(\frac{bP_{abs}}{\kappa} + T_{bulk} \right) \quad \text{Equation 3.6}$$

Soit $\omega(P = 0) = \omega(T = 0) + \frac{d\omega}{dT} T_{bulk}$ et $\frac{d\omega}{dP} = \frac{d\omega}{dT} \frac{b}{\kappa}$

La valeur $d\omega/dP$ est donc directement liée à κ (Equation 3.6). Ne pouvant pas déterminer de manière précise tous les paramètres de cette équation, **nous estimerons la conductivité thermique κ de nos couches par $d\omega/dP$** . De plus, b étant un paramètre difficile à calculer vu la porosité et la rugosité des couches mises en jeu, une valeur b fixe de $900 \text{ nm} = 1 \mu\text{m} / (2 \cdot 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1})$ est utilisée. L'épaisseur de $1 \mu\text{m}$ a été estimée par profilométrie mécanique (Figure 2.24) et le coefficient d'absorption estimé pour λ_{laser} d'après (Lechner 2009).

3.1.1.3 Suivi du déplacement Raman : frittage et contraintes

Les mouvements de matière provoqués par les mécanismes de frittage et l'interaction de cette couche avec le substrat provoquent l'apparition de contraintes dans la couche qui peuvent être suivies par analyse Raman. En effet, une première étude reporte la sensibilité du pic Raman aux contraintes mécaniques (Anastassakis et al. 1970). Ils démontrent que **le pic Raman est déplacé vers les plus faibles fréquences quand le matériau est en tension ($\Delta\omega$ négatif) et vers les fréquences plus élevées quand il est en compression ($\Delta\omega$ positif)** (Equation 3.7). De plus, **un élargissement du pic est observé** (Falkovsky et al. 1997). La Figure 3.5 représente schématiquement les échantillons analysés et donne les systèmes de coordonnées pour la détermination des contraintes dans le plan x-y.

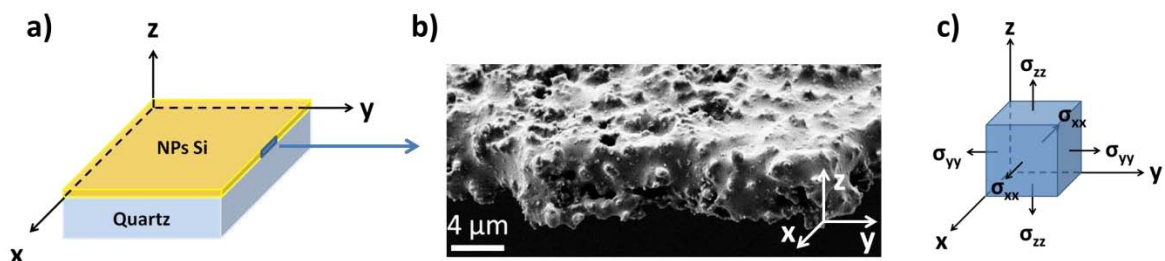


Figure 3.5 a) Schéma de la macrostructure d'un échantillon et coordonnées du système de la couche de NPs Si, b) image MEB de l'épaisseur d'une couche de NPs Si recuite à 800 °C 1h par RTC et c) schéma de l'état de stress d'une unité du corps principal.

Comme la figure ci-dessus le montre, la surface en z est libre au moins d'un côté. L'hypothèse est donc faite que les contraintes sont confinées dans le plan x-y. La formule généralement admise pour le calcul de contraintes bi-axiales dans le c-Si est donnée par la relation suivante (De Wolf 1996)

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = -4.10^{-9} \left(\frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} \right) \quad \text{Equation 3.7}$$

où $\Delta\omega$ est le déplacement Raman par rapport à ω_0 (en cm^{-1}) alors que σ_{xx} et σ_{yy} (en Pa) sont les composantes de la contrainte selon x et y respectivement. Dans la suite de cette étude, une seule valeur $\sigma = \sigma_{xx} + \sigma_{yy}$ sera donnée. Bien que cette équation soit uniquement valable pour le c-Si, elle permet d'évaluer l'ordre de grandeur des contraintes dans la couche.

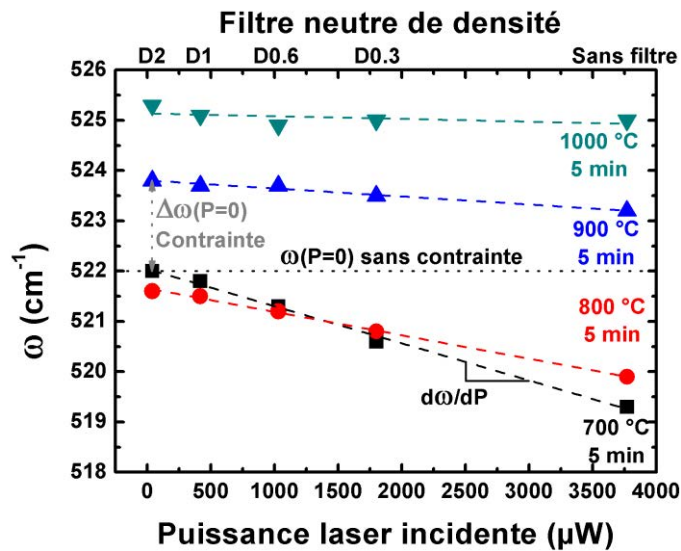


Figure 3.6 Exemple de mesures en puissance de la position du pic Raman. Les différents paramètres calculés à partir de ces mesures sont représentés sur le graphique.

Tous les paramètres des mesures de contraintes et de conductivité thermique par analyse μ Raman sont résumés dans la Figure 3.6. L'ordonnée à l'origine $\Delta\omega(P=0)$ est un indicateur de l'état de contrainte de la couche alors que la droite de régression linéaire entre les mesures de déplacement Raman à différentes puissances donne une indication sur la conductivité thermique κ de l'échantillon à partir de la pente $d\omega/dP$. Plus le coefficient directeur de la droite $d\omega/dP$ est faible (en valeur absolue), plus le coefficient de conductivité thermique κ est élevé. Dans cette figure, κ passe d'une valeur d'environ 10 W/mK pour un recuit à 700 °C à quasiment 50 W/mK pour un recuit à 1000 °C. Des analyses de diffraction des rayons X ont été mises en œuvre afin de comparer les valeurs des contraintes mesurées par μ Raman.

3.1.2 Apport de la diffraction des rayons X

L'analyse la plus courante pour l'identification de phases cristallines utilise la diffraction des rayons X (DRX). La Figure 3.7 représente la géométrie de l'analyse par DRX en scan symétrique (θ - 2θ). La diffraction des ondes électromagnétiques produit des interférences constructives lorsque les conditions de Bragg (Equation 3.8) sont réunies. Il en résulte des intensités diffractées propres à chaque orientation cristalline d'un matériau.

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Equation 3.8}$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallins, n l'ordre de diffraction ($n=1$ dans notre cas), 2θ l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde du rayonnement X incident.

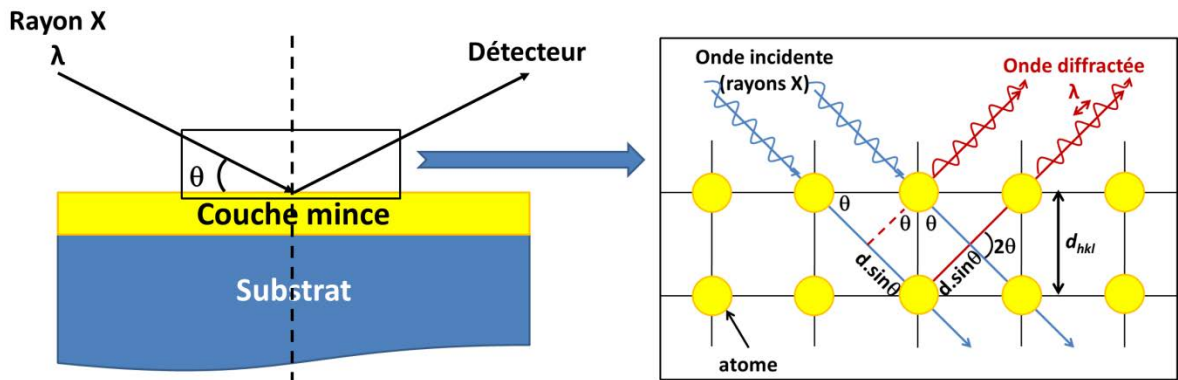


Figure 3.7 Schéma représentant la géométrie de l'analyse DRX en scan symétrique (θ - 2θ). L'encadré illustre les conditions de diffraction des rayons X par les plans cristallins

Lorsqu'un matériau est soumis à des contraintes dans le plan x - y , les mailles cristallines subissent une déformation $\varepsilon_{\phi\psi}$ exprimée par (Society-for-Automotive-Engineering 1971)

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right)_{(hkl)} = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \nu}{E} \right)_{(hkl)} \cdot \sigma_{\phi} \cdot \sin^2 \psi + [\sigma_{xx} + \sigma_{yy}] \cdot \left(\frac{\nu}{E} \right)_{(hkl)} \quad \text{Equation 3.9}$$

où d_0 est la distance inter-réticulaire sans contrainte et d celle avec contraintes, ϕ l'angle de rotation autour de la normale à la surface de l'échantillon, ψ l'angle d'inclinaison du vecteur de diffraction par rapport à la normale à la surface, $\left(\frac{1+\nu}{E} \right)_{(hkl)}$ et $\left(\frac{\nu}{E} \right)_{(hkl)}$ les constantes élastiques du matériau selon la direction normale aux plans cristallins selon laquelle la mesure est réalisée (Figure 3.8). De ce fait, les spectres de diffraction montrent un déplacement de quelques dixièmes de degré lorsque le matériau est sous contrainte. Cette

méthode permet de calculer les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} sur des surfaces de quelques mm^2 sur toute l'épaisseur des couches avec une précision de quelques MPa.

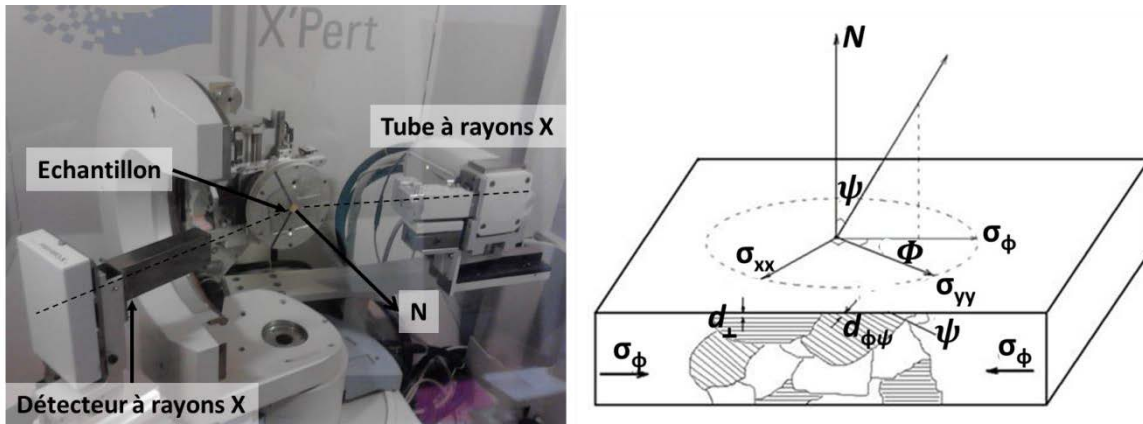


Figure 3.8 Equipement DRX utilisé pour la mesure des contraintes et schéma explicatif du principe

3.1.3 La conductivité des couches : un marqueur et une caractéristique essentielle

Comme il a été vu dans la section 1.2.3, la conductivité électrique est fortement modifiée par les changements morphologiques, notamment la taille des grains et la présence de barrières entre ces derniers. La mesure de conductivité, ou son opposé la résistivité, se réalise à température ambiante en utilisant quatre pointes : deux pointes sont utilisées pour appliquer un courant électrique alors que les deux autres mesurent la tension. De cette manière, la résistance de contact entre le matériau et les pointes ne parasite pas la mesure.

La technique Van der Pauw (Van der Pauw 1958a; Van der Pauw 1958b) permet la mesure de résistivité d'une couche de forme arbitraire. Elle nécessite deux mesures successives avec une permutation dans la position des pointes préalablement posées à l'aide d'un micro-positionneur aux coins de l'échantillon (A, B, C et D étant quatre coins consécutifs). Dans le cas d'un film mince d'épaisseur d , la résistivité ρ est donnée par

$$\rho = \frac{\pi}{2 \ln 2} \left(\frac{V_{CD}}{I_{AB}} + \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \right) \cdot f \cdot \left(\frac{V_{CD} I_{BC}}{V_{DA} I_{AB}} \right) d \quad \text{Equation 3.10}$$

où f est un facteur de correction valant 1 pour une structure symétrique (un carré dans notre cas).

Une autre méthode couramment utilisée est la mesure 4 pointes en lignes. Les deux pointes extérieures appliquent un courant I alors que les deux pointes intérieures mesurent la différence de potentiel ΔV entre elles. Dans le cas où l'épaisseur d du film est largement

inférieure à l'espacement entre les pointes, la résistivité est exprimée par l'expression suivante

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} d \quad \text{Equation 3.11}$$

Cette méthode est particulièrement intéressante pour les couches minces de dimensions suffisamment importantes afin d'éviter les effets de bord. La résistance carré, $R_{sh}=\rho/d$, est un paramètre souvent utilisé lors de la mesure de couches minces lorsque l'épaisseur de la couche est inconnue. La mesure d'épaisseur étant très approximative avec des échantillons poreux et de forte rugosité, les mesures électriques seront données sous forme de résistance carré.

Les mesures électriques présentées dans la suite ont été réalisées sur deux équipements : un micro-positionneur multi-hauteurs quatre pointes avec une unité de test RM3000 (Jandel) et un prober semi-automatique avec un analyseur de paramètres statique Keithley 4200. Généralement les mesures $I(V)$ ont été préférées pour la simplicité de la mesure puis parce qu'elles permettent de caractériser le type de transport (section 1.2.3). Néanmoins, quelques mesures quatre pointes ont pu être réalisées lorsque la mise en place de la mesure était aisée.

L'équipement Jandel est utilisé pour des caractérisations rapides de résistance carré de couches imprimées et recuites possédant un comportement ohmique. La tête applique une charge de 60 g sur les quatre pointes (rayons de 100 μm) en tungstène, séparées de 0,635 mm.

Un prober semi-automatique PA200 est utilisé pour des mesures plus précises (courants fA-0,1 mA). Des potentiels de -100 à 100 V peuvent être appliqués avec des précisions de 10^{-5} V. Les mesures sous obscurité sont possibles grâce à une boîte opaque pouvant au besoin être ouverte pour mesures à la lumière. Afin d'obtenir une intensité lumineuse plus importante la lumière servant au micro-positionnement des pointes peut être allumée provoquant un spot lumineux de quelques millimètres carrés sur l'échantillon. Généralement des pointes d'environ 1 mm de diamètre sur ressort ont été utilisées afin de ne pas endommager les couches et d'augmenter la surface de contact. Une analyse en fréquence permettant la mesure de capacité est aussi possible en utilisant un analyseur d'impédance Agilent 4284.

3.2 Etude du frittage des NPs de Si par RTC et RTA

Cette partie est consacrée à la comparaison des recuits thermique classique (RTC) et rapide (RTA) pour des impressions à partir des encres *ICGn*, *ICGp*, *AEI*, *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* (Table 2.2). Les échantillons ont tous été réalisés sur les mêmes substrats (lamelles de Quartz JGS1 polissage double face - ACM - et découpées en carrés de 12,5 x 12,5 mm²) selon le procédé décrit dans la section 2.3.1.

3.2.1 Description des recuits thermiques classique et rapide

3.2.1.1 Recuits Thermiques Classiques

Les recuits thermiques classiques (RTC) sont couramment utilisés en métallurgie des poudres et en microélectronique. **Des résistances émettent des infrarouges (IR)** (rayonnement corps noir à 800 K - Figure 3.9) par effet Joule. Lorsque ce recuit est réalisé sous gaz, **un chauffage par convection s'ajoute au chauffage par radiation IR**. Les rampes pour ce type de recuit vont de 1 °C/min à un maximum de 80 °C/min pour le four utilisé dans cette étude (ATV PEO-603). Des paliers d'une très longue durée (plusieurs heures) peuvent être appliqués. Afin d'obtenir la pureté d'atmosphère nécessaire au recuit du Si, avant tout recuit des purges sous azote 5N ont été réalisés pendant 20 min à des flux d'environ 1000 L/h.

Les RTC permettent le frittage lent des particules de Si. Les températures nécessaires pour obtenir des propriétés électriques essentielles aux usages microélectroniques restent élevées même avec des NP Si ($T > 800$ °C). Certains procédés, échange de couche induite par l'aluminium ALILE (Lechner 2009; Nast and Wenham 2000) ou l'argent AGILE (Scholz et al. 2009), permettent de baisser la température de cristallisation du silicium à de plus basses températures. Des couches de silicium polycristallin dopé de type p et intrinsèque sont respectivement obtenues. Cependant les cinétiques de ces recuits restent lentes (plusieurs heures voire dizaines d'heures) (Lechner 2009).

3.2.1.2 Recuit Thermique Rapide (RTA) : Rayonnement infrarouge

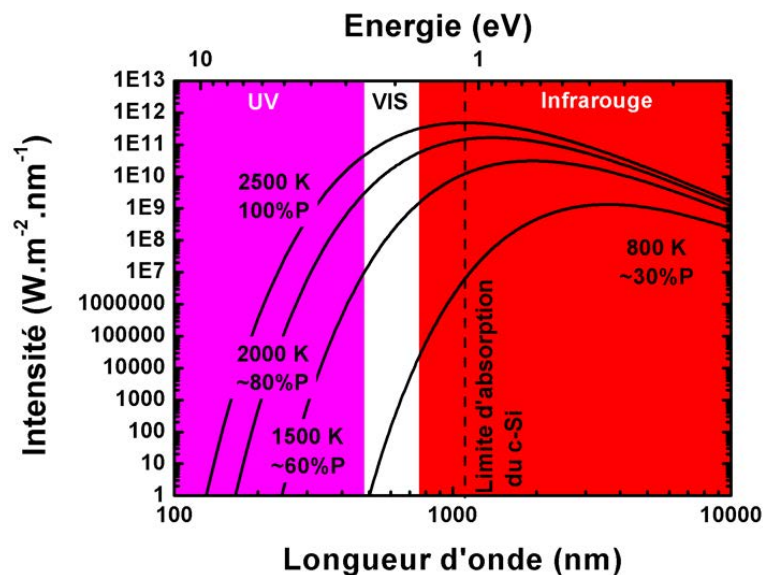


Figure 3.9 Variation du spectre d'émission des lampes utilisées (2500 K – 100% de la puissance P) en fonction de la puissance fournie

Le four RTA utilisé est un Jipelec Jetfirst pour wafer 4" équipé de 12 lampes 144 v-1200 W (2500 K) dont le spectre est donné dans la Figure 3.9. **Le chauffage est réalisé par trois différentes méthodes : conduction, convection et radiation (principalement IR).** Les fours RTA permettent l'application de rampes de 10 °C/s à 150 °C/s et des paliers de quelques minutes seulement. Dans cette étude, les rampes utilisées sont d'une pente limitée pour cette technique, généralement 10 °C/s, mais restent très rapides comparées aux recuits standards. La mesure de température est réalisée sur le porte échantillon en silicium en fonction de la température maximale : par thermocouple (jusqu'à 700 °C) ou par pyrométrie (pour les températures supérieures à 700 °C).

Enfin il est important de soulever un point concernant l'absorption du rayonnement par le silicium. Les RTA sont basés sur des **sources de lumière incohérente s'étendant de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge.** La Figure 3.9 présente la comparaison entre les spectres d'émission des lampes du RTA (corps noir à environ 2500 K pour 100% de la puissance) et d'un four conventionnel (corps noir à ~800 K). Les **radiations des deux méthodes de recuit suivent la loi de radiation de Planck pour les corps noirs** exprimée par

$$E_{\lambda,T} = \frac{2hc^2\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad \text{Equation 3.12}$$

où h est la constante de Planck, k_B la constante Boltzmann, T la température absolue du corps, λ la longueur d'onde et c la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. **Il est à noter qu'une augmentation de la température du filament provoque une modification du spectre** (Figure 3.9). Cette variation est considérée comme proportionnelle à la puissance fournie (Kho et al. 2009).

Les radiations émises par les lampes du RTA sont principalement dans l'IR (Figure 3.9). Cependant à l'opposé du rayonnement émis par un four thermique classique, **une partie du rayonnement se situe dans le visible et même l'UV. Ce rayonnement est absorbé par le Si et provoque des transitions électroniques de l'état fondamental à un état excité d'énergie quantifiée pour les atomes de Si.** Des photoporteurs sont ainsi créés. Le c-Si n'étant pas un matériau à bande interdite directe, la majeure partie de cette énergie est donc dissipée par vibration du réseau créant ainsi un échauffement supplémentaire. L'autre partie de cette énergie augmente fortement les coefficients de diffusion des espèces (Bourgoin and Corbett 1978). De ce fait, un effet photo-induit n'est pas à négliger et a même déjà été observé dans le cas de diffusion isotherme dans le Si (Mavoori et al. 1994). Les mécanismes de diffusion menant au frittage pourraient ainsi être modifiés. Enfin, une dégradation de l'interface Si/SiO₂ a été observée (Kho et al. 2009) par l'injection d'électrons dans le SiO₂ depuis les bandes de valence ($h\nu > 4,2$ eV) ou de conduction ($h\nu > 3,1$ eV).

L'intérêt global des recuits thermiques rapides par rapport aux recuits thermiques classiques est qu'ils permettent de diminuer les temps des procédés de fabrication ainsi que les bilans thermiques, réduisant alors sensiblement les coûts de production. D'ailleurs la recherche pour l'application de ce type de recuit dans l'industrie microélectronique (diffusion et activation des dopants (Colin 2010)) et plus spécifiquement des cellules solaires (métallisation) vit actuellement un essor et il est de plus en plus utilisé industriellement. (Lee 2003; Mavoori et al. 1994; Peters 2004)

3.2.2 Influence de la physico-chimie de surface des nanoparticules

Le silicium ayant une très forte réactivité avec l'oxygène **un oxyde natif** ($\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$) se forme immédiatement en surface des nanoparticules quand elles sont en contact avec cette espèce. Cette fine couche d'environ 1 nm d'épaisseur, dont la croissance est limitée par l'augmentation de la contrainte (Kao et al. 1988), agit comme une couche de passivation et permet de stabiliser la nanoparticule plus facilement dans un fluide. Cependant cette grande stabilité avantageuse dans le cas du jet de matière est un inconvénient pour le frittage car **elle repousse à des températures très hautes (>1000 °C) le début du frittage**. Il est donc nécessaire de protéger les NP Si de l'oxydation. Cela peut être réalisé en les enrobant. Cet enrobage a lui aussi un impact sur le frittage et la formation de films minces fonctionnels.

3.2.2.1 Rôle de l'oxyde natif sur le frittage des nanoparticules de Si

De nombreuses auteurs ont étudié l'impact de l'oxyde natif de silicium sur le frittage (Coblentz 1990; Greskovich 1981; Greskovich and Rosolowski 1976; Lebrun et al. 2012; Möller and Welsch 1985; Schierning et al. 2008; Shaw and Heuer 1983). Ces études montrent que le SiO_2 est très stable en température jusqu'à environ 1100 °C où il est réduit par le silicium en SiO gazeux selon l'Equation 3.13 (Stull et al. 1971).



De ce fait, aucune coalescence n'a lieu avant cette température. Ce résultat est confirmé par des mesures Raman (laser 488 nm filtre Do.6) sur des échantillons recuits (RTC) sous argon N50 et sous vide secondaire à 50 °C/min pendant 1h (Figure 3.10 gauche) (NP Si de l'encre AEI).

Il y est visible que le pic Raman est peu modifié jusqu'à atteindre une température de 1100 et 1200 °C pour un recuit sous vide secondaire et sous argon respectivement (Drahi et al. 2011a). Une fois seulement cette température atteinte la largeur à mi-hauteur du pic (Γ) diminue et se déplace vers celui du c-Si. La valeur de Γ un peu supérieure à celle du c-Si indique le grand nombre de défauts inclus dans le matériau (Falkovsky and Camassel 2000).

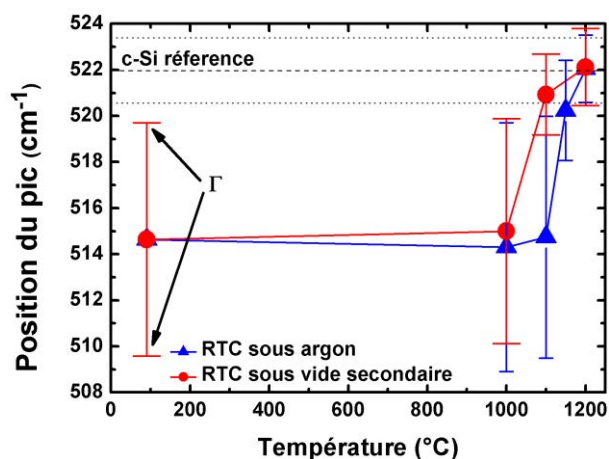


Figure 3.10 Position et Γ (barres verticales) du pic Raman pour RTC (palier 1h) sous argon (bleu) et sous vide secondaire (rouge).

Une étude de la littérature s'applique à montrer l'impact de la physico-chimie de surface des nanoparticules de silicium sur le frittage (Schierning et al. 2008). Les auteurs ont prouvé, grâce à des analyses thermiques différentielles et MET in-situ, que des nanoparticules de Si (~20 nm de diamètre) désoxydées au HF fondent à environ 700 °C et se recristallisent sur les plus grosses NP Si (50 nm) abaissant de ce fait leur température de fusion. Les mêmes particules oxydées ne fusionnent pas avant 1200 °C.

Il est tout de même à noter que du point de vue du frittage cette couche d'oxyde permet la densification du matériau en diminuant très fortement (division par environ 10^{16} du taux de croissance du cou \dot{x}/r) la diffusion de surface par rapport au Si pur ((Coblentz 1990) et Figure 1.27 a). Cependant, en utilisant des NP Si plus petites et sans oxyde, la diffusion de volume (mécanisme densifiant) est aussi favorisée. Cette conclusion semble confirmée par les résultats de Möller et Welsch qui démontrent que l'énergie d'activation pour la densification de NP Si entre 10 et 50 nm est de l'ordre de 500 kJ/mol. Cette valeur est proche de l'énergie d'activation de l'autodiffusion par le réseau cristallin (477 kJ/mol). (Lebrun et al. 2012)

Suite à nos premières expériences et comparaisons avec la littérature, **un soin particulier a été mis dans le choix de nanoparticules sans oxyde en surface et si possible enrobées afin de former une protection contre l'oxydation et donc d'abaisser la température de fusion des nanoparticules** (effet de taille décrit dans la section 1.2.5.1).

3.2.2.2 Effet du NaDBS et NaPMA sur le frittage

Afin de protéger les NP de l'oxydation un développement conjoint est actuellement mené avec l'entreprise Meliorum Inc. Technologies. Cette entreprise est en charge de la synthèse de NP Si et de leur mise en suspension pour la réalisation d'encre compatibles avec nos besoins et nos équipements. Une démarche itérative est en place afin d'optimiser le procédé

de fabrication et les propriétés des encres. Dans ce partenariat, le CMP réalise la majeure partie des caractérisations des encres et propose des voies d'amélioration.

Dans cette optique, l'entreprise Meliorum Inc. Technologies a développé des suspensions de particules **enrobées dans le NaDBS et/ou NaPMA**. Les encres issues de ces synthèses : *Mel1*, 2 et 3, ont été imprimées et recuites. Leur comportement en température s'avère être très dépendant de la présence de cet enrobage. Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)/ analyse thermogravimétrique (TGA) ont été réalisées afin d'étudier le comportement en température de ces nanoparticules de silicium (Figure 3.11).

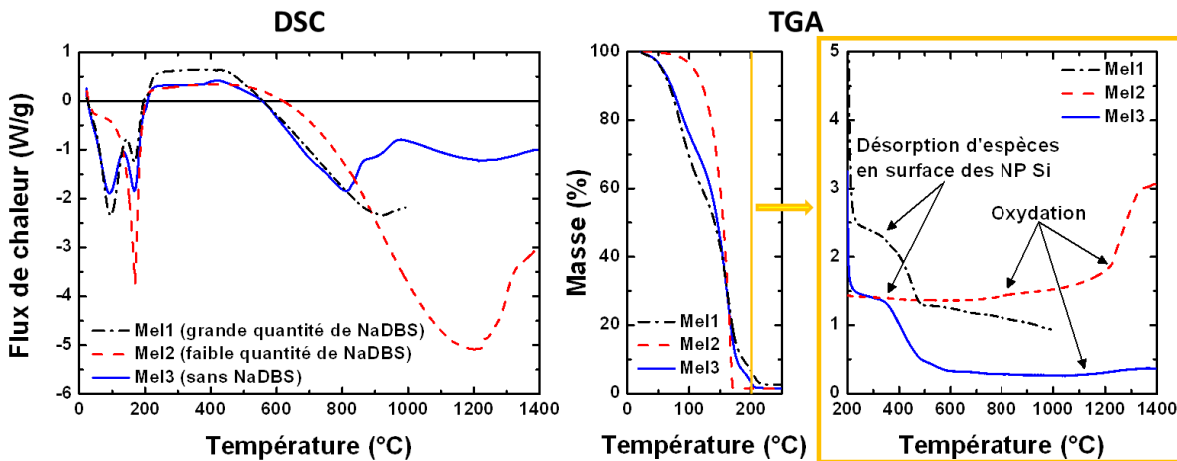


Figure 3.11 Analyse DSC/TGA (10°C/min) sur les encres *Mel1*, *Mel2* et *Mel3*.

Le comportement de ces encres est étudié une fois que les dispersants sont évaporés, soit pour $T > 200$ °C. Dans les trois cas, les suspensions sont chargées en NP Si et enrobant à environ 1 wt% (%masse à $T > 200$ °C). Un agrandissement (0-5 wt%) sur la variation massique est montré dans l'encadré pour $T > 200$ °C pour une meilleure lisibilité.

Concernant l'encre *Mel2*, un seul pic endothermique large est présent. Son minimum se situe à 1200 °C. Ce **comportement est similaire à celui de particules oxydées** (Schierning et al. 2008). Une légère prise de masse a lieu à partir de 1100 °C. Elle est attribuée à de l'oxydation provoquée par de l'oxygène rémanent. Cette suspension n'est donc pas intéressante pour notre étude du frittage. Cependant, dans le cas où des nanocristaux entourés d'oxyde seraient nécessaires, cette encre pourrait être utilisée.

Concernant les deux autres suspensions, une perte de masse a lieu entre 200 et 500 °C. Elle est attribuée à **la désorption d'espèces de la surface des particules les protégeant de l'oxydation**, probablement le NaPMA. Cette hypothèse est actuellement en cours de vérification. Une analyse des gaz pourrait donner une information complémentaire. Une succession de pics endothermiques, attribués à la fusion des plus petites nanoparticules, est ensuite observée jusqu'à 1400 °C. La fusion de particules de plus grande taille (900 °C et

1200 °C) est en compétition avec des phénomènes exothermiques : la coalescence, la resolidification des particules fondues autour de plus grosses particules et l'oxydation des particules (>800 °C) (Schierning et al. 2008). Les analyses μ Raman confirment ce fort changement de cristallinité des nanoparticules de Si (*Mel3*) entre 800 et 900 °C.

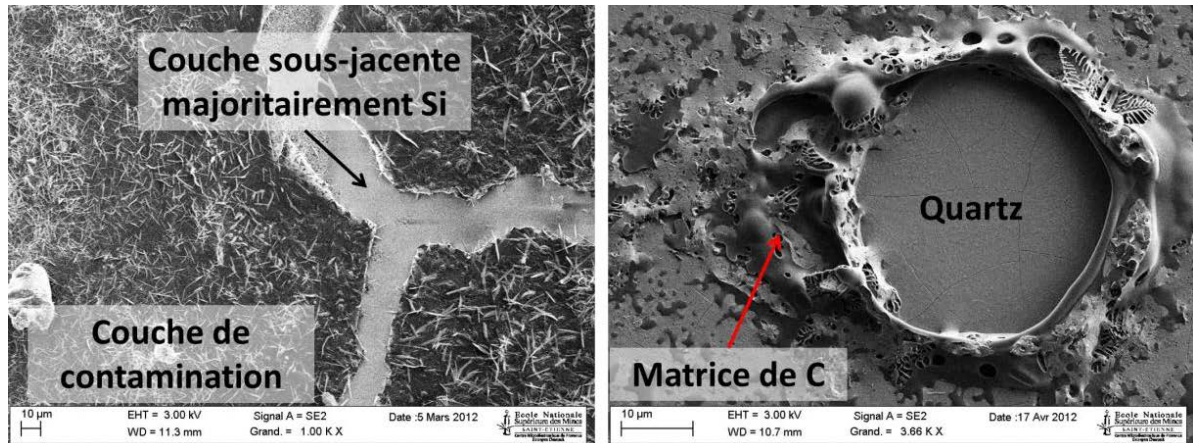


Figure 3.12 Images MEB des contaminations C, Na et O observées après recuit à 900 °C de l'encre *Mel1* (grande quantité de NaDBS)

L'encre *Mel1* (très forte quantité de NaDBS) n'est cependant pas utilisable pour nos applications car elle provoque de **très fortes contaminations en Na, C et O** allant jusqu'à la création d'une matrice de carbone démontrée par EDX (partie plus sombre de l'image MEB de la Figure 3.12 de droite) ainsi que la formation de cristaux composés de Na, C, O et Si. Tous deux modifient très fortement les propriétés des couches (Figure 3.12).

Des analyses Raman confirment qu'à partir de 700 °C le pic de c-Si diminue fortement jusqu'à disparaître dans le fond continu et l'intensité du double pic de C (1360 et 1590 cm^{-1}) augmente intensément. Une analyse EDX confirme que des paquets de carbone se forment et que le reste de la couche est fortement contaminé en O et Na.

L'encre *Mel3* est la seule suspension à base de NP Si fabriquées par voie chimique utilisable pour nos applications. Bien qu'elles ne soient pas enrobées volontairement il semble qu'une couche protégeant de l'oxydation soit présente en surface (NaPMA ?) et permette donc une température de fusion réduite étant donné l'effet de taille.

3.2.3 Contraintes résiduelles et conductivité thermique des couches de NP Si imprimées : marqueurs du frittage

L'oxyde en surface des NP Si des encres *AE1*, *Mel2*, *ICGn* et *ICGp* bloque le frittage jusqu'à des températures élevées. Seule l'encre *Mel3* sera donc étudiée car montrant une coalescence à plus basse température.

Les mesures Raman sur les couches recuites montrent des **variations des déplacements $\Delta\omega$ de pic Raman qui sont attribuées à l'apparition de contraintes**. L'analyse de ce déplacement Raman est utilisée comme marqueur pour le frittage des NP Si. De plus une analyse de la conductivité thermique est réalisée et complète l'analyse des contraintes.

Dans un premier temps, l'influence de l'atmosphère est étudiée pour des recuits avec une rampe et un temps de palier constant. Dans un deuxième temps, la variation de ces deux paramètres est mise en place pour des recuits thermiques classique et rapide sous N_2 afin d'observer leur influence.

3.2.3.1 Influence de l'atmosphère du recuit

Les recuits thermiques rapides (RTA) ont été réalisés sous deux atmosphères différentes : sous gaz inerte (N_2) et sous azote hydrogéné à 5% d'hydrogène N_2 (H_2 5%) (« forming gas »). Ce dernier est généralement utilisé en microélectronique afin de passiver les défauts du silicium en terminant les liaisons pendantes par des atomes d'hydrogène (Cheng et al. 2010) ou encore afin de réduire les oxydes métalliques, généralement le cuivre ou l'aluminium, dans les procédés back-end. Il permet alors l'obtention de résistivités plus faibles.

Son utilisation est donc particulièrement intéressante en ce qui concerne les films minces de NP Si étant donné la grande proportion de joints de grains et de défauts dans les couches. Lors du frittage, une quantité importante de liaisons pendantes peut être introduite dans le matériau par le mouvement des atomes de Si. L'hydrogène peut être utilisé pour passiver ces liaisons comme pour l'a-Si:H (Chittick et al. 1969).

Des recuits au RTA à différentes températures : 600, 700, 800, 850, 900 et 1000 °C, avec des rampes de 10 °C/s et des paliers de 5 min ont été réalisées sous N_2 et N_2 (H_2 5%). Les échantillons recuits ont ensuite été analysés et comparés en termes de microstructure (Figure 3.13 et Figure 3.14) et électriquement (Figure 3.18). (Drahi et al. 2013a)

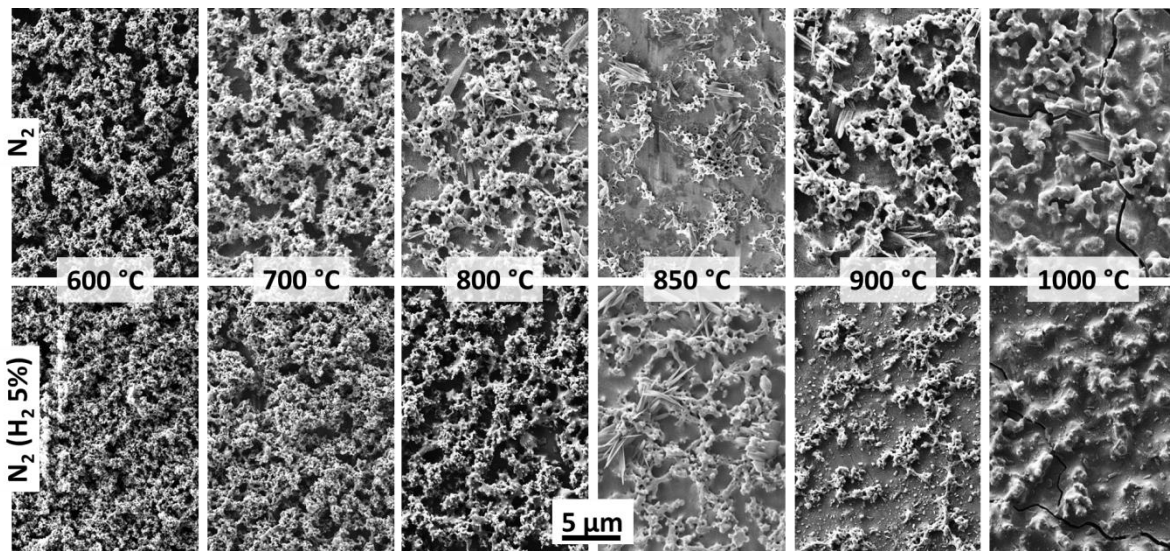


Figure 3.13 . Les images MEB des couches recuites au RTA sous N_2 et N_2 (H_2 5%) 5 min à : 600, 700, 800, 850, 900 et 1000 °C

Après séchage (150 °C), un déplacement $\Delta\omega$ négatif très faible (10^{-1} cm^{-1}), attribué au confinement des phonons, est présent. La coalescence a lieu pour des températures supérieures à 500 °C d'après les résultats de DSC/TGA (Figure 3.11).

Les images MEB et mesures μ Raman montrent une évolution comparable du frittage pour les deux atmosphères. Les déplacements $\Delta\omega$, largeurs de pics à mi-hauteur Γ et donc les contraintes (estimées à partir de l'Equation 3.7) sont semblables jusqu'à des températures de recuit de 850 °C. Des fissures sont visibles sur les images MEB et la différence de $\Delta\omega$ **change de sens et grandit** fortement pour les **températures supérieures ou égales à 900 °C**.

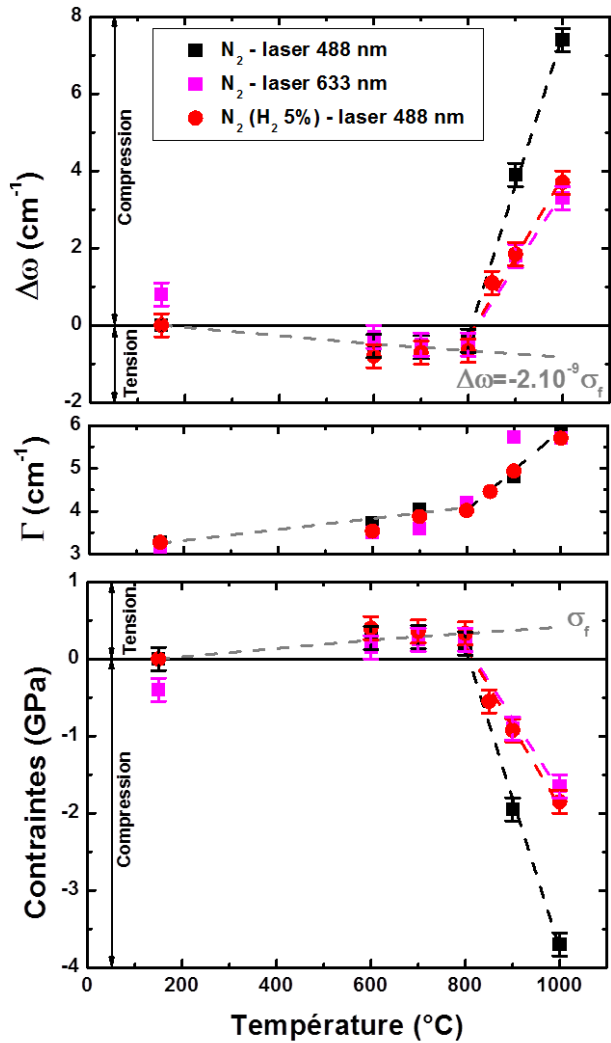


Figure 3.14 Evolution de la position ($\Delta\omega$) et de la largeur (Γ) du pic Raman ainsi qu'une estimation des contraintes dans les couches pour un RTA de 5 min à différentes températures : 600, 700, 800, 850, 900 et 1000 °C sous N_2 (deux lasers : 488 et 633 nm) et N_2 (H_2 5%) à 10 °C/s

Après recuit à 600 °C, les mesures DSC/TGA indiquent la fusion des plus petites NP Si (Figure 3.11). Un $\Delta\omega$ négatif confirme la présence de contraintes de tension. Cette contrainte augmente légèrement jusqu'à une température de recuit de 800 °C. Cependant, les

valeurs des contraintes de tension mesurées par Raman (Figure 3.14) sont très élevées par rapport aux valeurs de quelques dizaines de MPa généralement observées par DRX. En effet, des études antérieures sur des NP d'argent ont montré que les contraintes, dues à la différence de dilatation thermique à l'interface couche mince/substrat, sont relaxées dans les pores des couches (Cauchois 2012; Greer and Street 2007a). En considérant que dans notre cas, la contrainte principale a lieu lors du refroidissement, la structure étant figée et ne pouvant plus l'accommoder, les contraintes résiduelles σ_f peuvent être calculées par l'Equation 3.14. (Freund and Suresh 2003)

$$\sigma_f = \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f} \right) (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad \text{Equation 3.14}$$

où E_f , ν_f , α_f sont le module d'Young, le coefficient de poisson et le coefficient d'expansion thermique de la couche mince, α_s celui du substrat et ΔT la différence entre la température du palier et l'ambiante. En considérant les valeurs du c-Si ($E_f=163$ GPa, $\nu_f=0,23$ et $\alpha_f=2,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et $\alpha_s=6,0 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ **la correspondance avec les contraintes de tension mesurées par μ Raman sont bonnes jusqu'à 800 °C** (comparaison avec σ_f sur la Figure 3.14 et Table 3.1 partie grisée). Cela démontre la validité des mesures μ Raman mais ne garantit pas la valeur intrinsèque des contraintes.

Table 3.1 Comparaison des valeurs de contrainte estimées par μ Raman (Equation 3.7) sur les échantillons recuits au RTA (sous N_2 et N_2 (H_2 5%)) et des valeurs théoriques σ_f calculées par l'Equation 3.14.

σ (GPa)	Température de recuit					
	600 °C	700 °C	800 °C	850 °C	900 °C	1000 °C
σ recuit sous N_2	0,27	0,29	0,20	-0,55	-1,95	-3,70
σ recuit sous N_2 (H_2 5%)	0,40	0,36	0,33	-0,55	-0,93	-1,85
σ_f théorique	0,24	0,29	0,33	0,35	0,37	0,41

Le changement de signe des contraintes, observé à partir de 800 °C, est attribué à l'apparition de contraintes de compression dues à l'oxydation de la couche (Kawata et al. 1990; Kawata and Katoda 1994). En effet, l'oxydation se réalisant préférentiellement aux joints de grains, le volume de ces derniers augmente mettant ainsi en compression les grains de Si.

Des mesures de DRX en incidence rasante (1 ou 2°) menées au Laboratoire Claude Goux (ENSM-SE) confirment la création de deux types de SiO_2 à partir de 800 °C (fiche JCPDS n°04-007-5015) et à partir de 850 °C (fiche JCPDS n°01-082-1570) respectivement (Figure 3.15). L'intensité des pics d'oxyde augmente avec la température de recuit et avec la réduction de l'intensité des pics de Si.

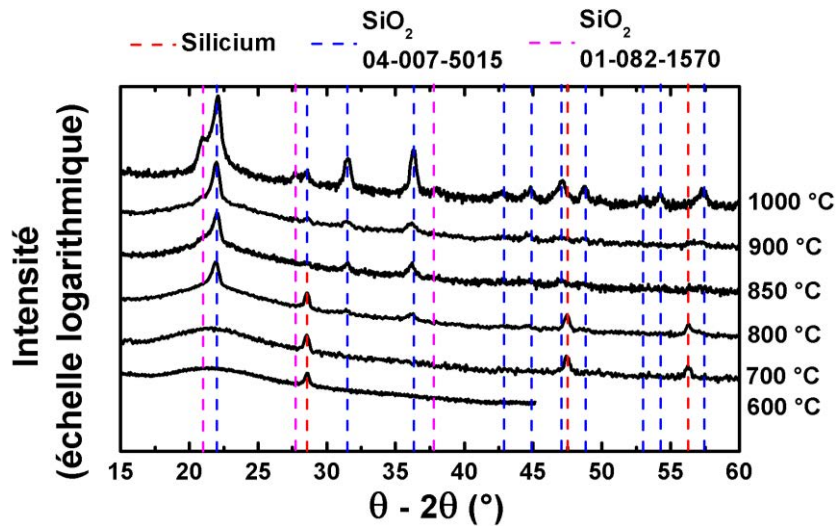


Figure 3.15 Spectre DRX en incidence rasante (1 ou 2°) de couches minces de NP Si (MeI3) imprimées sur quartz et recuites au RTA à différentes températures

Afin de vérifier si l'oxyde est principalement en surface ou également réparti dans le volume la même analyse μ Raman a été menée avec un deuxième laser (633 nm) ayant une plus grande profondeur de pénétration (Figure 3.14).

Les mêmes tendances sont observées que pour une analyse avec un laser 488 nm. Les valeurs de $\Delta\omega$ et donc des contraintes sont assez proches pour des températures de recuit de 600 à 800 °C quand les couches sont en tension et que l'oxydation n'est pas détectable par DRX. Pour des températures supérieures à 800 °C, les déplacements de pic et donc contraintes dans les couches diffèrent dans l'épaisseur de la couche (Figure 3.14 et Table 3.2) montrant ainsi que **l'oxydation est plus importante en surface**.

Table 3.2 Comparaison des valeurs de contrainte estimées par μ Raman (Equation 3.7), lasers 488 et 633 nm, sur les échantillons recuits au RTA (sous N₂) et des valeurs théoriques σ_f calculées par l'Equation 3.14.

σ (GPa)	Température de recuit				
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
σ recuit sous N ₂ : laser 488 nm	0,27	0,29	0,20	-1,95	-3,70
σ recuit sous N ₂ : laser 633 nm	0,15	0,25	0,25	-0,9	-1,65
σ_f théorique	0,24	0,29	0,33	0,37	0,41

Des mesures de DRX selon la méthode $\sin^2 \psi$ (Luo and Jones 2010) ont donc aussi été réalisées afin de comparer ces valeurs à celles mesurées par μ Raman. Ces mesures ne montrent pas de déplacement des pics des différentes phases identifiées, Si et/ou SiO₂, en fonction de l'angle ψ , soit une absence de contraintes de tension ou de compression (Figure 3.16).

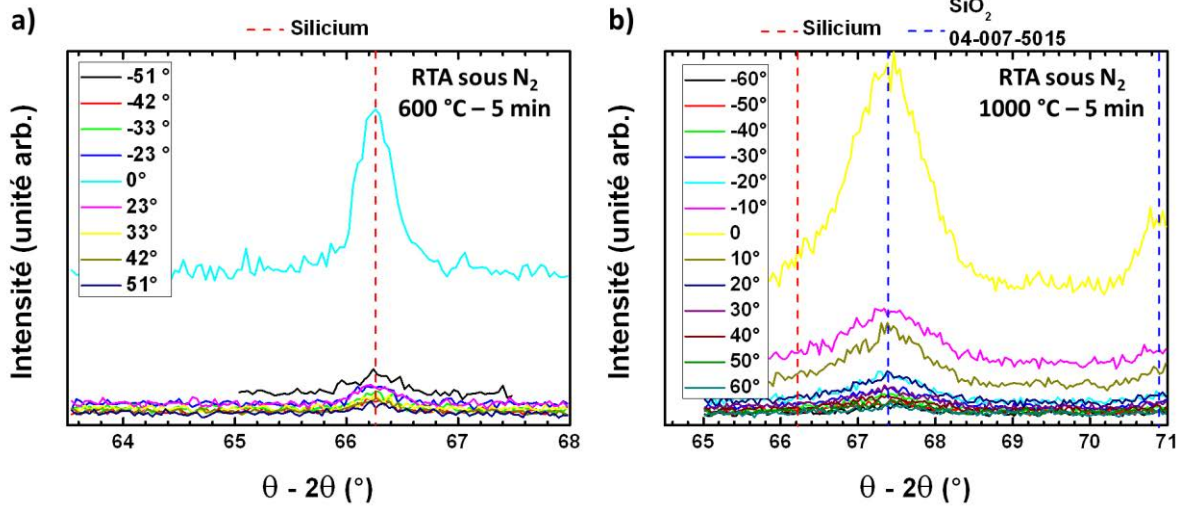


Figure 3.16 Spectres DRX θ - 2θ à différents angles ψ selon la méthode $\sin^2 \psi$ pour des échantillons recuits au RTA sous N₂ pendant 5 min à : a) 600 °C et b) 1000 °C.

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la différence entre les mesures DRX et μ Raman. Premièrement, l'Equation 3.7 utilisée est uniquement valable pour le c-Si et donc des déviations (de valeur de contrainte) peuvent apparaître. Deuxièmement, les valeurs mesurées par DRX sont des valeurs moyennes sur le spot du faisceau de rayons X (quelques mm²). La mesure de contrainte par μ Raman est une estimation très locale (quelques μ m² voire centaines de nm²) des contraintes. Il est possible que la valeur moyenne sur une plus grande surface soit bien plus faible car compensée. Enfin, la profondeur de pénétration du laser 488 nm est seulement de quelques dizaine de nm dans l'a-Si (dont le comportement optique des NP Si est proche), la mesure de contrainte est limitée à l'extrême surface de l'échantillon où l'oxydation est plus importante et se relaxe dans le volume où la contrainte moyenne est nulle.

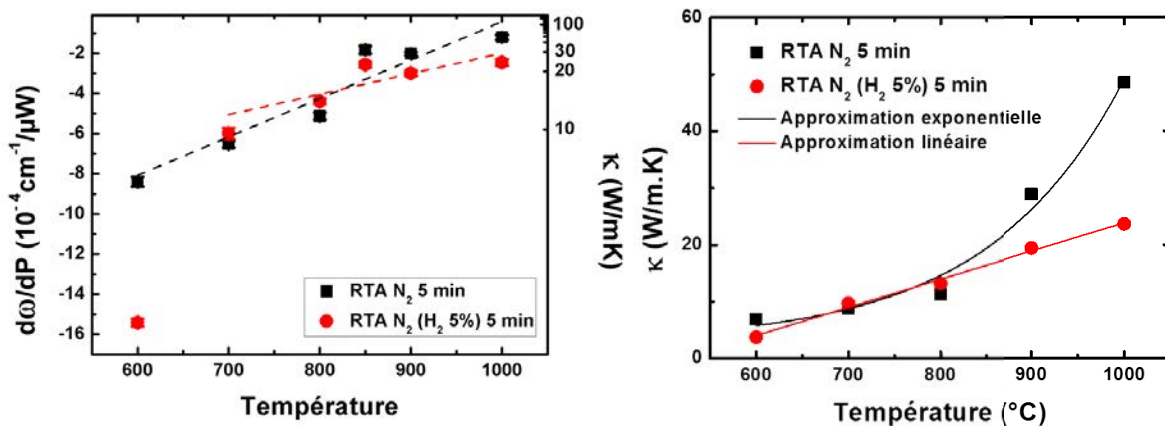


Figure 3.17 Evolution du paramètre $d\omega/dP$ et estimation de κ pour les recuits RTA sous N₂ et N₂ (H₂ 5%) en fonction de la température de recuit pour une rampe de 10 °C/s et un palier de 5 min

L'analyse de la conductivité thermique κ des couches recuites au RTA montre une différence non visible lors des analyses des contraintes (Figure 3.17). La variation de la conductivité thermique κ montre une évolution exponentielle pour les recuits sous N_2 alors qu'elle est linéaire pour les recuits sous N_2 (H_2 5%). Cette différence indique **une meilleure dissipation des phonons lors d'un recuit sans hydrogène. Cela est probablement dû à une croissance supérieure des grains de Si et donc à une diminution de la quantité de joints de grain. De ce fait, les recuits sans hydrogène doivent être préférés pour augmenter la taille des grains alors que les recuits sous hydrogène doivent être choisis pour conserver des grains de petite taille.**

Ici le N_2 (H_2 5%) a été choisi afin de diminuer la grande quantité de défauts et de joints de grain induite par l'utilisation de NP ainsi que de réduire la formation d'oxyde. A haute température ($T > 800$ °C), il en résulte des contraintes de compression plus faibles que lors d'un recuit N_2 . Cependant la valeur de Γ , qui est un marqueur de la qualité cristalline du matériau, n'est pas modifiée. Il est visible sur la Figure 3.17 que l'évolution de $d\omega/dP$ est plus lente que dans le cas du recuit sous N_2 . Cela est attribué à l'introduction d'atomes d'hydrogène dans la microstructure diminuant de ce fait la quantité d'oxyde et de lacunes par lesquelles les atomes de Si se déplacent pendant le frittage (diffusion en volume). A basse température (600 °C), la diffusion de ces derniers est faible et l'introduction d'hydrogène limite donc le degré de frittage. La valeur, calculée par régression linéaire, de $d\omega/dP$ est donc bien plus faible que pour un recuit sous N_2 . **L'augmentation de la conductivité thermique confirme que la cristallinité du matériau évolue sous cette couche superficielle d'oxyde.** Malheureusement, cette dernière empêchera le bon contact électrique entre le Si et les électrodes déposées à sa surface.

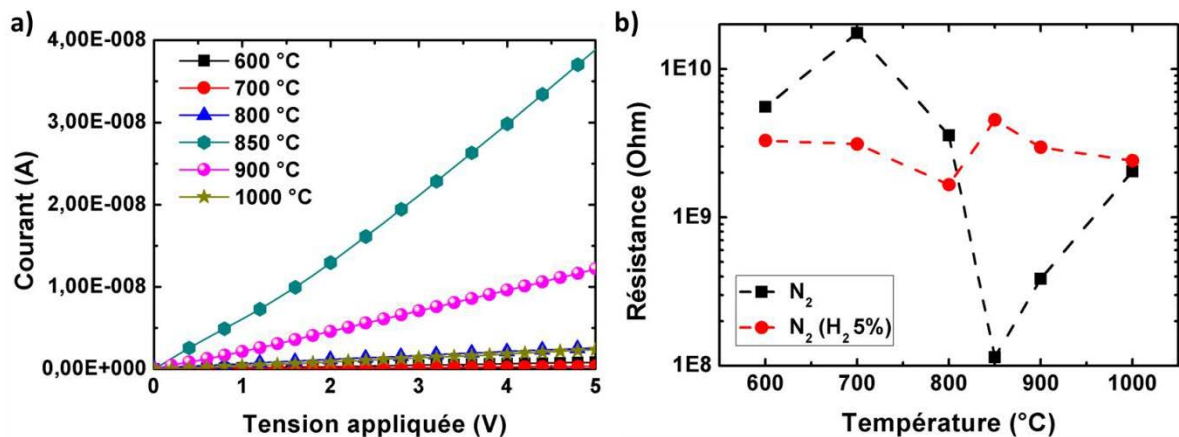


Figure 3.18 a) Courbes I(V) sous obscurité des couches imprimées après RTA sous. b) Résistance équivalente de la couche extraite des mesures I(V) en fonction de la température de recuit pour les deux atmosphères

Des mesures $I(V)$ ont été réalisées sur la diagonale de l'échantillon (~1 cm de distance entre les pointes) et sont montrées dans la Figure 3.18 a). Les courbes $I(V)$ montrent un comportement ohmique des couches. Cet effet est étonnant du fait que les nanoparticules ne sont pas dopées intentionnellement. Il est donc fort probable qu'un dopage résiduel soit présent ou alors que les couches se dopent à posteriori du recuit probablement par diffusion de sodium. Ces points nécessiteraient cependant d'être approfondis par des études SIMS et de mesures par effet Hall (des premières mesures ont été réalisées sans succès).

Les résistances équivalentes des couches sont elles aussi représentées (Figure 3.18 b).

Les résistances les plus faibles sont obtenues après un recuit à 850 °C sous N_2 . **La valeur de résistance pour cette température est au moins 30 fois inférieure à celle des autres échantillons.** Jusqu'à environ 800-850 °C le courant récolté augmente avec l'augmentation de la température de recuit, cela est cohérent avec un degré plus élevé de frittage des couches. Cependant, à plus haute température, le courant mesuré diminue (la résistance augmente). Cela peut être attribué à deux effets : la présence de fissures dans les couches et le degré d'oxydation. Les fissures imposent une distance plus grande à parcourir pour les charges et donc une plus grande résistance. Le degré d'oxydation des couches est, comme il a été observé par μ Raman, plus important avec une plus haute température de recuit. Il est intéressant de noter que la majorité des courbes $I(V)$ sont linéaires montrant un comportement ohmique. Cependant quelques-unes ne le sont pas ce qui indique un contact potentiellement Schottky (850 °C sous N_2) ou plus aléatoires (800 et 1000 °C sous N_2 (H_2 5%)) indiquant des problèmes de transport des porteurs liés à la présence de barrière, oxyde, et donc potentiellement à un effet tunnel. La prise de contact des électrodes en surface de la couche de Si imprimée et oxydée est un paramètre important pour la réalisation de dispositif. De ce fait, il est préférable de déposer directement les NP Si sur une électrode métallique pour créer un bon contact ohmique (section 4.2.2). La prise de contact d'une électrode supérieure (ZnO:Al) sur la couche de Si imprimée reste cependant difficile et un procédé original de collage entre 2 couches imprimées sur différentes électrodes sera détaillé dans la section 4.3. Ce dernier permet notamment de s'affranchir de ce problème.

D'après les résultats électriques, **il est préférable de réaliser les recuits sous N_2 à température modérée (<900 °C).** En effet, malgré la réduction de l'oxyde, et donc de la contrainte, grâce à l'hydrogène, la quantité de défauts (issue de Γ) reste équivalente sous atmosphère hydrogénée.

3.2.3.2 Influence de la cinétique du recuit sur la microstructure

La cinétique du recuit (rampe et durée du palier) est un paramètre important à intégrer pour l'étude du frittage. Une étude conjointe RTC/RTA est donc nécessaire afin de voir l'influence de la cinétique de recuit. Pour pouvoir comparer les deux méthodes de recuit, nous considérerons ici que les modes de chauffage sont équivalents : chauffage par radiation

IR. Il a cependant été vu plus haut que ce n'est probablement pas le cas. Des recuits RTC ont été réalisés pour différents temps et températures de palier (Figure 3.19).

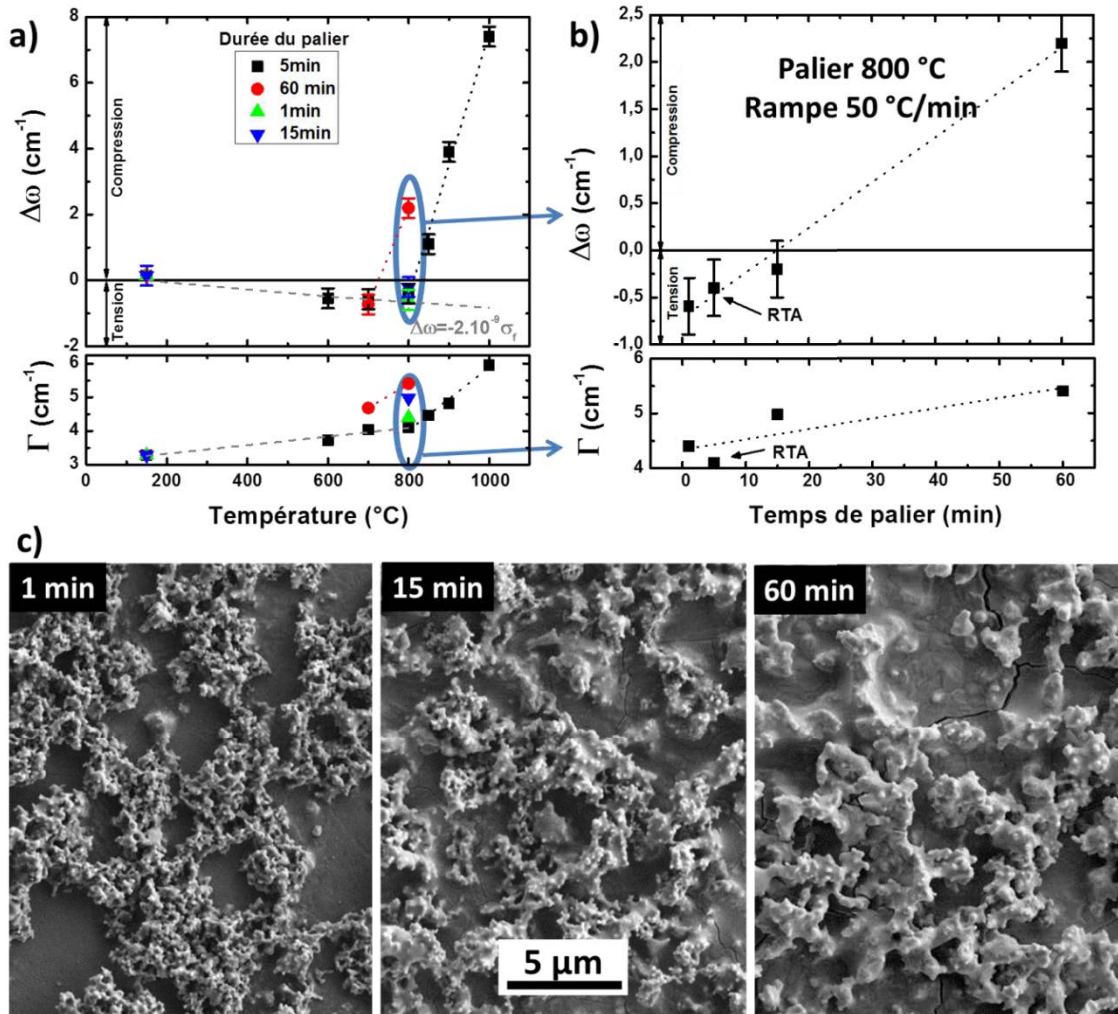


Figure 3.19 Evolution de la position ($\Delta\omega$) et de la largeur (Γ) du pic Raman (laser 488 nm) ainsi qu'une estimation des contraintes dans les couches pour un RTC : a) à différentes températures et paliers de quatre durées, b) à 800 °C de différentes durées : 1, 5, 15 et 60 min, sous N₂ et à 50 °C/min. c) Images MEB de 3 échantillons recuits à 800 °C à différents temps de palier.

Les mesures μ Raman montrent que **jusqu'à une température de 700 °C le temps de palier n'a quasiment aucune influence sur le déplacement du pic Raman** (Figure 3.19 a). Cela signifie **qu'à cette température la contrainte est principalement due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche de Si et le substrat en quartz (σ_f) et que l'oxydation est encore très limitée**. A 800 °C, la contrainte dans les couches varie linéairement en fonction du temps en passant de tension à compression (Figure 3.19 b). Les images MEB (Figure 3.19 c) montrent l'apparition de fissures dans l'échantillon recuit pendant 1 h à 800 °C confirmant ainsi le grand état de contrainte du système couche/substrat. Cet effet est dû à la formation d'oxyde qui contraint la couche. La fusion d'une première population de NP (Figure 3.11) pourrait être la cause de ce changement

de régime d'oxydation par l'apparition d'une phase liquide (NP Si fondues) augmentant très fortement la vitesse de diffusion de l'oxygène.

L'analyse Raman en fonction de la puissance d'excitation du laser semble indiquer que l'évolution de $d\omega/dP$ est linéaire avec l'évolution de la température de palier pour une rampe et une durée de palier fixe (Figure 3.20 a) mais aussi avec la durée du palier pour une température et rampe données (Figure 3.20 b).

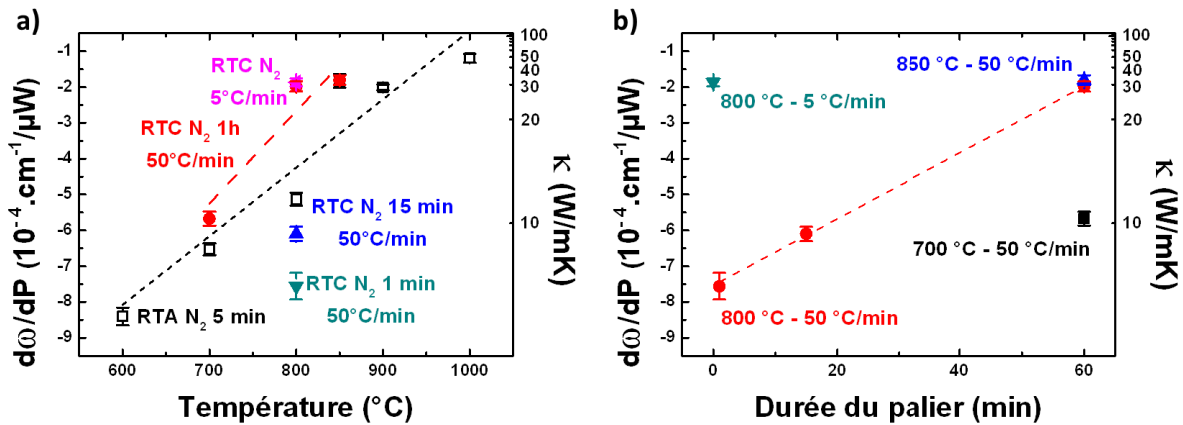


Figure 3.20 Evolution du paramètre $d\omega/dP$ et estimation de κ pour les recuits thermiques (sous N_2) en fonction de la température du palier (gauche) et de la durée du palier (droite). Les valeurs pour le RTA ne sont pas indiquées dans le graphe de droite, la variation de la durée du palier n'étant pas un paramètre investigué.

Concernant les mesures électriques, les résistances carré sont très élevées (de l'ordre de plusieurs $\text{M}\Omega$), ce qui rend très difficile leur mesure. Cela est attribué notamment à une plus grande quantité d'oxyde en surface empêchant le contact électrique entre les pointes et la couche de Si. Cette oxydation importante est provoquée par les composants de l'encre, une atmosphère qui manque de pureté et/ou une cinétique et des températures de recuit trop grandes favorisant la croissance de l'oxyde.

D'où l'intérêt d'un recuit microondes qui a été développé au CMP et qui est actuellement utilisé pour réduire les temps et températures de recuit. Cette utilisation présente un potentiel intéressant pour diminuer la formation d'oxyde.

3.3 Evaluation du recuit microondes 2,45 GHz

Le terme microondes définit des ondes électromagnétiques dont la fréquence se situe entre 300 MHz et 300 GHz, soit des longueurs d'onde entre 1 m et 1 mm respectivement (Figure 3.1). Certaines fréquences sont typiquement utilisées pour le traitement des matériaux : 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz et 24,125 GHz. Dans cette étude, un générateur de microondes à 2,45 GHz a été utilisé. Ces ondes sont transmises à l'intérieur d'une cavité par

un guide d'onde dont les dimensions sont fixées par la fréquence du rayonnement EM. Ses dimensions permettent de multiples réflexions de l'onde sur les parois internes du guide.

Les fours microondes peuvent être classés en deux catégories principales : monomode et multimodes, en fonction de la forme et des dimensions de leur cavité. Les cavités monomodes ou résonantes ont des dimensions particulières, généralement une dizaine de centimètres de large et une longueur de l'ordre du mètre, ajustées par des pistons mobiles. Elles ne permettent qu'un seul mode de propagation et ne laissent passer que certaines longueurs d'onde provoquant ainsi la création d'interférences constructives et de phénomènes de résonance électromagnétique. Théoriquement et/ou en s'appuyant sur des simulations il est donc possible de déterminer la distribution exacte des champs électrique et magnétique dans la cavité. Il est ainsi possible d'utiliser préférentiellement un type de champ. L'inconvénient majeur est que seuls de petits échantillons peuvent être recuits et que ce procédé n'est donc pas applicable pour l'électronique imprimée grande surface. Les cavités multimodes possèdent à l'opposé des dimensions variables plus importantes que le guide d'onde. Les ondes y subissent de réflexions multiples et le champ y est donc continu quoiqu'hétérogène. Un brasseur d'onde est généralement utilisé afin d'homogénéiser la distribution du champ par un phénomène de réflexion. Ces cavités ne possédant pas de taille maximale critique, elles ouvrent donc la voie aux recuits μW très grande surface qui sont visés dans cette étude.

3.3.1 Principe physique du recuit microondes

Les méthodes de frittage classiques impliquent l'utilisation de résistances chauffantes/irradiantes et/ou un chauffage par convection. Par la suite le transfert de chaleur se fait depuis l'extérieur vers l'intérieur du matériau par des mécanismes de conductivité thermique assez lents. Pour les recuits microondes, le mécanisme de chauffage est fondamentalement différent. Il prend place via absorption du champ microonde, on parle aussi de couplage, par le matériau dans tout son volume et cette énergie électromagnétique est ensuite convertie en énergie thermique. Tous les matériaux n'absorbent pas de pareille manière les microondes (μW) (Figure 3.21).

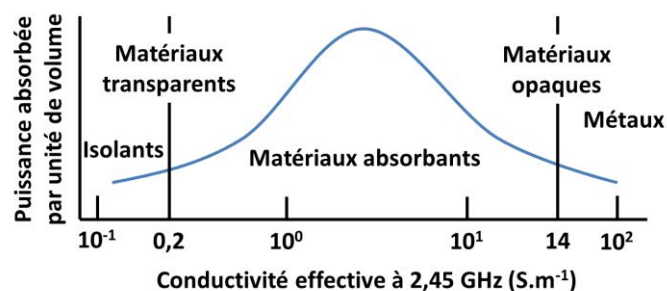


Figure 3.21 Absorption de l'énergie microondes en fonction de la conductivité électrique

Il est bien connu que les métaux, sous leur forme massive et à température ambiante, sont opaques aux μW , les matériaux ayant des constantes diélectriques très faibles γ sont transparents alors que les autres matériaux (constante diélectrique modérée à importante) sont de bons absorbeurs. (Savary 2011)

Une équation définit la puissance μW absorbée P_{abs} par unité de volume (P en W/m^3) en fonction des champs électrique E et magnétique H

$$P_{abs} = 2\pi\nu(\varepsilon_0\varepsilon_{eff}''E^2 + \mu_0\mu_{eff}''H^2) \quad \text{Equation 3.15}$$

où ν est la fréquence, $\varepsilon_{eff}'' (= \varepsilon_{polarisation}'' + \varepsilon_{conduction}'')$ et μ_{eff}'' les facteurs de perte diélectrique et magnétique effectifs respectivement. La puissance microonde absorbée est proportionnelle à la fréquence et aux pertes diélectriques et magnétiques ainsi qu'aux carrés des champs électrique et magnétique dans l'échantillon. Naturellement, plus la puissance absorbée est grande plus le chauffage est efficace.

Par ailleurs, l'absorption d'une partie de l'énergie électromagnétique incidente provoque une modification de E et H . Deux autres paramètres nécessaires doivent être introduits, le facteur de pénétration D_p (Equation 3.16) et l'épaisseur de peau δ (Equation 3.17). Ils représentent la profondeur de pénétration dans le matériau pour que E soit réduit de $1/e (=0,368)$ et H de $1/2e$ respectivement.

$$D_p = \frac{\lambda_0}{\pi\sqrt{2\varepsilon_r}} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2} - 1 \right)^{-1/2} \quad \text{Equation 3.16}$$

où λ_0 est la longueur d'onde des μW , ε_r la permittivité relative du milieu de propagation ($\varepsilon/\varepsilon_0$), ε' la partie réelle de la permittivité complexe.

$$\delta = 1/\sqrt{\pi\mu\nu\sigma} \quad \text{Equation 3.17}$$

où μ est la partie réelle de la perméabilité.

Ce dernier paramètre défini par l'Equation 3.17 est plus largement utilisé que le facteur de pénétration et s'exprime généralement en micromètres. Pour les métaux ce paramètre est généralement de l'ordre du micromètre à 2,45 GHz. C'est pourquoi les matériaux métalliques dans leur forme massive et à température ambiante sont opaques aux μW . Cependant en utilisant des nanoparticules, le volume entier peut donc être parcouru par ces ondes. C'est

pourquoi depuis quelques années, les μW sont aussi utilisées pour le frittage de poudres métalliques (Agrawal 2000).

Dans le cadre de l'électronique imprimée, l'utilisation des nanoparticules rend particulièrement intéressant l'usage des μW (Cauchois et al. 2012; Perelaer et al. 2008). Concernant le silicium, l'utilisation des μW semble encore plus intéressante. En effet, premièrement le Si couple avec les μW . Ce type de recuit a été utilisé pour ce matériau à plusieurs reprises dans le milieu de la microélectronique pour diverses applications :

- recristallisation du a-Si classique (Ahn et al. 2002; Choi et al. 1999; Choi et al. 1998; Fong et al. 2009; Lee et al. 1997) ou induite par l'aluminium (Rao and Sun 2004),
- l'activation des dopants dans le c-Si (Alford et al. 2009; Kowalski et al. 2007),
- ou encore le collage de deux wafers (Alford et al. 2008; Thompson et al. 2002).

Dans tous ces cas, il a permis soit de diminuer les temps de cycle ou les températures des procédés de fabrication, soit d'améliorer les performances des matériaux fabriqués. Le Si étant un matériau semiconducteur son couplage aux microondes est modulé par le niveau de dopage. A 2,45 GHz, l'épaisseur de peau est d'environ 1240 μm pour le silicium intrinsèque (concentration en impuretés $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) alors qu'elle est seulement d'environ 120 nm pour le silicium fortement dopé (concentration en impuretés $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Par contre, l'absorption du champ électrique et donc le chauffage se trouvent fortement améliorés dans le cas de Si dopé de par une conductivité électrique nettement supérieure.

Dans le silicium cristallin aucun dipôle permanent n'est présent et le chauffage par le champ magnétique est donc exclu (Vaucher et al. 2006). Les premières fréquences de vibration du réseau cristallin se trouvent dans la région IR (aux alentours de 18000 GHz) (Afsar and Chi 1994), **l'absorption des microondes est donc limitée aux interactions entre le champ électromagnétique et les porteurs libres intrinsèques et extrinsèques.**

Pour du Si intrinsèque (i-Si) très peu d'électrons sont présents dans la bande de conduction. Le couplage est donc faible. Une élévation initiale de la température par d'autres moyens est nécessaire afin de créer des porteurs thermiques libres. Durant les expériences réalisées ci-dessous, il a été observé que le matériau commence à coupler à des températures d'environ 600 °C (observation de la distribution de température par la caméra CCD : la température de l'échantillon est plus importante que celle du milieu environnant). La densité d'électrons dans la bande de conduction N_{cb} en fonction de la température peut être calculée par l'Equation 3.18 (Table 3.3) (Sze 1981).

$$N_{cb} = \frac{2^{5/2}(m\pi k_B)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad \text{Equation 3.18}$$

où m étant la masse d'un électron, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, T la température absolue et E_g l'énergie de la bande interdite.

Une densité d'électrons libres de 10^{16} cm^{-3} correspond à une résistivité d'environ 1 ohm.cm. Au-dessus d'une température de 450 °C, cette limite est franchie et le chauffage μW devient plus performant avec un meilleur couplage du Si (partie grisée de la Table 3.3).

Table 3.3 Concentration d'électrons dans la bande conduction N_{cb} à la température T

T (K)	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
T (°C)	27	127	227	327	427	527	627	727	827
N_{cb} (cm^{-3})	$1,4 \cdot 10^{10}$	$4,5 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{15}$	$9,8 \cdot 10^{15}$	$3,7 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{17}$	$2,6 \cdot 10^{17}$	$5,3 \cdot 10^{17}$

A l'opposé lorsque le Si est dopé, des porteurs libres existent déjà soit dans la bande de conduction (électron, dopage de type n), soit dans la bande de valence (trous, dopage de type p) et peuvent donc participer au couplage via l'absorption du champ électrique. Cependant, la conductivité du Si dopé étant plus élevée, les μW pénètrent moins profondément dans le matériau (Equation 3.17) et la puissance réfléchiée augmente (Bykov et al. 2011).

3.3.2 Description du four microondes et des procédés expérimentaux utilisés

L'étude suivante a été réalisée avec une cavité multimodes de dimensions $430 \times 430 \times 490 \text{ mm}^3$ équipée d'un magnétron fournissant une puissance de 600 à 6000 W à une fréquence de 2,45 GHz, d'un système de refroidissement et d'un guide d'onde fournis par SAIREM (Figure 3.22). Plusieurs types de chauffage peuvent être appliqués lors des recuits μW dans cette cavité : les chauffages direct, indirect et hybride (Figure 3.23).

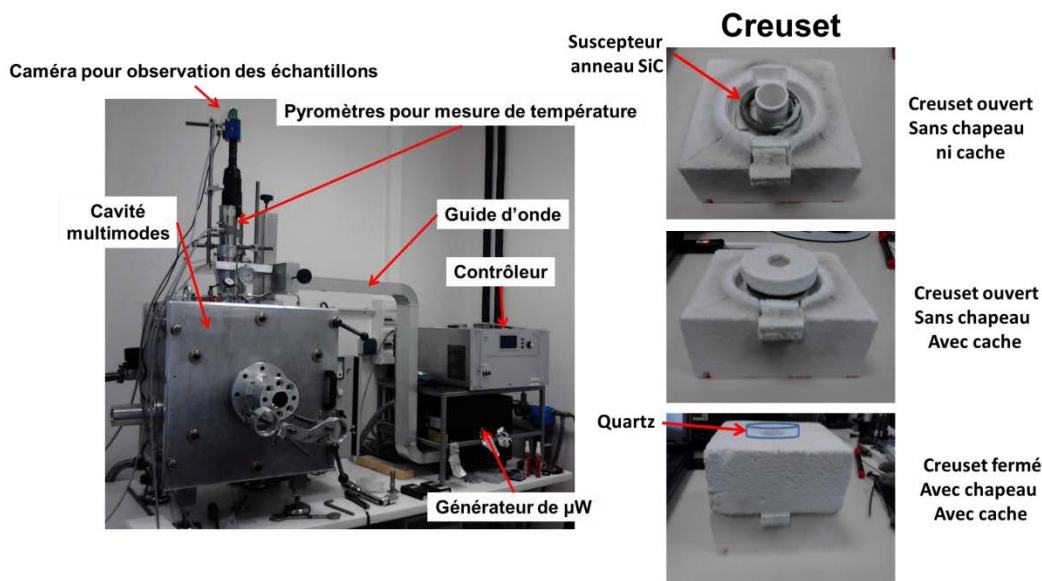


Figure 3.22 Installation microondes et photos du creuset utilisé pour les recuits microondes.

On parle de chauffage direct quand le matériau est directement chauffé par l'absorption des μW . Bien-sûr ce type de chauffage n'est possible que pour les matériaux absorbants les μW dès la température ambiante. Il en résulte un gradient thermique inversé par rapport à un recuit thermique classique : la température est plus élevée au centre de l'échantillon qu'aux bords. Lorsqu'on souhaite recuire un matériau opaque ou transparent aux μW il est nécessaire d'ajouter un élément les absorbant et réémettant des rayonnements IR : c'est ce qu'on appelle un suscepteur. Ce type de chauffage est nommé indirect. Il en résulte un gradient thermique équivalent à ceux mis en cause dans les RTC. Enfin, il est possible de cumuler les deux : un matériau absorbant les μW et un suscepteur : c'est ce qu'on appelle le chauffage hybride. Il en résulte un gradient thermique presque nul au sein de la pièce à fritter.

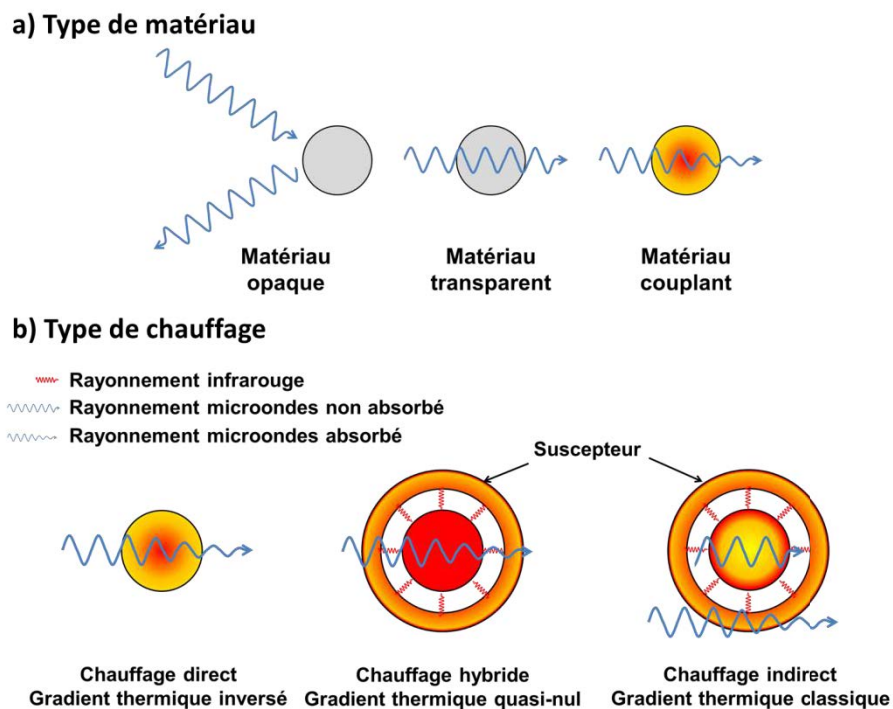


Figure 3.23 Schémas explicatifs : a) des types de matériaux et b) des types de chauffages microondes

Le chauffage hybride s'est avéré obligatoire étant donné les dimensions des échantillons ($\sim 10 \times 10 \text{ mm}^2$) par rapport à la taille de la cavité et le faible couplage des nanoparticules de Si utilisées dans cette étude. Un anneau de SiC fabriqué à l'ENSM-SE a été utilisé comme suscepteur. Un creuset spécifique a été fabriqué pour ce travail afin d'assurer une chaleur suffisante et sa bonne homogénéité sans toutefois perturber les mesures de température par pyrométrie (Figure 3.22). Les échantillons sont posés à plat dans le creuset central en alumine lui-même placé au centre de matériaux réfractaires. L'anneau de SiC est placé autour du creuset en alumine. Un chapeau et un cache, tous deux possédant une cheminée, viennent couvrir ce creuset et bloquer les émissions du suscepteur qui sont autant de lumière parasite pour la mesure par pyrométrie. Enfin, un quartz vient surplomber le tout afin de

diminuer les mouvements de gaz chaud (effet mirage) qui viennent gêner la mesure de température et l'observation de l'échantillon par la caméra CCD.

Avant chaque mesure une étape de calibration des pyromètres est réalisée grâce à un cristal de germanium ($<1 \text{ mm}^2$) posé sur l'échantillon (Žymelka et al. 2011). A $938 \text{ }^\circ\text{C}$, lorsque le cristal de Ge fond, l'émissivité de l'échantillon est calibrée pour le pyromètre basse température (Ircon 5G-1007). Le pyromètre haute température (Ircon 5G-3015) est lui calibré à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide du premier pyromètre. Cette étape de calibration est réalisée au minimum deux fois afin de minimiser les erreurs de mesure de température.

Il est nécessaire d'éviter la formation d'oxyde afin de permettre le frittage des NP à plus faible température. Pour cela, tous les recuits présentés ci-dessous ont été réalisés dans l'atmosphère la plus pure possible. Deux vides primaires ($1-2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) et remplissages d'azote (pureté 99,995 %) sont réalisés avant tout recuit.

3.3.3 Résultats et comparaison avec les procédés de recuit thermique

Afin de vérifier si le recuit μW permet un gain en température ou temps de recuit pour la réalisation de couches minces de Si à partir de NP, les propriétés desdites couches doivent être comparées à partir d'une référence. Dans notre cas, cette référence sera principalement le recuit RTA sous azote. Ponctuellement, le RTC pourra être utilisé.

3.3.3.1 Rôle de la chimie de surface

Le recuit μW a été appliqué à des couches de nanoparticules oxydées (obtenues par PECVD et déposées par « spin coating »). La rampe moyenne correspond à environ $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et aucun palier à la température maximale n'a été appliqué. Dans le Figure 3.24 les résultats sont comparés avec un RTC sous argon, un palier de 1 h et rampe de $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. (Drahi et al. 2011a).

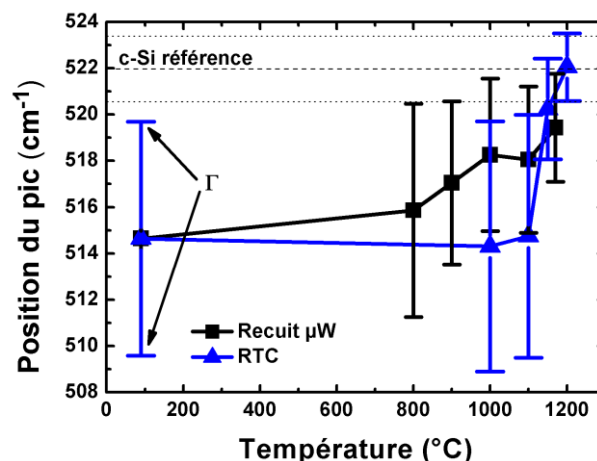


Figure 3.24 Position du pic Raman et sa largeur Γ (barre verticales) pour recuit μW (sans palier) et RTC (palier 1h) sous atmosphère inerte : azote et argon respectivement. Paramètres de la mesure : laser 488 nm, filtre D0.6, ouverture 100 μm .

Lors de recuit RTC, la chaleur est diffusée dans le matériau par conduction thermique. La capacité du matériau à conduire cette énergie est donc primordiale. Le Si massif possède une conductivité thermique (~ 148 W/mK) élevée permettant une bonne conduction de la chaleur comparée à son oxyde (quelques W/mK). L'oxyde en surface des NPs de Si agit comme une barrière de conduction de la chaleur, c'est pourquoi les RTC nécessitent une cinétique lente (recuit de quelques heures). Un gradient thermique est donc présent entre l'extérieur et l'intérieur de la NP. D'après la Figure 3.24, aucun changement n'est observé jusqu'à 1100 °C, température à laquelle une modification morphologique du matériau visible au MEB et détectable par Raman dû à la réduction de l'oxyde de silicium en surface par le silicium.

Pour le recuit μ W, les analyses Raman montrent un déplacement du maximum et une réduction de la largeur à mi-hauteur du pic Raman à partir de 800 °C (Figure 3.24) **contre 1150 °C pour le RTC) et des temps de recuit bien plus courts** (pas de palier contre palier de 1 h). Plusieurs hypothèses sont avancées pour comprendre cet effet. Premièrement, le chauffage μ W utilisé étant hybride il est attendu que le gradient thermique dans le matériau soit minime. Si la couche d'oxyde joue un rôle d'isolant thermique, c'est dans le sens inverse : elle empêche la chaleur de s'évacuer depuis le centre des particules. De ce fait la température pourrait être plus élevée au centre de la nanoparticule qu'à l'extérieur de la couche d'oxyde. Deuxièmement, des arcs électriques (provoqués par l'accumulation de charges) entre les grains métalliques séparés par une couche d'oxyde peuvent être créés ouvrant ainsi un chemin de percolation pour les porteurs de charges. Le mouvement de ces derniers sous l'effet du champ électrique pourrait provoquer un courant induit et donc un échauffement supplémentaire (Savary 2011).

Cependant, les résultats électriques montrent **que la conductivité des couches obtenues par μ W est très faible** (de l'ordre du pA pour un recuit à 1170 °C) **bien inférieure à celles obtenues par RTC** (de l'ordre de quelques centaines de pA). Cela est sans doute attribuable à la différence de temps de palier (pas de palier pour le recuit μ W et 1 h pour le RTC).

3.3.3.2 Résultats principaux

Bien que ce travail sur les NPs Si oxydées (*AE1*) montre l'avantage indéniable du recuit μ W sur le RTC, les propriétés finales (principalement les propriétés électriques) des couches minces obtenues ne sont cependant pas à la hauteur des besoins et des espérances. Ce recuit a donc aussi été appliqué aux couches imprimées (*Me13*) montrant une température de frittage plus faible. (Drahi et al. 2013b)

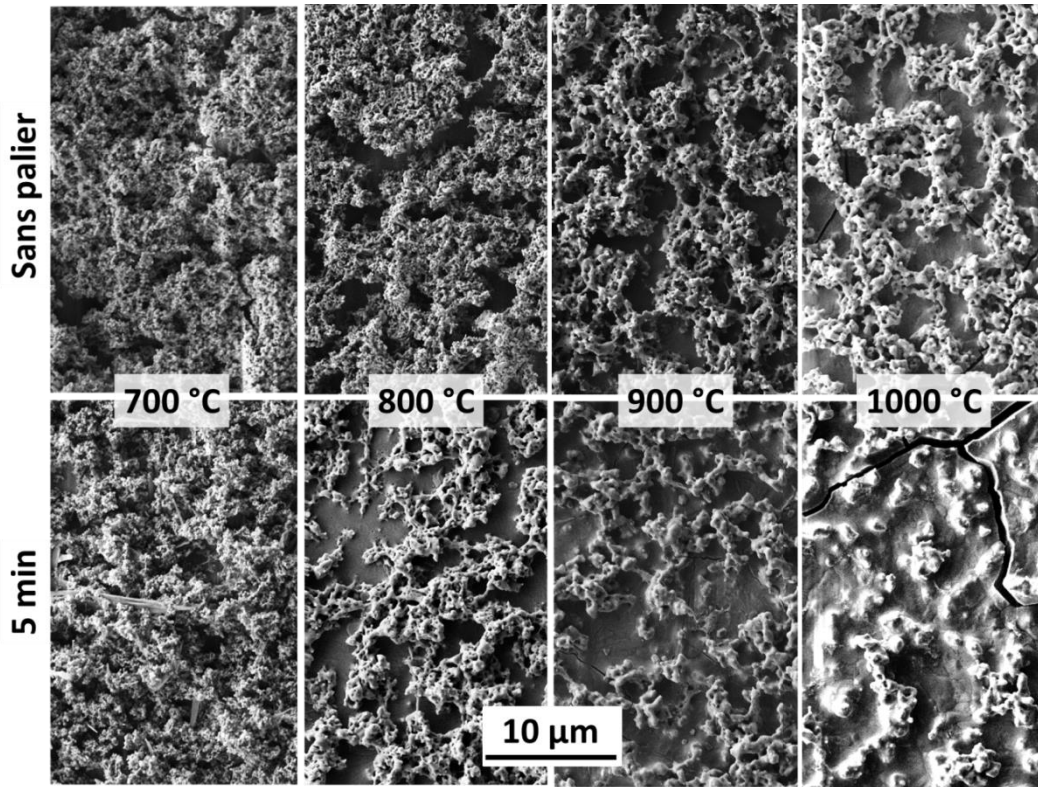


Figure 3.25 Images MEB des couches recuites sous azote par μW avec et sans palier

Des couches minces ont été imprimées selon le procédé décrit dans le chapitre 2 et recuites dans la cavité microondes sous N_2 , selon 4 températures : 700, 800, 900 et 1000 °C, et 3 temps de palier : sans palier, 5 min et 15 min. Des analyses MEB et Raman ont été menées sur ces échantillons et sont présentées dans les Figure 3.25 et Figure 3.26 respectivement.

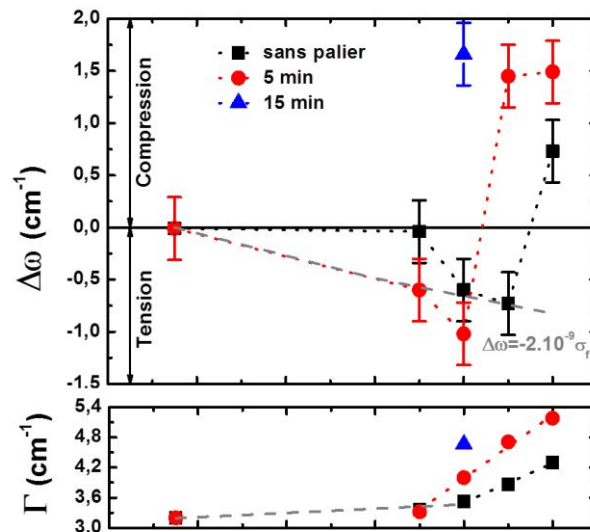


Figure 3.26 Variation de la position du pic Raman $\Delta\omega$, sa largeur Γ et une évaluation des contraintes dans la couche pour recuit μW sous azote sans palier et avec palier de 5 min (+ 15 min pour recuit à 800 °C).

Les mêmes observations générales que pour les recuits RTA/RTC s'appliquent au recuit μW . Dès 700 °C (palier de 5 min), la microstructure évolue avec un déplacement $\Delta\omega$ positif caractéristique de contraintes de tension. Le déplacement $\Delta\omega$ change de signe avec l'augmentation de la température (apparition de contraintes de compression). En même temps, la largeur du pic Raman I augmente. Finalement les fortes contraintes provoquent l'apparition de fissures dans les couches.

Table 3.4 Comparaison des valeurs de contrainte estimées par μRaman (Equation 3.7), pour recuits RTA et μW (sous N_2) et valeurs théoriques σ_f calculées par l'Equation 3.14.

σ (GPa)	Température de recuit			
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
σ recuit RTA N_2 - 5 min	0,285	0,200	-1,950	-3,700
σ recuit μW N_2 - 5 min	0,3	0,51	-0,725	-0,745
σ_f théorique	0,286	0,328	0,370	0,413

Le même scénario semble donc se réaliser lors d'un recuit μW que celui expliqué pour les recuits RTA. Il est cependant nécessaire de comparer les deux recuits plus finement. La Table 3.4 regroupe les valeurs des contraintes, estimées par μRaman , pour les recuits RTA et μW sous N_2 avec un palier de 5 min. Quelques différences sont tout de même notables.

A haute température (>800 °C), les déplacements Raman, donc **les contraintes, sont bien plus élevées après RTA que pour le recuit μW** . Cela est attribué à une oxydation moins importante. Une valeur seuil de contrainte (~750 MPa) semble même atteinte.

A basse température (<800 °C) alors que les déplacements Raman sont équivalents, les largeurs à mi-hauteur des pics (I) sont plus faibles pour le recuit μW . Ceci indique une meilleure cristallinité et une quantité de défaut plus faible (Falkovsky and Camassel 2000). Cela se confirme avec une meilleure conductivité thermique de ces couches (Figure 3.27).

Une analyse de la conductivité thermique (κ) des échantillons confirme les observations liées aux contraintes (Figure 3.27) pour les échantillons recuits par RTA. Aucun changement de κ n'est observé entre 700 et 800 °C pour le recuit μW sans palier. **Les échantillons recuits par μW montrent une évolution exponentielle de κ avec une croissance plus rapide que celle des échantillons recuits par RTA.** Il y a une nette augmentation de κ avec l'augmentation du temps de palier.

Une hypothèse permettant d'expliquer ce phénomène est basée sur la théorie du frittage (section 1.2.5.3) et la taille des grains. La conductivité thermique des couches recuites par μW étant nettement plus élevée que celles recuites par RTA/RTC, nous pouvons supposer que **la taille des grains est bien supérieure**, ce qui est confirmé par la meilleure dissipation des phonons. **Cela peut être le cas si les mécanismes de frittage favorisés lors du recuit μW**

sont non densifiants. Cette hypothèse demande à être vérifiée via des analyses de taille de grain (DRX, EBSD).

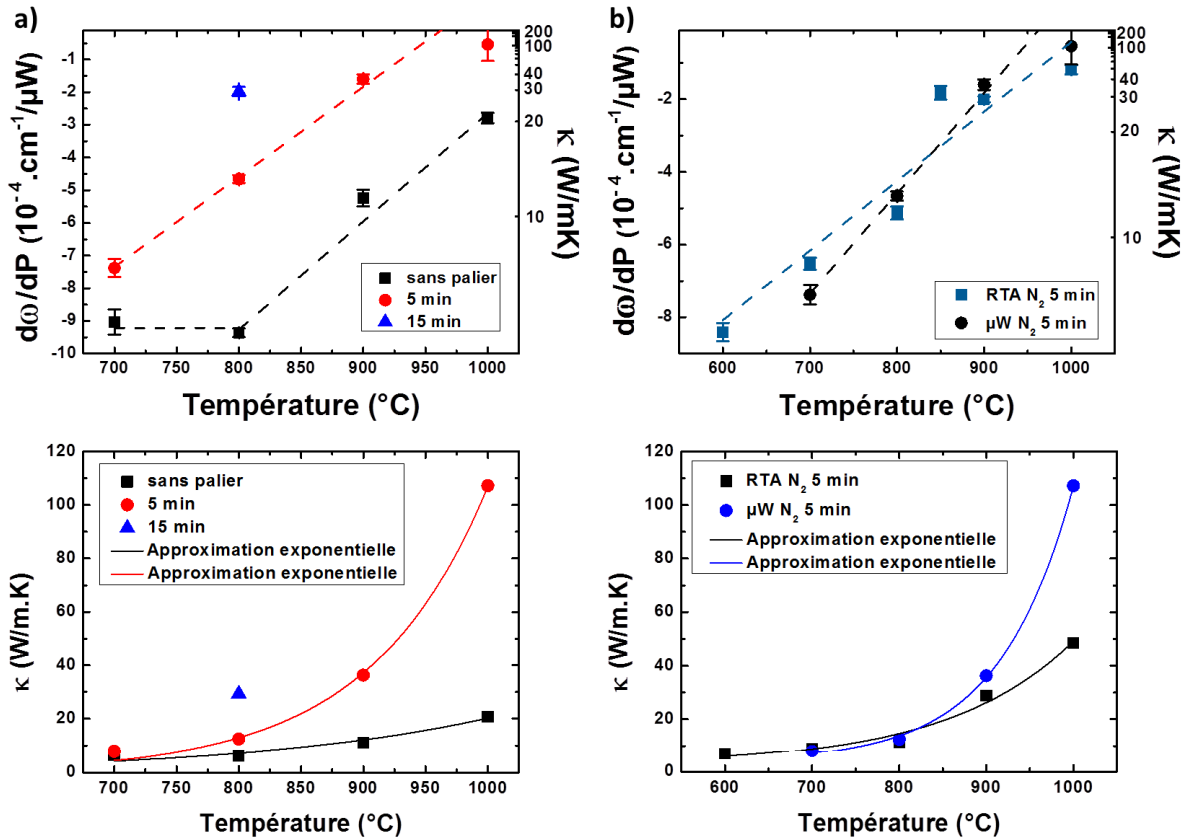


Figure 3.27 a) $d\kappa/dT$ et estimation de κ pour le recuit μW et b) comparaison pour un palier de 5 min avec RTA. (Drahi et al. 2013b)

La conductivité thermique des couches recuites par μW n'augmente plus rapidement que celles recuites par RTA/RTC qu'à partir de 800°C . C'est autour de cette température (ou un peu en-dessous) que la température de la couche de silicium est supérieure à celle de l'environnement (observation caméra CCD et mesure de température par les pyromètres). Les thermo-porteurs participent donc à l'absorption du champ électromagnétique et la chaleur émise par leur thermalisation ou leur mouvement sous le champ électrique permet d'augmenter la température du matériau et/ou à apporter de l'énergie pour activer les mécanismes de frittage.

Le changement de signe des contraintes observés lors des recuits RTA/RTC (Figure 3.14 et Figure 3.19) est encore observé et attribué aux mêmes raisons : différence de dilatation thermique entre le substrat et la couche mince lors du refroidissement, ainsi qu'une oxydation des couches à partir de 800°C .

Les contraintes de compression observées pour $T > 800$ °C sont néanmoins plus faibles. **Cela peut s'expliquer par des grains de plus grosse taille dont la mise en compression par la croissance d'oxyde aux joints de grain est donc plus faible.**

L'étude des propriétés électriques s'avère nécessaire afin de déterminer quel recuit permet de fabriquer les couches avec les meilleures propriétés (Figure 3.28).

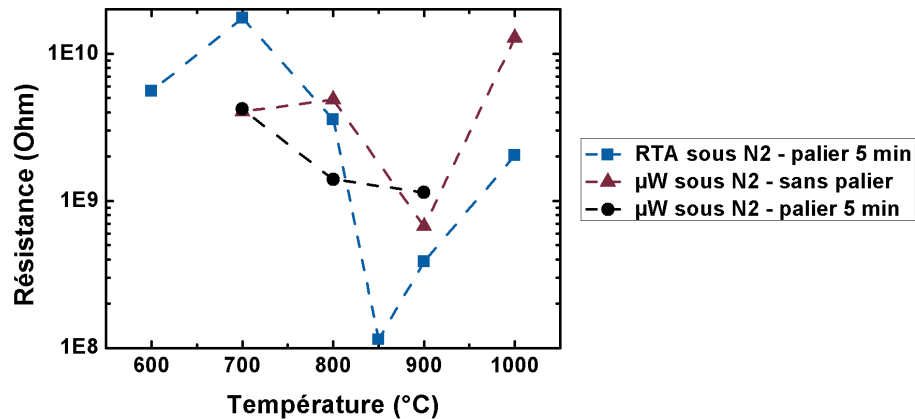


Figure 3.28 Résistance équivalente des couches calculée à partir des mesures $I(V)$ pour recuit μW et RTA sous N_2

La comparaison des courants mesurés avec ceux des couches recuites sous N_2 par RTA (Figure 3.18) montre **que la conductivité des couches recuites par μW est légèrement plus faible que par RTA.** Les courbes $I(V)$ sont aussi quasi-linéaires. Cependant, il est fortement suspecté, étant donné la plus faible oxydation observée par $\mu Raman$ pour ce type de frittage, que des recuits μW à 850 °C sans et avec palier de 5 min pourraient donner les meilleurs résultats de conductivité électrique. Pour $T > 800$ °C, le mauvais vide ($1-2 \cdot 10^{-1}$ mbar) et la présence de contaminants provenant du creuset (Annexe D) provoquent une oxydation des matériaux et donc une apparition de contraintes de compression dans les couches. Encore une fois à très haute température ($T > 900$ °C) des fissures apparaissent dans la couche rendant compliqué le transport des porteurs de charge.

L'oxydation des couches est en partie provoquée par la présence de contaminants issus de l'encre. Ce point bloquant est amélioré par le recuit microondes, cependant les temps encore longs de chauffage ne permettent pas de s'affranchir de la cinétique d'oxydation. Un nouveau type de recuit, le recuit photonique, possède une cinétique très rapide ne permettant pas l'oxydation. Il est donc particulièrement intéressant pour le frittage du silicium. De plus, ce recuit est sélectif, ce qui permet le frittage des couches imprimées sans provoquer l'échauffement du substrat. Il a donc un potentiel très prometteur pour l'électronique imprimée sur substrats flexibles.

3.4 Recuit photonique

Le recuit photonique est développé par Novacentrix (ex Nanotechnologies). L'échauffement se produit en exposant les couches imprimées à un flash lumineux de haute intensité, de faible durée (<10 ms) et de large longueur d'onde (**lampe Xénon**). L'avantage premier de cette méthode est que la longueur du pulse et donc l'énergie dissipée sont très faibles. De ce fait, il y a dissipation de chaleur dans le substrat sans augmentation de température, ce qui permet l'utilisation de substrat plastique. Le deuxième avantage est la **rapidité du procédé**, quelques ms pour de grandes surfaces (~200 cm² par lampe longue de 10 cm). Elle permet de réaliser des recuits en atmosphère non contrôlée car la cinétique d'oxydation est plus lente que celle du recuit.

Les expériences présentées ici ont été réalisées sur deux équipements distincts : le Pulseforge 3300 (pour matériaux semiconducteurs) à Austin (Texas, Etats-Unis d'Amérique) dans le cadre d'un accord entre l'entreprise Novacentrix et l'ENSM-SE et le Pulseforge 3200 (pour matériaux métalliques) dans les locaux du CMP (Figure 3.30). Toutes les caractérisations ont ensuite été réalisées au CMP.

3.4.1 Principe physique du recuit photonique

Les flashes lumineux sont obtenus à partir d'une décharge capacitive créant des pulses électriques (Figure 3.29).

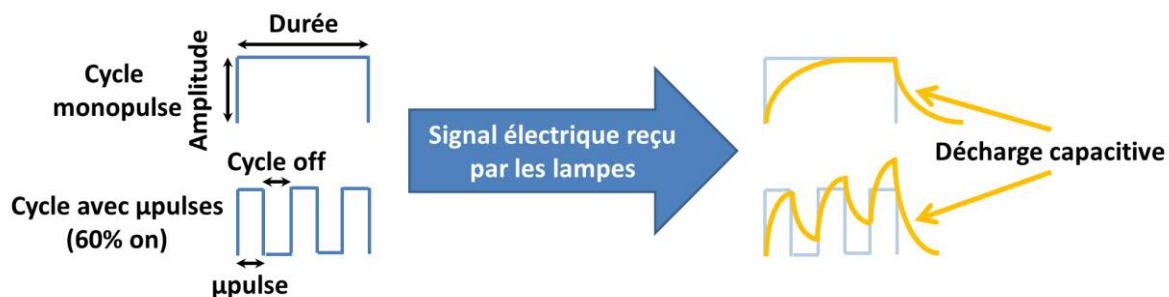


Figure 3.29 Principe de fonctionnement des pulses du recuit photonique

Plusieurs paramètres peuvent être modifiés en fonction des matériaux, des substrats et des puissances et énergies voulant être appliquées : l'amplitude du pulse (en V), la durée du pulse (en μ s-ms) qui peut être formé d'un pulse ou de plusieurs μ pulses, le nombre de μ pulses (pulse de quelques μ s) et le rapport cyclique (quand des μ pulses sont utilisés). A partir de ces valeurs, la puissance et l'intensité fournies peuvent être calculées.

L'amplitude est un paramètre important car elle doit être suffisante pour permettre l'échauffement de la couche mince sans endommager le substrat. **Elle joue principalement sur la puissance fournie.** Le ratio de μ pulse varie de 0,1 à 1. Les durées des pulses peuvent

varier de 30 μs à environ 1 ms. Ce recuit étant basé sur le déséquilibre thermique (la cinétique du procédé est très rapide et ne permet donc pas qu'un équilibre thermique s'installe entre la couche mince et le substrat. De ce fait, les théories classiques de diffusion thermique ne peuvent s'appliquer) entre la couche de NP et le substrat, un pulse trop long peut endommager le substrat en permettant l'installation d'un équilibre thermique et ainsi la diffusion thermique. En effet, **plus la durée d'un pic est importante plus l'énergie fournie est élevée**. En faisant varier ce paramètre il est aussi possible de faire varier le spectre d'émission des lampes xénon. Il est aussi possible d'utiliser des lampes équipées d'un filtre anti-UV. La versatilité de cet outil est donc importante pour son utilisation dans le domaine de l'électronique imprimée où un grand nombre de matériaux et de substrats sont utilisés ; notamment des polymères dégradés par les UV.



Figure 3.30 Photographie de l'équipement PulseForge 3300 utilisé pour les recuits photoniques de NPs Si (gauche) et schéma explicatif du four (West et al. 2012)

La partie principale de l'équipement est composée par la lampe et les miroirs réorientant les flashes lumineux vers les échantillons passant sur un convoyeur (Figure 3.30). Une seconde partie est constituée par l'armoire électrique qui permet de fournir et contrôler la puissance des pulses. Enfin un ordinateur équipé d'un logiciel de simulation du procédé de recuit permet de définir le profil des pulses électriques fournis aux lampes.

3.4.2 Résultats des recuits photonique

Des expériences préalables à partir des encres *Mel1* (riche en NaDBS) et *ICGp* ont pu être réalisées au sein de l'entreprise Novacentrix (Austin, Texas) sur le modèle PulseForge 3300 (Annexe E). Des tensions de 340 à 620 V avec des durées de pulses de 140 à 1400 μs ont été appliquées. Les caractérisations MEB, électriques et μRaman ont ensuite été réalisées au CMP. Concernant l'encre *ICGp*, **la présence d'une couche d'oxyde en surface des NP Si empêche le frittage par cette méthode de recuit**. Pour l'encre *Mel1*, **la formation d'une couche carbonée (comme celle observée par RTA et RTC) est très fortement réduite, voire inexistante**. Cependant, la contamination des couches reste très importante et ces couches ne sont donc pas fonctionnelles.

Une étude sur l'encre *MeI3* a pu être menée au CMP sur le PulseForge 3200. Tous les recuits ont été réalisés dans une chambre sous He. Cinq formes de pulses ont été testées et sont décrites dans la Table 3.5. Chacune a été appliquée 1 fois, 2 fois et 5 fois. Seules les images MEB pour un pulse sont montrées dans la Figure 3.31, les morphologies n'évoluant pas visuellement en fonction du nombre de fois où le procédé a été appliqué.

Table 3.5 Paramètres utilisés pour les différents recuits photoniques. Energie et puissance théoriques équivalentes.

Forme de pulse n°	Amplitude (V)	Durée (µs)	Nombre de µpulses	Rapport cyclique	Energie équivalente théorique (J/cm ²)	Puissance théorique (kW/cm ²)
1	380	500	1	1	4,43	8,9
2	380	600	1	1	5,16	8,6
3	380	690	1	1	5,64	8,2
4	380	1300	3	0,5	6,21	8
5	380	1300	4	0,6	6,72	7,8

Les pulses utilisés dans ces différents procédés sont à la limite de la puissance que les lampes et le générateur (PulseForge 3200) peuvent fournir : amplitude maximale 380 V et durée maximale du pulse 690 µs (à l'amplitude maximale).

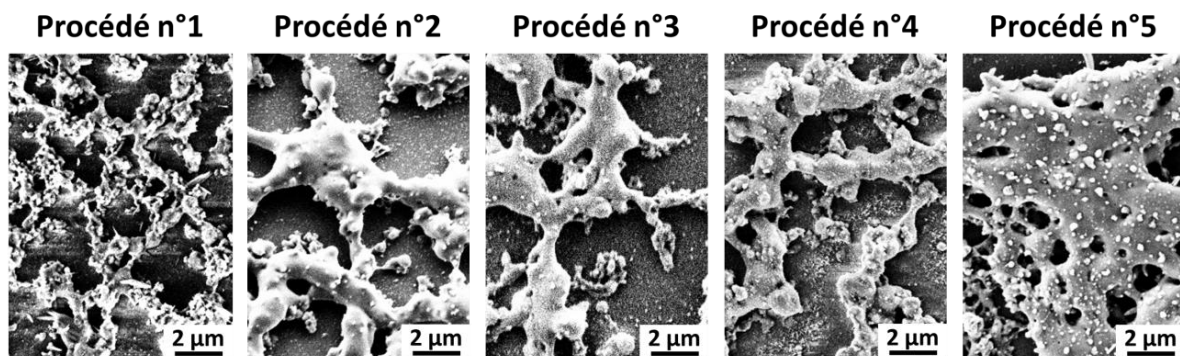


Figure 3.31 Images MEB de couches de NP Si (*MeI3*) imprimées sur quartz et recuit au PulseForge 3200 sous He par les procédés décrits dans la Table 3.3.

Les images MEB montrent divers degrés de frittage des couches. Les couches sont très poreuses et les NP Si frittées forment des îlots sur le quartz. Cet aspect a pu être observé auparavant avec d'autres types de recuit mais jamais à ce degré. La forte puissance sur un temps très court des pulses provoque un arrachement d'un volume important de NP Si. Ce

point devra être réglé dans le futur car les couches obtenues ne peuvent être utilisées, bien que montrant un degré de frittage important. La conductivité électrique de ces couches se trouve être nulle suite au faible remplissage et au manque de continuité et d'homogénéité des couches. De plus, il est impossible de déposer une électrode sur cette couche.

Des analyses μ Raman ont cependant été menées sur ces échantillons (Table 3.6). Elles démontrent des changements morphologiques importants : déplacement du pic et augmentation de la conductivité thermique. (Drahi et al. 2013a)

Table 3.6 Evolution des paramètres $d\omega/dP$ et κ pour les procédés de la Table 3.5 appliqués 1, 2 et 5 fois

Forme de pulse n°	1 pulse		2 pulses		5 pulses	
	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\mu\text{W}$)	κ (W/mK)	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\mu\text{W}$)	κ (W/mK)	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\mu\text{W}$)	κ (W/mK)
1	-0,073	0,26	-0,006	2,96	-0,012	1,58
2	-0,029	0,65	-0,032	0,60	-0,006	3,06
3	-0,025	0,77	-0,023	0,82	-0,006	3,39
4	-0,031	0,62	-0,026	0,73	-0,005	3,55
5	-0,042	0,45	-0,020	0,96	-0,004	4,39

Les faibles conductivités thermiques (Table 3.6) s'expliquent par **le manque de continuité et d'homogénéité des couches** recuites en comparaison de celles obtenues par RTA et μW . **Aucun déplacement $\Delta\omega$ positif**, signe de contraintes de compression provoquées par l'oxydation, n'est observé. Une **forte augmentation de la conductivité thermique est obtenue quand le procédé est répété une seconde fois pour les formes de pulse n°1 et 5**. Pour tous les procédés (sauf le n°1), elle est encore augmentée quand elle est répétée 5 fois. Pour le procédé n°1, les mesures μ Raman indiquent une amorphisation (décalage du pic vers les fréquences plus faibles et élargissement du pic). Cet effet n'est pas expliqué.

Le recuit photonique apparaît donc avoir un très fort potentiel pour l'obtention de couches minces imprimées de silicium avec des propriétés fonctionnelles. Il permet notamment d'utiliser des substrats bas-coûts ne supportant pas les recuits à haute température. Les faibles temps de recuit mis en jeu ont une importance toute particulière car ils permettent de limiter très fortement la création d'oxyde et la diffusion des espèces comme le sodium qui pose des problèmes au niveau des interfaces comme il sera vu dans le chapitre suivant. Cependant, un effort doit être fait sur l'adhésion des couches pour permettre l'utilisation de ce type de recuit pour la fabrication de couches continues et homogènes.

3.5 Synthèse des résultats

Les performances des dispositifs fabriqués par une méthode de recuit sont des paramètres essentiels pour le choix du procédé. Ils ne sont cependant pas suffisants. En effet, il faut prendre en compte le bilan thermique global du dispositif. C'est pourquoi les recuits sélectifs, courts ou encore permettant des températures de recuit plus basses sont de plus en plus recherchés. Dans une idée d'industrialisation d'un procédé de fabrication il faut prendre en compte le bilan thermique. Pour ce faire, il convient de diminuer les temps de cycle et d'utiliser des méthodes moins consommatrices en énergie. La Figure 3.2 situe différentes méthodes de recuit en fonction des temps de cycle et des puissances incidentes. Les énergies et puissances surfaciques indiquées ne prennent pas en compte les pertes pour le chauffage de l'enceinte de recuit. Pour les recuits RTA, RTC et μ W en chauffage indirect ou hybride une grande partie de l'énergie et de la puissance indiquées dans la Figure 3.2 sont utilisées à cet effet. Le recuit laser a été étudié à plusieurs reprises (Bet and Kar 2006; Lechner et al. 2007). Les fortes puissances développées permettent une fusion partielle des NP Si et donc une recristallisation lors du refroidissement. Il n'a pas été détaillé ici. De la même manière que pour ce dernier, **les recuits photonique et laser montrent une bien meilleure efficacité énergétique car l'environnement n'a pas besoin d'être chauffé.**

- RTA et RTC :

Ces deux méthodes montrent peu de différences dans les mécanismes de chauffage vu la faible conductivité thermique du substrat (peu de chauffage par conduction via le suscepteur en silicium). La seule différence vient de l'absorption de photons visibles ou UV provoquant ainsi la création de porteurs thermiques. Il est cependant très compliqué d'évaluer cet apport et de savoir s'il a un rôle important dans ce cas. Les performances et les changements microstructuraux des couches recuites par ces deux méthodes évoluent de la même manière. Il semble donc que l'impact du rayonnement visible des lampes du four RTA n'a que très peu d'impact sur le frittage.

A partir de 800 °C, la formation d'un oxyde a été mise en évidence. L'origine des atomes d'oxygène permettant sa croissance a été attribuée aux éléments composant l'encre. Suite à la croissance de cet oxyde, les contraintes de compression augmentent dans la couche jusqu'à provoquer sa fissuration.

Des conductivités thermiques entre 1 et 100 W/mK ont été obtenues. Le RTA semble conduire à des conductivités thermiques légèrement supérieures. Cela peut-être dû à un meilleur frittage (effet photo-induit) ou à une diminution du confinement des phonons grâce à de plus gros grains (vitesse de recuit plus élevée).

- Recuit μW :

Dans cette étude, les propriétés et changements morphologiques des couches obtenues par RTA ou μW sont quasiment équivalentes. Les couches recuites par procédé μW montrent un plus faible degré d'oxydation et une meilleure conductivité thermique. Les résistivités électriques sont assez proches de celles obtenues par RTA. Cependant, un recuit à 850 °C, donnant la meilleure conductivité par RTA, n'a pas été appliqué. Une meilleure conductivité est attendue pour cette température par référence à celles obtenues.

Il serait cependant très intéressant d'améliorer le couplage en utilisant des nanoparticules dopées et d'utiliser une cavité multimodes plus petite ou encore une cavité monomode qui permettrait de contrôler la position des champs magnétique et électrique. Enfin, l'usage d'un générateur de μW à une fréquence plus élevée permet de diminuer la profondeur de pénétration et d'augmenter la puissance absorbée. Pour des échantillons en couche mince ce type de générateur serait bien plus performant. Le CMP est d'ailleurs équipé d'un four μW d'environ 300x300x300 mm² à fréquence variable avec une fréquence centrale de 6,425 GHz, une largeur de bande de 1,15 GHz et une vitesse de balayage en fréquence de 0,1 s. Ce dernier est particulièrement adapté au recuit de couches minces imprimées par jet d'encre. Un four de ce type permettant le travail sous atmosphère contrôlée serait idéal pour ce matériau.

Quelques remarques et expériences complémentaires non décrites ici ont été compilées dans l'Annexe F.

- Recuit photonique :

Le recuit photonique montre un très fort potentiel pour le recuit des NP Si grâce à la rapidité du recuit qui empêche l'oxydation des couches. Cependant, les pulses de forte énergie et puissance semblent détacher partiellement du substrat le matériau imprimé. Un travail doit être fait sur l'adhésion des couches pour résoudre ce problème.

Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre diverses méthodes de recuit compatibles avec les couches minces imprimées sur de grandes surfaces ont été étudiées avec l'objectif de tirer parti des propriétés spécifiques des nanoparticules de Si pour la réduction des temps et températures de ces procédés.

Pour cela les recuits thermiques classique (RTC) et rapide (RTA) ont été choisis comme références grâce à leur facilité de mise en place. Des mesures couplées de DSC/TGA ont montré une fusion d'une population de NP Si à une température autour de 800 °C ($\ll T_m$ du Si massif). Il en résulte un changement important de la microstructure pour des recuits autour de cette température. Des couches denses (Figure 3.32) peuvent même être obtenues. Cette température est d'ailleurs compatible avec l'utilisation de verres spéciaux (verre Corning borosilicate).

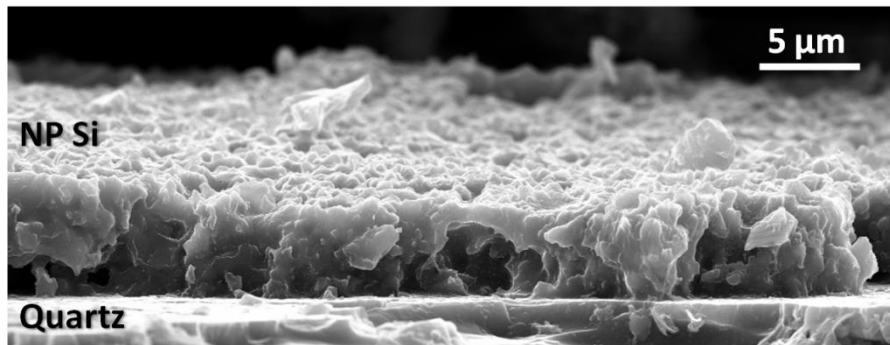


Figure 3.32 Image MEB en coupe d'une couche de NP Si sur quartz recuite à 800 °C 1h – 50 °C/min sous N₂.

Des contraintes de tension ont été observées pour des recuits à des températures inférieures à 800 °C. Elles sont dues à la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et la couche lors du refroidissement. Pour des températures supérieures à 800 °C, l'apparition de contraintes de compression est attribuée à l'oxydation de surface des couches.

Les recuits microondes et photonique ont été étudiés afin de diminuer les températures et temps de procédé de fabrication. Les deux montrent un très fort potentiel. Des évolutions de microstructure et propriétés électriques équivalentes au RTA ont été obtenues dans le cas du recuit μ W. A son avantage, cette méthode montre de plus faibles contraintes à haute température. Elles sont attribuées à une oxydation plus faible et à de plus gros grains de Si. Le potentiel de ce type de recuit pour ces applications est très fort compte tenu du manque de pureté de l'atmosphère et la taille de la cavité non adaptée aux échantillons en couche mince. Cette méthode est une voie à étudier plus en profondeur en utilisant des encres de NP Si dopées qui grâce à la sélectivité du recuit pourront permettre un meilleur couplage et un degré de frittage plus important.

Le recuit photonique lui aussi montre un très fort potentiel, notamment dans l'approche visant à l'utilisation de substrats flexible et à faible tenue thermique grâce à sa sélectivité et sa cinétique rapide. Les résultats encourageant méritent d'être approfondis notamment pour l'obtention de couches plus homogènes, continues et adhérentes.

Une méthodologie complète de suivi du frittage des nanoparticules de silicium a été développée en s'appuyant sur les propriétés vibratoires spécifiques de ces dernières et leur mesure par la microspectrométrie Raman. Dans le chapitre suivant l'implémentation de ces couches dans une cellule solaire seront décrites ainsi que l'élaboration de technologies de fabrication innovantes. Les propriétés de ces couches de Si en tant que matériau absorbant seront présentées et les interfaces élaborées par impression de NP Si sur des électrodes, faites de différents matériaux, seront inspectées individuellement avant de caractériser les dispositifs fabriqués.

Résultats clefs :

- *Seuil de coalescence à environ 1100 °C si présence d'oxyde autour des nanoparticules,*
- *Développement d'une méthode originale et complète de suivi de la coalescence des nanoparticules de Si,*
- *Le recuit microondes s'avère utile pour diminuer les températures de frittage lorsque les nanoparticules sont oxydées cependant aucun avantage net (hormis le coût) n'est vu lors de l'utilisation de nanoparticules désoxydées,*
- *Le recuit photonique semble très prometteur grâce à sa cinétique très rapide qui rend ce recuit sélectif et permet l'utilisation de substrats à faible tenue thermique et d'éviter l'oxydation et la contamination des couches.*

4 Couches fonctionnelles et dispositifs photovoltaïques

Points clefs de ce chapitre :

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

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

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

Une architecture classique de cellule solaire en couche mince de silicium (a-Si:H ou $\mu\text{-Si:H}$) est représentée schématiquement dans la Figure 4.1 a). Le diagramme de bandes d'une cellule en a-Si:H, simulée dans la section 4.1, avec une électrode métallique en Mo et une couche de transition de MoSi_2 est représentée sur la Figure 4.1 b). L'électrode transparente conductrice (TCO), ici du ZnO:Al, doit être la plus transparente possible dans le domaine énergétique du spectre solaire, être conductrice pour permettre l'évacuation des porteurs et

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

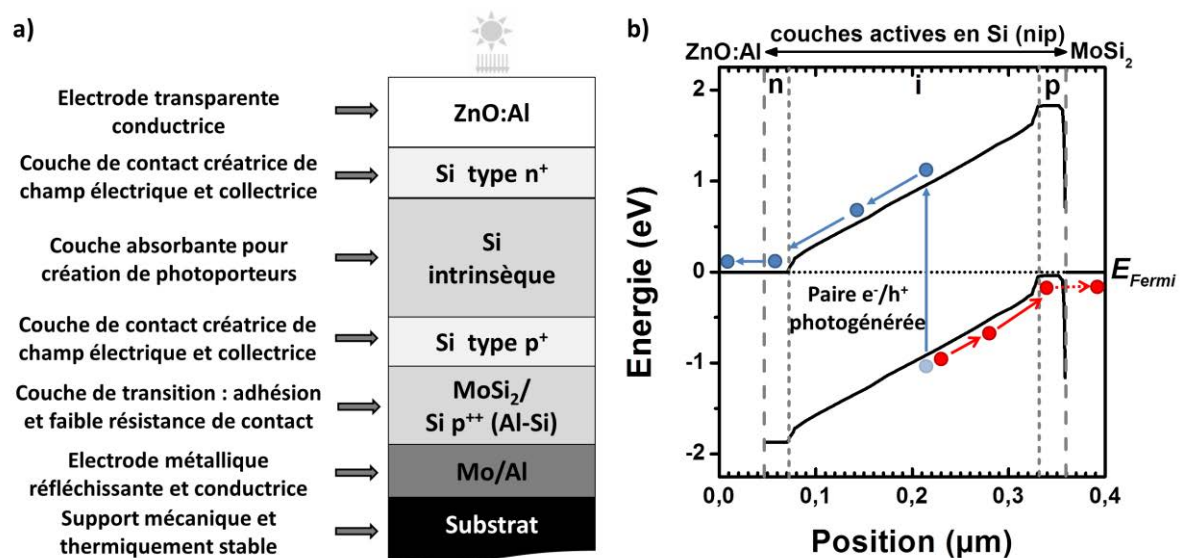


Figure 4.1 Structure (pas à l'échelle) d'une cellule solaire PIN « substrate » et son diagramme de bandes

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

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

4.1 Simulations physiques : compréhension et optimisation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.1.2 Résultats et conclusions principales

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

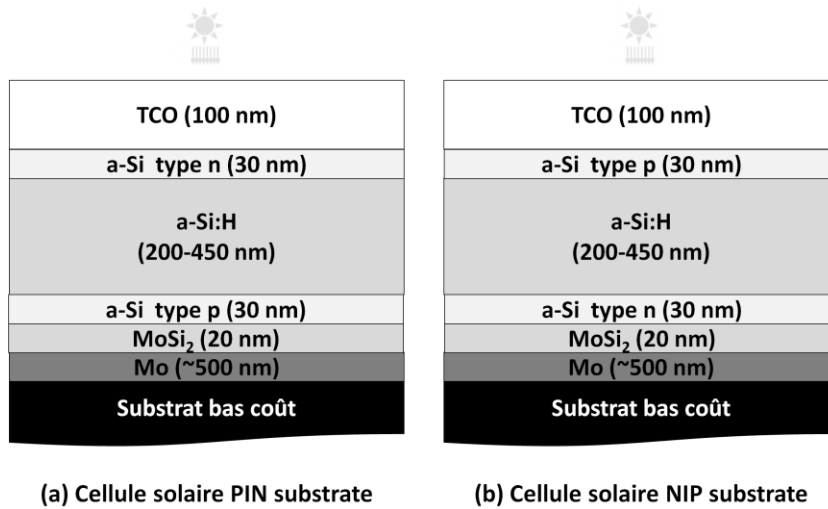


Figure 4.2 Structures de cellule solaire (a) PIN « substrate » et (b) NIP « substrate » considérant la formation d'une couche intermédiaire de disiliciure de molybdène de 20 nm (électrode réfléchissante face arrière)

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

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

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

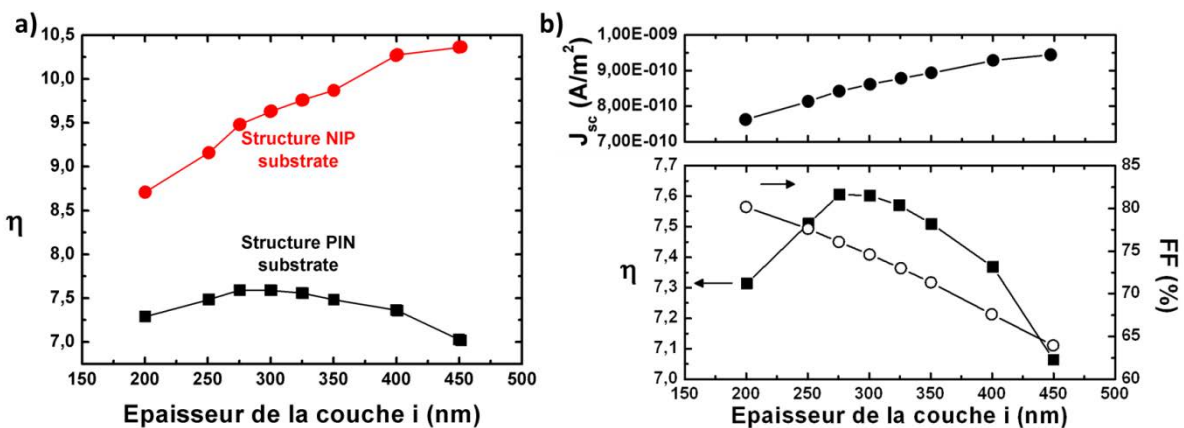


Figure 4.3 a) Comparaison des rendements en fonction de l'épaisseur de la couche i pour des structures substrate PIN et NIP. b) Variation des rendements, facteur de forme et densité de courant de court-circuit pour une cellule solaire « substrate » PIN en fonction de l'épaisseur de la couche i .

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

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

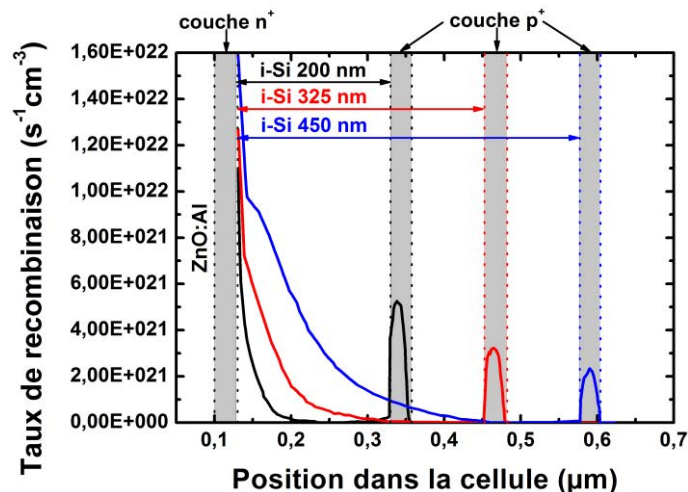


Figure 4.4 Simulations du taux de recombinaison (droite) dans une cellule en a-Si:H en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque (200, 325 et 450 nm).

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

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

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

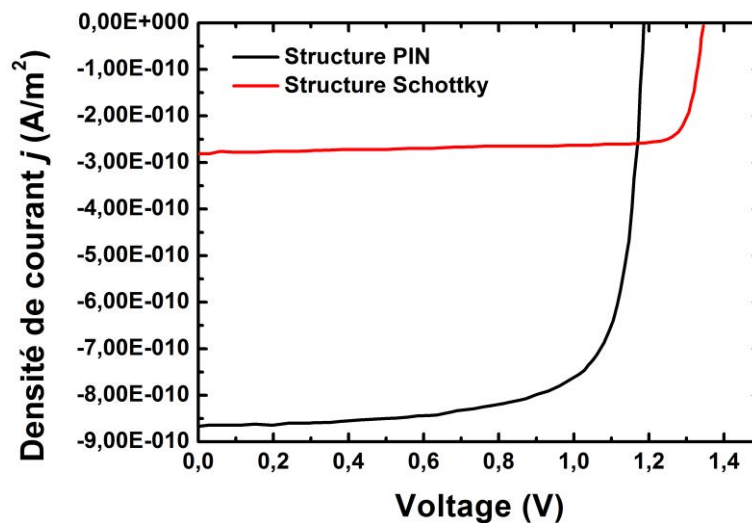


Figure 4.5 Simulation de courbes I(V) sous éclaircissement de cellules PIN et Schottky pour une épaisseur de couche absorbante de 300 nm.

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

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

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

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

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

4.2 Couches individuelles et interfaces Si/métal

Après avoir défini l'architecture des cellules à réaliser pour obtenir les meilleurs rendements compte-tenu des possibilités technologiques, il convient de réaliser et caractériser les couches unitaires et les interfaces. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'application d'une étape de recuit est essentielle pour passer d'une juxtaposition d'éléments discrets, les nanoparticules, à un matériau cohérent permettant le transport des porteurs de charge. Dans ce qui suit, nous caractériserons donc les propriétés optiques des couches absorbantes (MeI_3) recuites par RTA. Il est aussi nécessaire d'appliquer une étape de recuit après impression des nanoparticules de silicium sur les électrodes métalliques afin d'optimiser l'interface métal/semiconducteur. Par la suite, nous étudierons l'évolution des interfaces électrodes/NP Si imprimées avec le recuit.

4.2.1 Couche absorbante

Dans le chapitre précédent, l'évolution de la microstructure avec le recuit a été étudiée. Les propriétés électriques des couches ont été mesurées afin d'évaluer le degré de frittage des nanoparticules. Il est nécessaire d'ajouter des mesures optiques à ces mesures électriques afin d'évaluer le potentiel de cette couche de silicium imprimée et recuite comme absorbeur pour une cellule solaire. L'absorbeur devant être préférentiellement intrinsèque, nous avons imprimé l'encre non dopée MeI_3 sur des substrats en quartz selon le procédé décrit dans le chapitre 2.

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

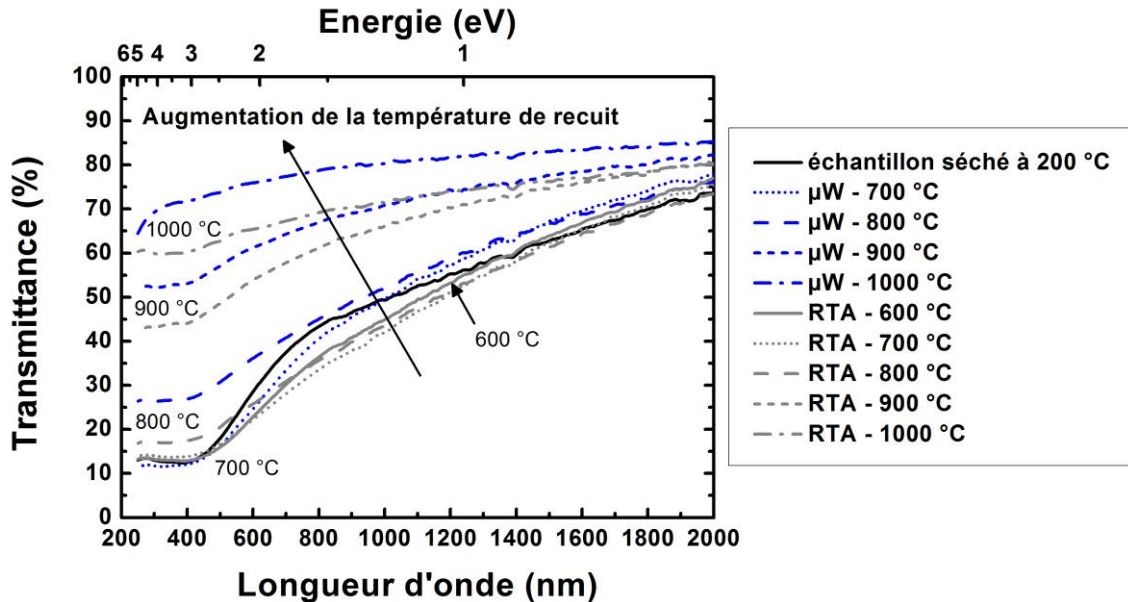


Figure 4.6 Courbes de transmittance pour des recuits RTA et μW sous N_2 avec palier de 5 min à différentes températures. La courbe de transmittance d'un échantillon séché a été ajoutée pour faciliter la comparaison.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

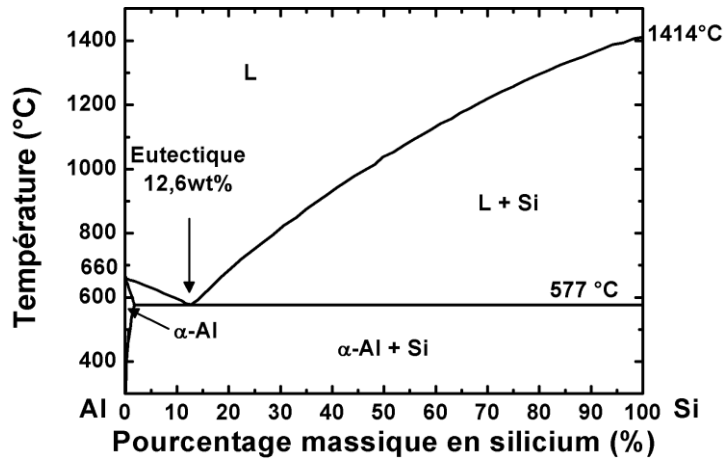


Figure 4.7 Diagramme binaire Al-Si

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

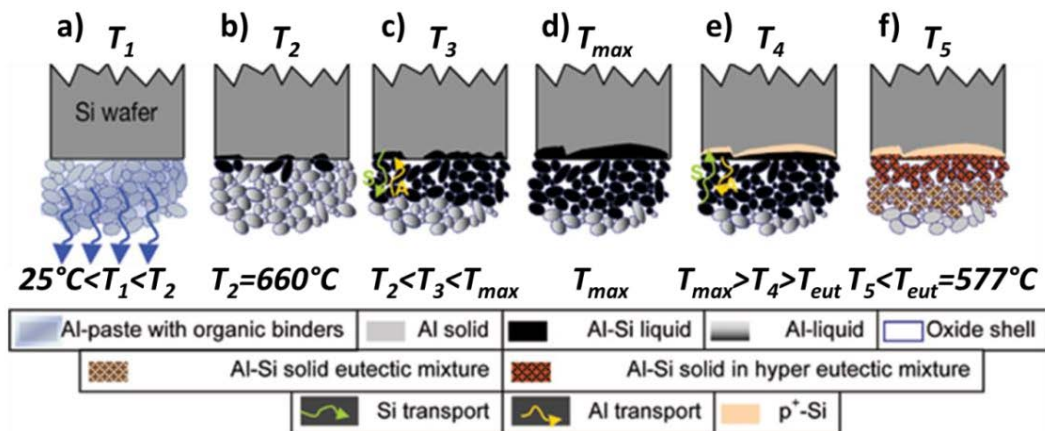


Figure 4.8 Modèle courant de la formation du BSF à base d'aluminium (Preu et al. 2010)

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

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

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

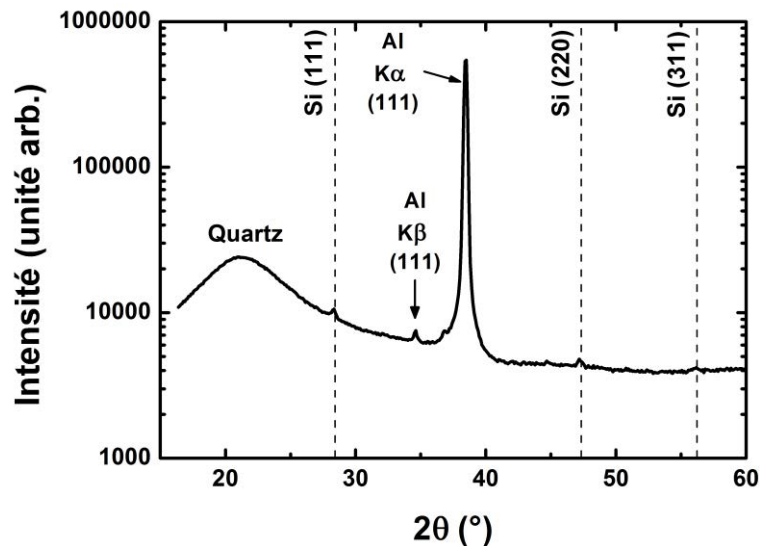


Figure 4.9 Spectre DRX des couches de NP Si (*MeI3*) imprimées sur électrode d'Al (UGent)

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

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

Variation des intensités diffractées en fonction de la température

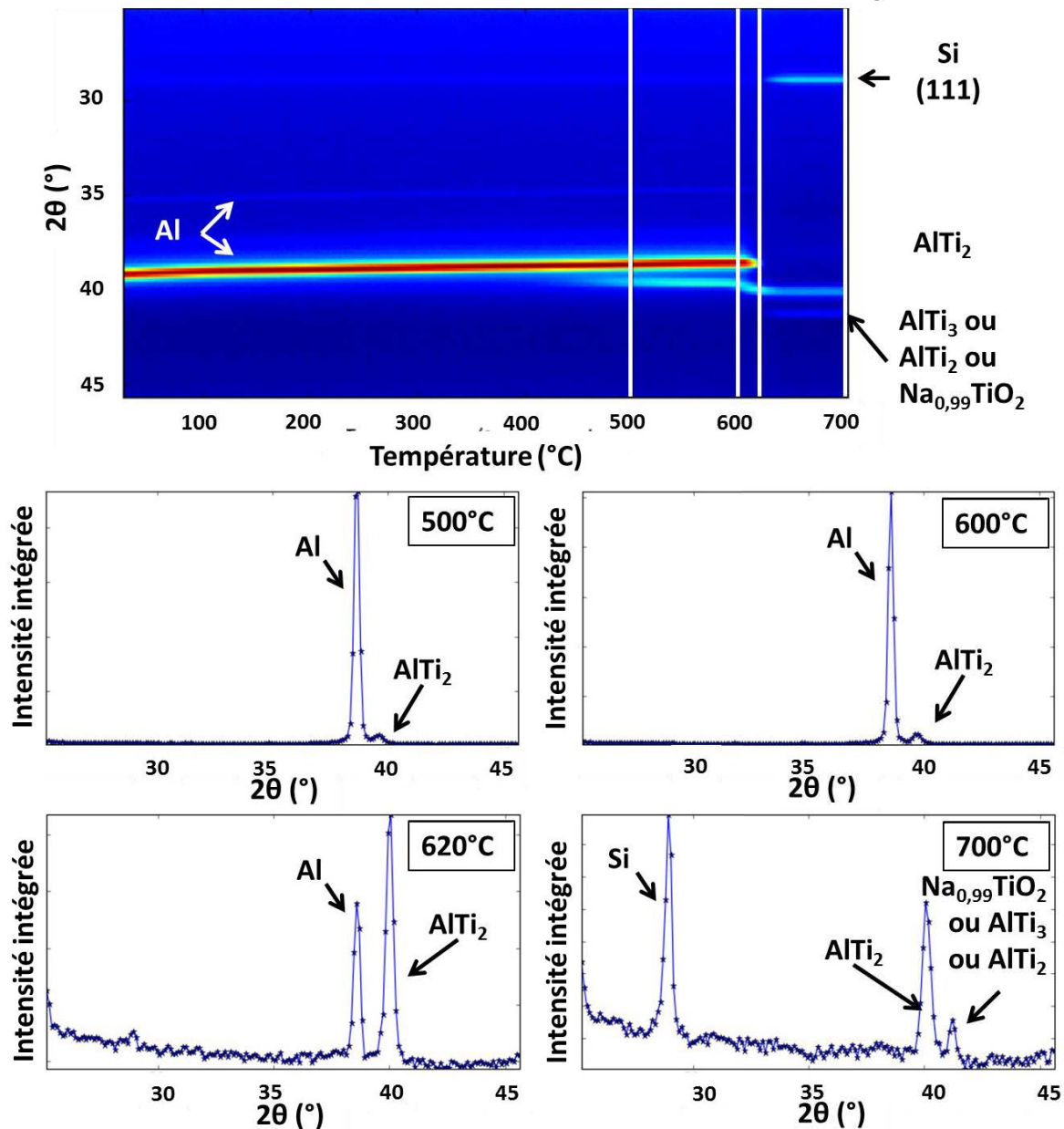


Figure 4.10 Variation des intensités DRX en fonction de la température (T_{amb} -700 °C – 5 °C/min) et spectres à 4 températures : 500, 600, 620 et 700 °C (expérience réalisée à UGent)

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

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

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

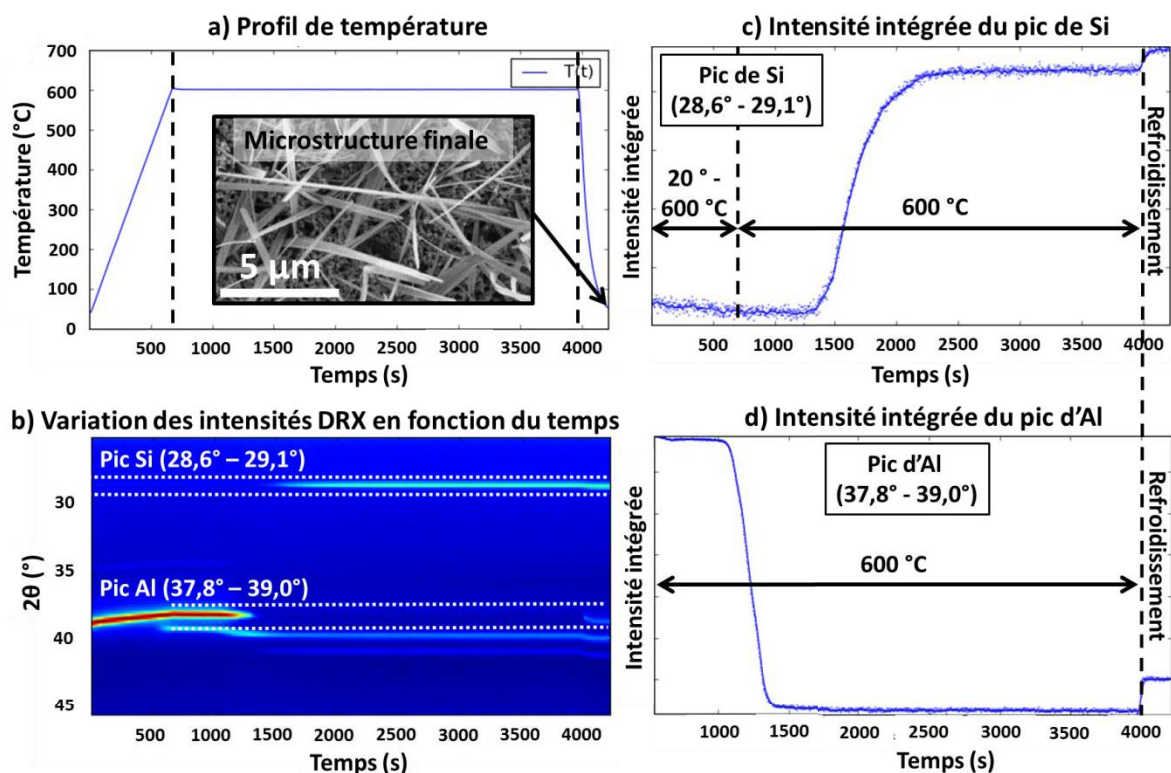


Figure 4.11 a) Profil de température (rampe $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ – palier 1h) et image MEB de la couche finale, b) variation des intensités DRX en fonction de la température et intensités intégrées des pics c) de Si ($2\theta=28,6-29,1^{\circ}$) et d) d'Al ($2\theta=37,8-39^{\circ}$) (expérience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

Une comparaison des spectres avant et après analyse DRX in situ ($1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ – $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h) montre l'évolution globale de la cristallinité du matériau (Figure 4.12). Il y a création de composés AlTi_2 et possiblement de $\text{Na}_{0,99}\text{TiO}_2$. L'intensité des pics d'Al diminue fortement

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

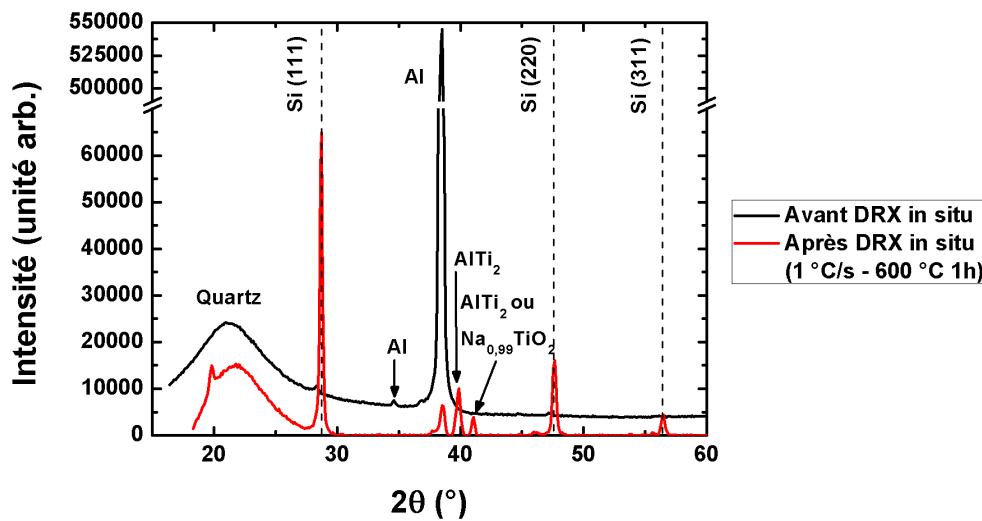


Figure 4.12 Comparaison des spectres DRX avant et après analyse in situ (1 °C/s – 600 °C 1 h)

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

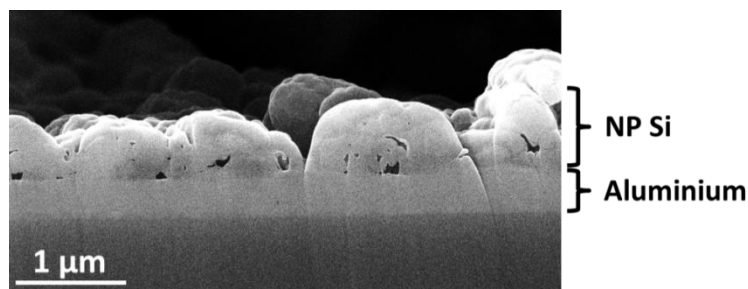


Figure 4.13 Image MEB d'une couche d'une couche imprimée de NP Si (MeI_3) RTA à 600 °C - 5 min

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

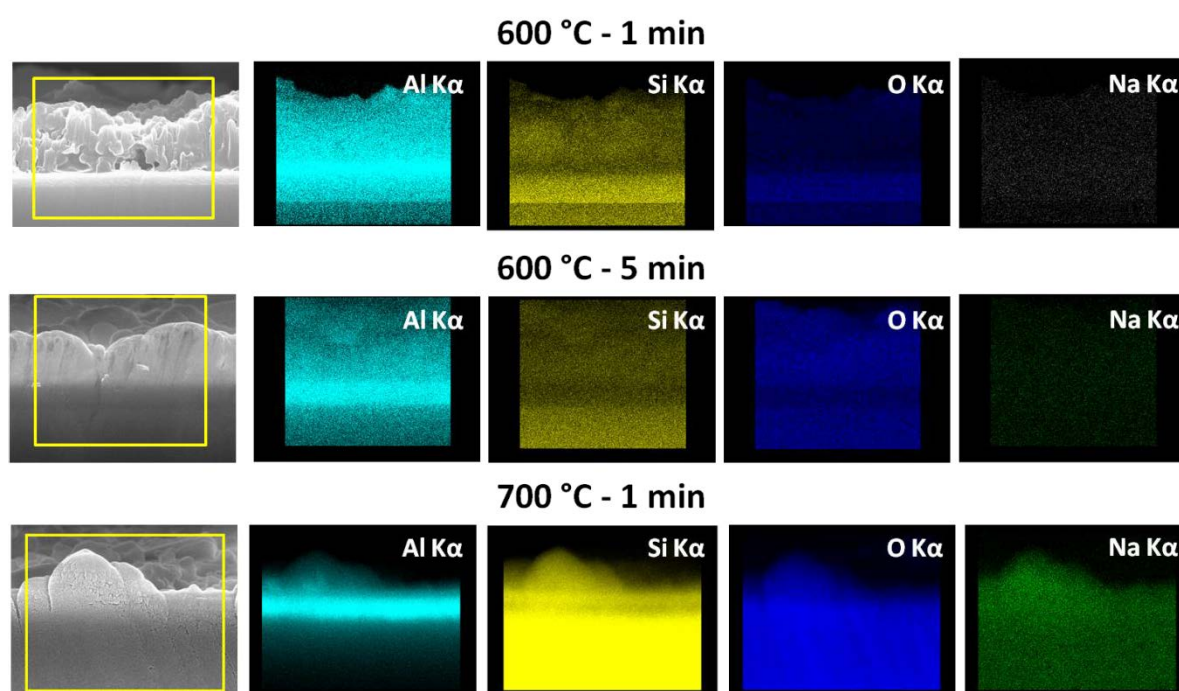


Figure 4.14 Cartographie EDX de coupes d'interfaces Al/NP Si (*MeI3*) avec identification des éléments Al, Si, O et Na pour différents profils thermiques.

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

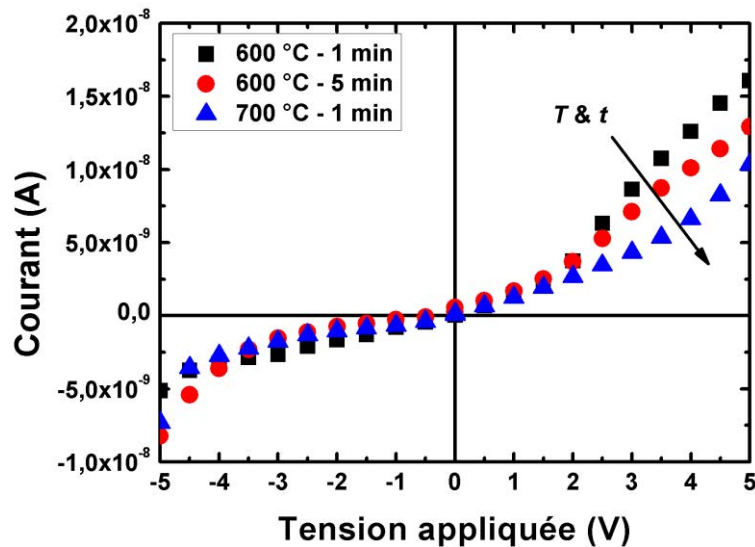


Figure 4.15 Courbes $I(V)$ de couches de Si imprimé (MeI_3) sur électrode en Al à différents temps et températures

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

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

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

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

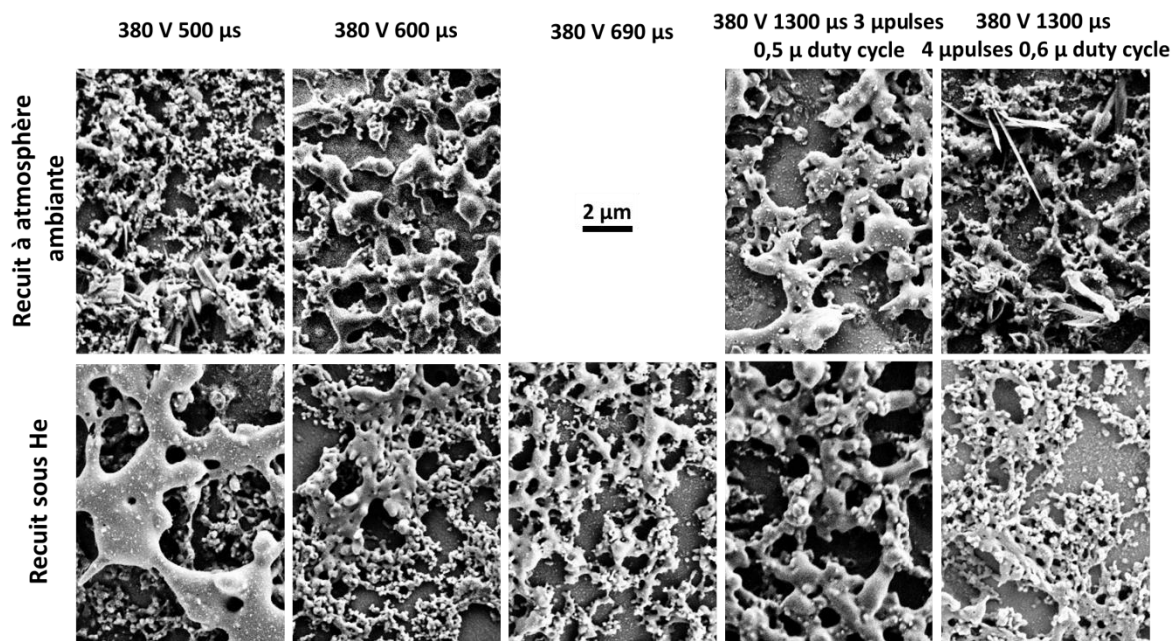


Figure 4.16 Echantillons de NP Si (*MeI3*) imprimées sur Al et recuits au Pulseforge 3200 à atmosphère ambiante et sous He

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

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

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

4.2.2.2 Etude de la formation du siliciure de molybdène

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

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

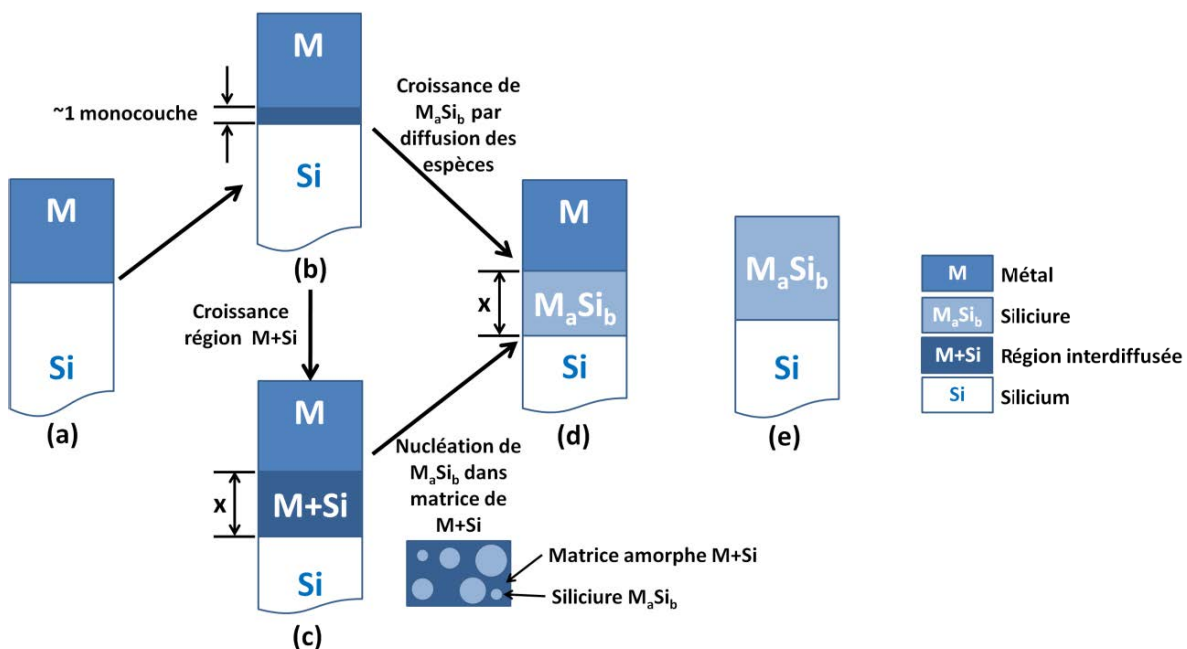


Figure 4.17 Réaction de formation idéale d'un siliciure

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

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

Siliciure	$TiSi_2$	$CoSi_2$	$NiSi$	$MoSi_2$
Température de formation (°C)	700-900	650-900	350-750	525
Température de fusion (°C)	1500	1330	900	2020
Unité de Si consommé par unité de métal	2,22	3,61	1,83	2,57
Unité de siliciure formé par unité de métal	2,44	3,49	2,01	2,60
Espèce diffusante majoritaire	Si	Co	Ni	Si
Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	80	15	10-20	12-20
Travail de sortie (eV)	4,24	4,76	4,92	4,64

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

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

Le diagramme de phases du système Mo-Si montre la présence de trois composés : Mo_3Si (cubique $A15$), Mo_5Si_3 (tétragonal D8m) et $MoSi_2$ (tétragonal C_{1ub} t- $MoSi_2$ et hexagonal C_{40} h- $MoSi_2$) (Figure 4.18) (ASM 1973; Doland 1988).

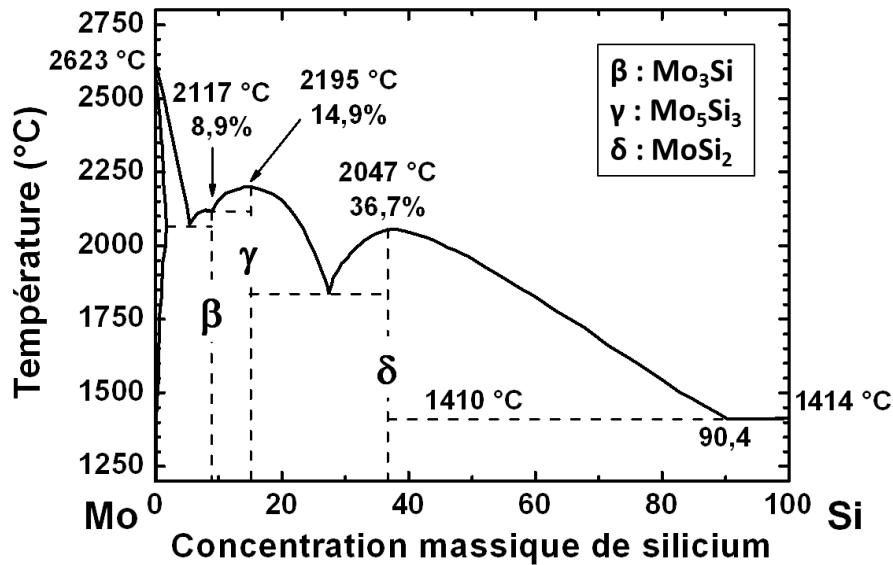


Figure 4.18 Diagramme de phase binaire du système Mo-Si

Le MoSi_2 est connu sous deux formes cristallines : une forme tétragonale $t\text{-MoSi}_2$ ($a=b=3,203 \text{ \AA}$, $c=7,855 \text{ \AA}$ et $z=0,333$) et une forme hexagonale $h\text{-MoSi}_2$ ($a=4,613 \text{ \AA}$ et $c=6,424 \text{ \AA}$). Des études sur ce matériau ont montré qu'avec l'augmentation de la température et/ou du temps la phase $h\text{-MoSi}_2$ tend à se cristalliser en $t\text{-MoSi}_2$. Le $h\text{-MoSi}_2$ semble donc être une phase intermédiaire avant la création de $t\text{-MoSi}_2$. (Doland 1988; Loopstra 1992)

Il est cependant peu utilisé en microélectronique à cause des fortes contraintes (jusqu'à 2 GPa pour des couches de 200-300 nm) dans les couches de siliciure provoquées par la différence de paramètre de maille entre le Si et le MoSi_2 (tétragonal et/ou hexagonal). Des contraintes encore plus grandes sont attendues pour des couches plus épaisses. Elles pourraient provoquer l'apparition de fissures et l'écaillage des couches. (Loopstra 1992)

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

i. Motivation et objectifs

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

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

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

Peu d'études ayant été réalisées par Raman sur le siliciure de molybdène, l'identification de toutes les phases est malheureusement très difficile. Seul le MoSi_2 est documenté (Doland 1988; Gesheva et al. 2000). Le spectre Raman (laser 488 nm) d'une référence en MoSi_2 est montré Figure 4.19 et ses pics représentatifs sont identifiés. Les analyses μRaman ont donc été utilisées de manière comparative afin de vérifier si un composé avait été créé.

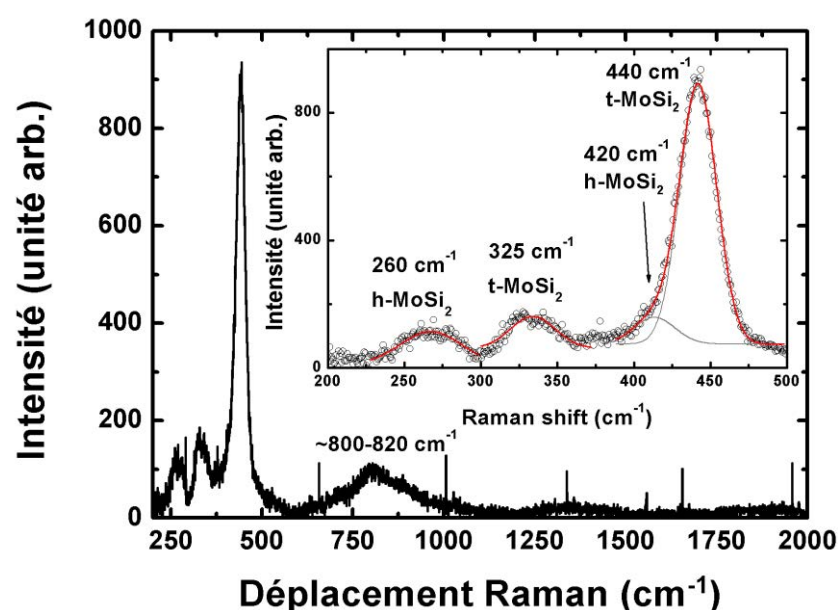


Figure 4.19 Spectre Raman (laser 488 nm) d'une référence en MoSi_2

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

Des nanoparticules de silicium (AEI) ont été gravées au HF et dispersées dans l'éthanol par rinçages et centrifugations successifs. Elles ont ensuite été déposées par « spin coating » sur un morceau de plaquette de Si oxydée (200 nm) recouverte de Mo (500 nm). Elles ont finalement été recuites à 550 °C (dépassement à 600 °C quelques secondes) sous N_2 au RTA 30 min (50 °C/s) (images MEB Figure 4.20). Le même recuit a été appliqué à des nanoparticules de Si non gravées au HF et donc oxydées ; pour référence.

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

Les expériences avec des nanoparticules oxydées ne montrent pas de croissance de cristaux. Des résultats dans la littérature semblent indiquer que l'oxyde natif autour de nanofils de silicium n'est pas une barrière de diffusion efficace (Lu and Tu 2007). **Il a été conclu qu'un oxyde plus épais (SiO_2 ou MoO_3) bloque la création du siliciure ou en tout cas la limite très fortement.**

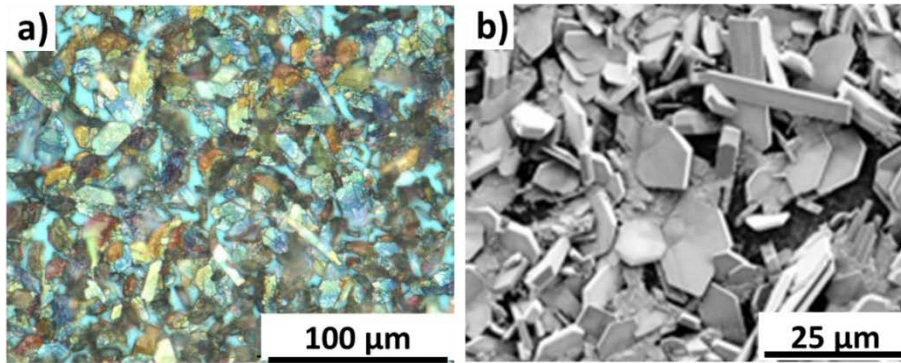


Figure 4.20 Images au microscope optique a) et au MEB b) de siliciure de Mo pour des NP de Si (AEI) gravées au HF.

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

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

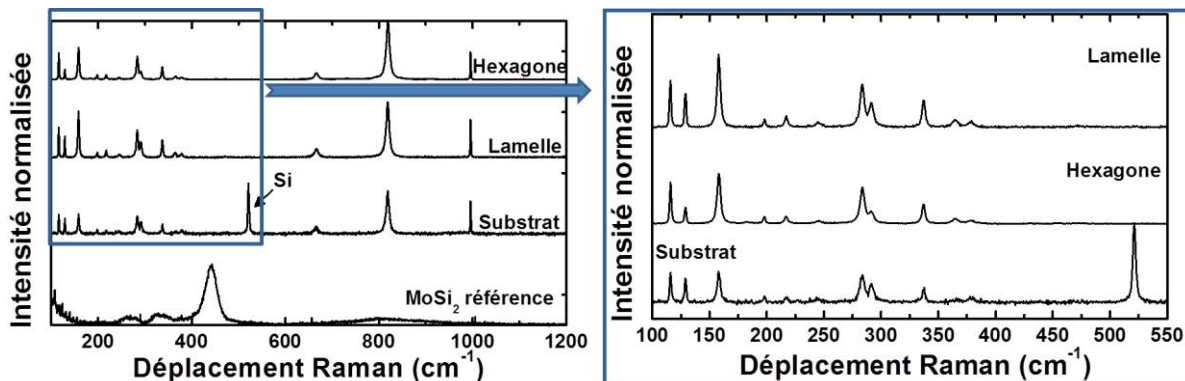


Figure 4.21 Spectres Raman de NP Si désoxydées au HF sur Mo (500 nm) recuites au RTA sous N_2 à 550 °C - 30 min (50 °C/s). L'encadré est un agrandissement dans la région 100-550 cm^{-1} du spectre précédent.

Des analyses DRX sur l'échantillon gravé au HF confirment la présence de MoSi_2 , Mo_5Si_3 , MoO_3 et SiO_2 (Figure 4.22). Les pics Raman observés correspondent donc très probablement à ces phases. Il est étonnant de ne voir apparaître aucun des pics Raman du MoSi_2 de la littérature. Comme exposé auparavant les études sur la formation du siliciure de Mo se font généralement à partir de couches minces denses de Mo sur un mono ou polycristal de silicium. La grande surface de contact ainsi que la présence de contrainte dans les couches a une grande influence sur la croissance des siliciures. Ici les contacts sont ponctuels et la surface totale d'échange très faible. L'orientation cristalline préférentielle du Mo (101) en z peut aussi provoquer l'apparition de certaines orientations cristallines plus favorables pour le siliciure de molybdène.

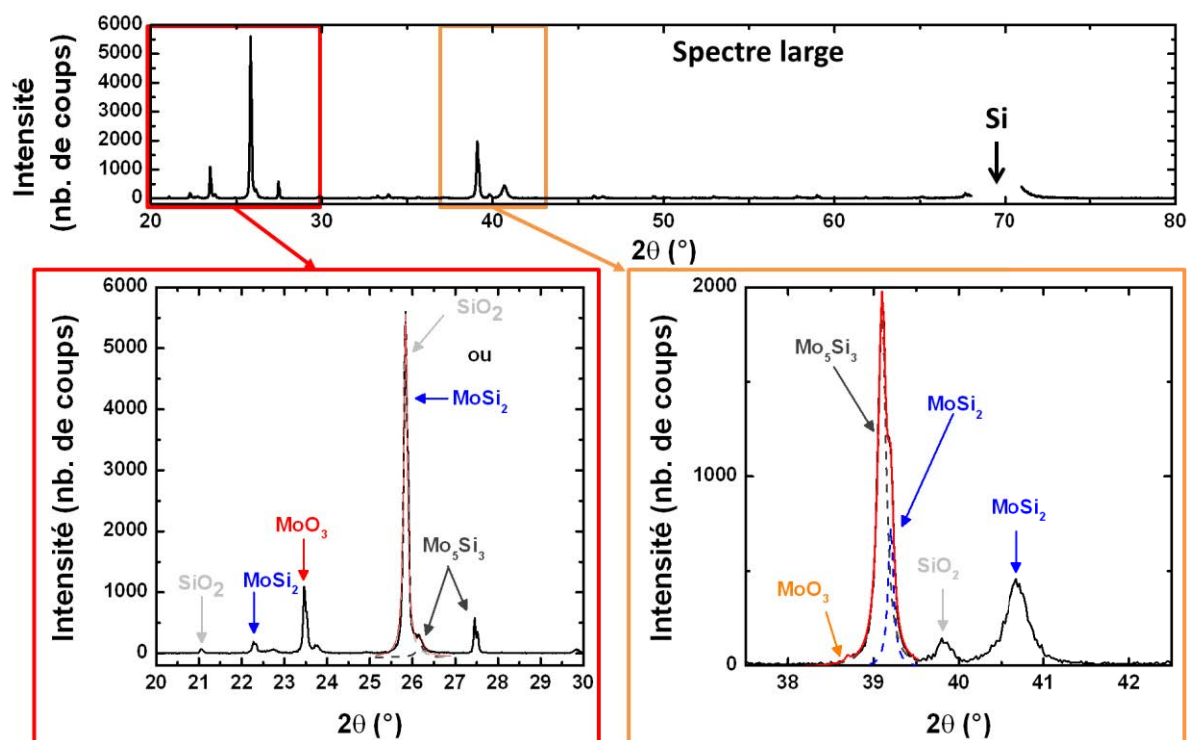


Figure 4.22 a) Spectre large DRX d'une couche de NP de Si sur Mo (500 nm) recuite à 550 °C 30 min sous N_2 au RTA. Le pic de Silicium à 70° a été extrait. b et c) Agrandissements et identification des pics.

La siliciuration a été aussi réalisée par recuit microondes. Des recuits sous N_2 à différentes températures : 500, 525, 550 et 600 °C, sans palier et rampes d'environ 50 °C/min. Des analyses Raman (488 nm) et MEB ont ensuite été réalisées sur les échantillons (Figure 4.23). Ces analyses confirment la création de composés entre 525 et 550 °C. Les pics visibles sur le spectre de l'échantillon recuit à 600 °C sont aussi présents dans la Figure 4.21 à une intensité bien plus faible comparée aux autres pics. Cela semble indiquer que ces pics représentent une étape de nucléation sur les grains initiaux de Mo comme le confirment les images MEB.

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

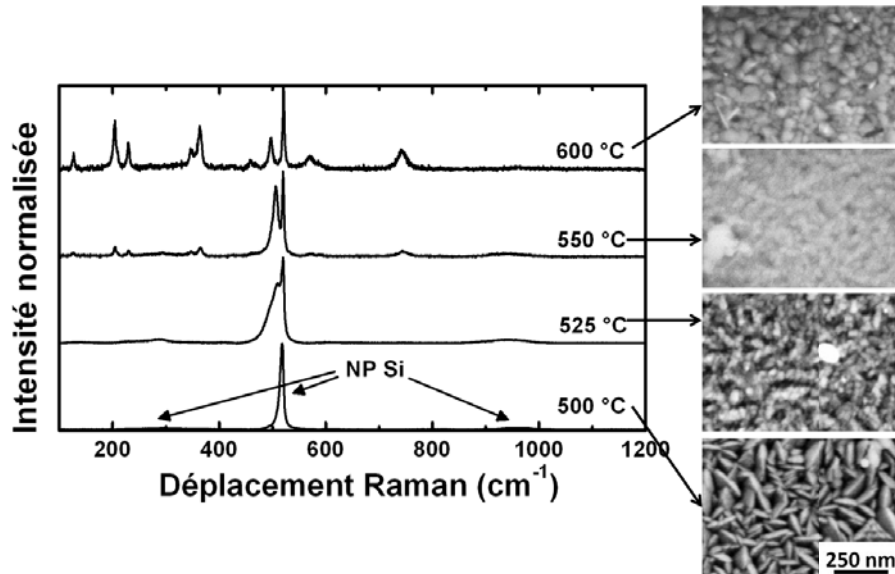


Figure 4.23 Spectres Raman (488 nm) et images MEB correspondantes de couches de NP Si oxydées déposées par « spin-coating » sur une couche mince de Mo (500 nm).

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

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

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

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

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

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

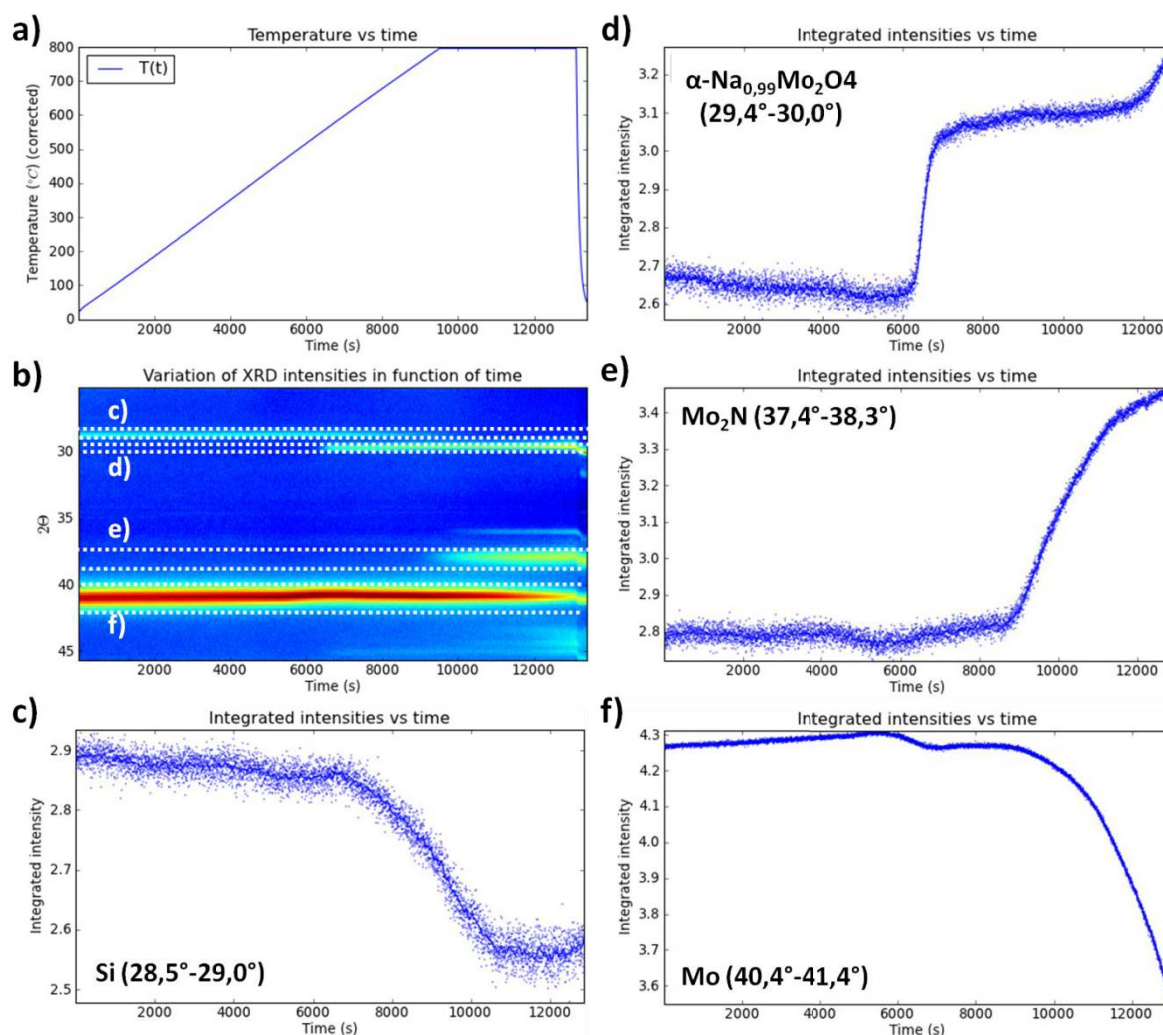


Figure 4.24 NP Si imprimées sur Mo (100 nm) et avec le profil de température montré en a) 800 °C 1h – 5 °C/min. b) Variation des intensités diffractées en fonction du temps. Les pics de c) Si, d) $\alpha\text{-Na}_{0,99}\text{Mo}_2\text{O}_4$, e) Mo_2N et f) Mo sont repérés entre tirets. (Expériences réalisées à UGent)

Un composé $\alpha\text{-Na}_{0,99}\text{Mo}_2\text{O}_4$ (Figure 4.24 b et d) apparaît à environ 500 °C (6000 s) provoquant une première diminution de l'intensité du pic de Mo situé à 40,5° (Figure 4.24 f). A plus haute température, un nitrure de molybdène (Mo_2N) est formé. L'azote n'étant pas présent initialement dans l'échantillon, il doit être inséré lors du séchage à 150 °C au RTA. Il faut donc veiller à éviter ce gaz lors du recuit du Mo afin de ne pas créer de nitrure. Une quantité importante de Mo est consommée pour la création de ces deux composés

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

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

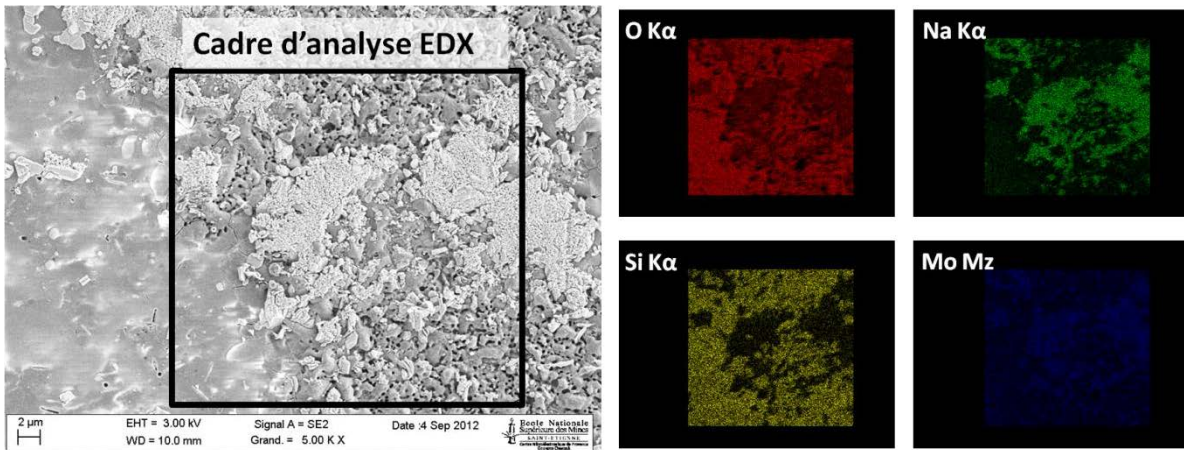


Figure 4.25 Analyse EDX à 3kV de l'échantillon après analyse DRX in situ à 800 °C 1h – 5 °C/min.

Il est important de noter que l'intensité du pic de Si à 28,6 ° diminue autant que celle du pic de $\alpha\text{-Na}_{0,99}\text{Mo}_2\text{O}_4$ augmente. Malgré l'utilisation de gaz inerte (He) durant l'expérience un spectre plus large post-DRX in situ indique que du SiO_2 a été formé (Figure 4.26).

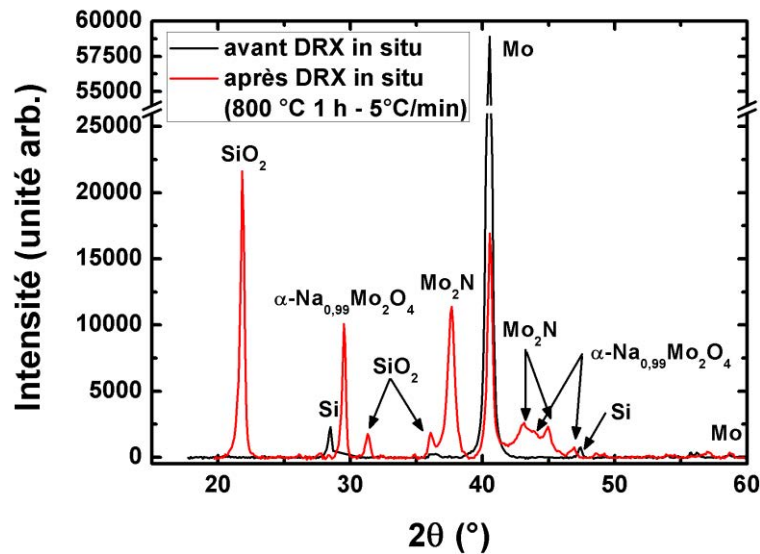


Figure 4.26 Analyse DRX avant et après DRX in situ à 800 °C 1h – 5 °C/min

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

Des analyses EDX d'un échantillon ayant subi une rampe rapide (5 °C/s) et un palier de 90 min à 550 °C montrent que le sodium se situe préférentiellement entre la couche de Mo et les NP Si. Le Na semble donc diffuser à basse température en dehors du Si et former un composé de $\alpha\text{-Na}_{0,99}\text{Mo}_2\text{O}_4$ qui forme une barrière pour la création d'un siliciure de molybdène. A plus haute température, 800 °C - 1h (rampe 50°C/min) sous N_2 , l'analyse MEB/EDX montre que **le sodium et le molybdène ségrégent aux joints de grains de Si** (Figure 4.27). Ce point est particulièrement important et sera discuté dans la conclusion générale. Un siliciure de molybdène continu n'ayant pu être formé, les propriétés électriques des couches n'ont pas été étudiées.

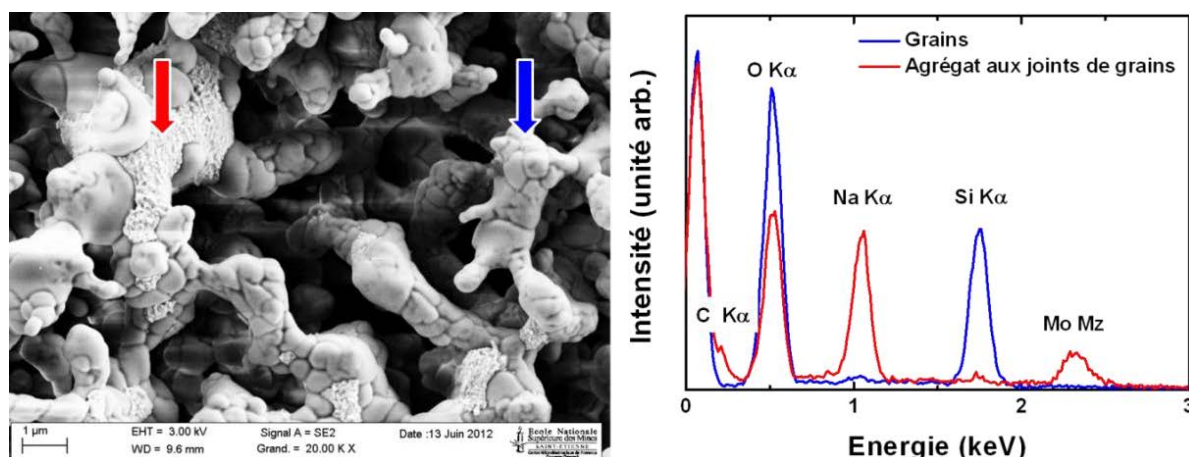


Figure 4.27 Image MEB et analyse EDX (5kV) d'une couche de NP Si déposée sur Mo et recuit à 800 °C - 1h (rampe 50 °C/min)

iv. Résultats préliminaires : formation de siliciure par recuit photonique

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

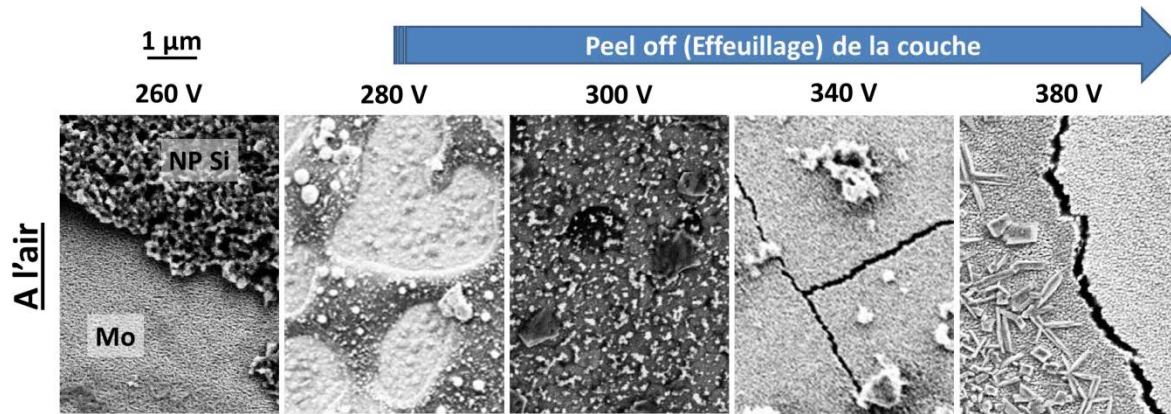


Figure 4.28 Recuit photonique (durée 500 μ s) à l'air d'une couche imprimée de NP Si (MeI_3) sur Mo (500 nm) sur quartz

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

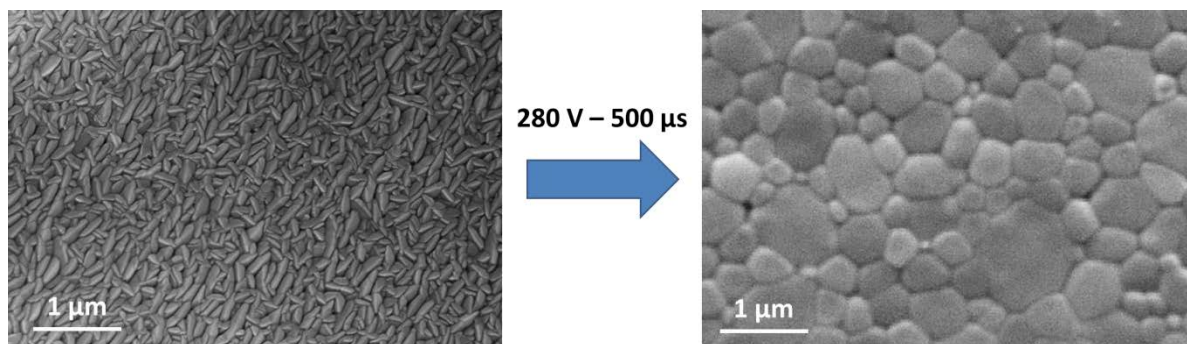


Figure 4.29 Images MEB d'un film de Mo déposé par pulvérisation cathodique (gauche) et l'arrière de ce film après recuit photonique à l'air 280 V – 500 μ s

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

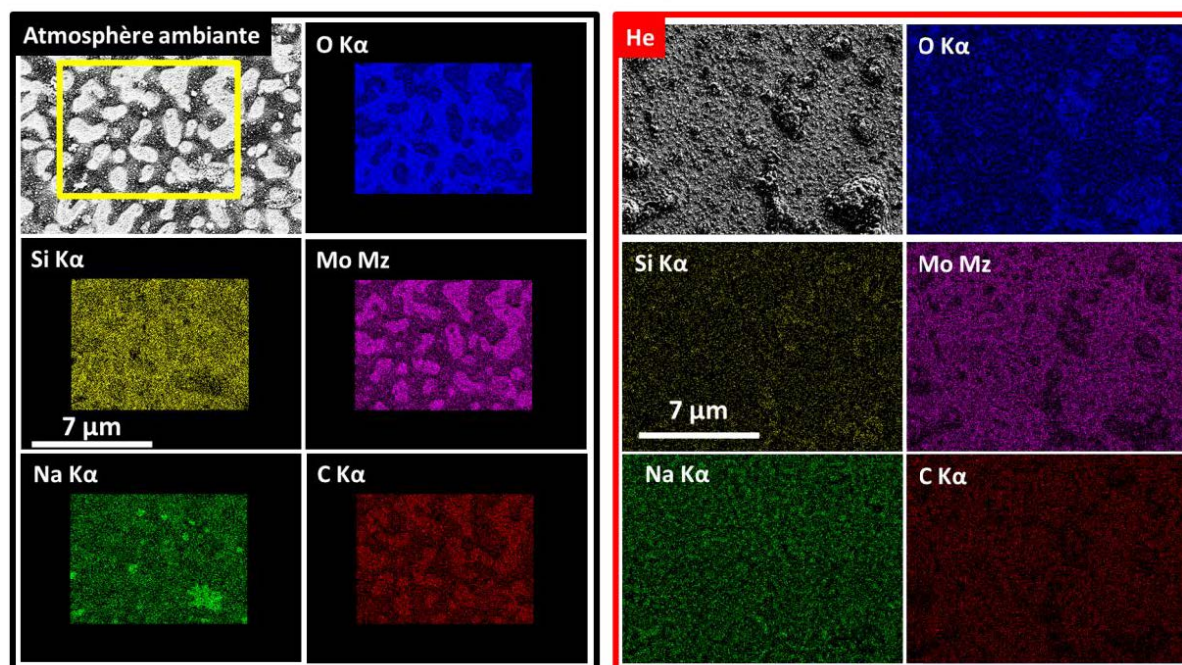
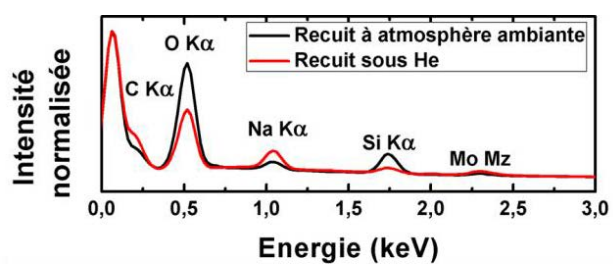


Figure 4.30 Analyse EDX des échantillons de NP Si (*MeI3*) imprimées sur Mo (500 nm sur quartz) et recuits au Pulseforge 3200 avec un pulse de 280 V - 500 μ s en atmosphère ambiante (noir) et sous He (rouge).

Les cartographies EDX (Figure 4.30) montrent la présence de différentes phases riches en Mo ou Si. Des agglomérats de Na sont aussi observés. **Cependant sous He, la composition chimique des couches semble bien plus homogène.** Des analyses μ Raman ont été réalisées sur ces différentes zones afin de rechercher si du MoSi_2 a été formé (Figure 4.31).

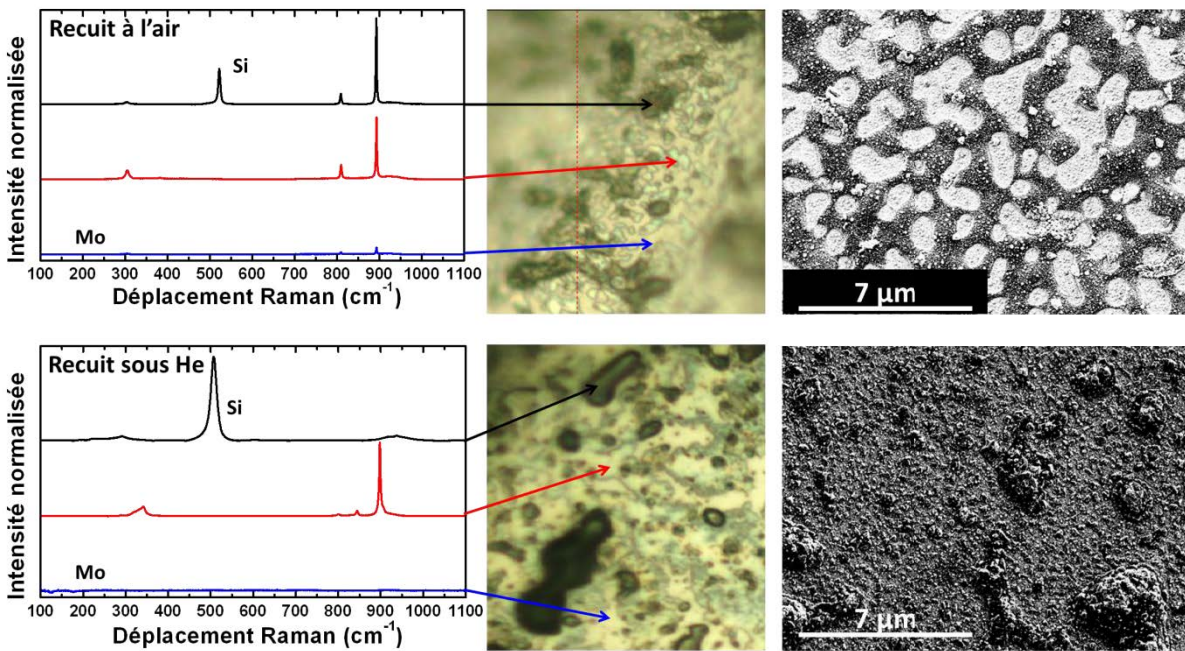


Figure 4.31 Spectres Raman et images optiques et MEB des échantillons recuits au PulseForge 3200 à l'air et sous He avec un pulse de 280 V – 500 μ s

Ces mesures ne permettent pas de confirmer la formation de MoSi_2 . Les zones riches en Mo dans les cartographies EDX n'entraînent pas de déplacement Raman et sont donc attribuées à l'électrode de Mo. Les agglomérats marron sur les images optiques sont principalement du Si. Finalement la dernière phase est composée de Si, Na, C, Mo et O mais les pics n'ont pu être identifiés par Raman.

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

4.3 Réalisation et caractérisation des dispositifs

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.3.1.1 Procédé de fabrication

Des couches minces de NP Si ont été imprimées (chapitre 2) à partir des encres *ICG_n*, *ICG_p* et *MeI₃* décrites dans la Table 2.2 sur une électrode transparente (ZnO:Al déposé sur quartz) et sur des électrodes métalliques (Mo et Al). Afin de respecter le bilan thermique des différents matériaux composant la jonction PN imprimée, il est nécessaire de connaître les températures limites de recuit de chaque matériau.

Les trois électrodes ont des températures de recuit limites différentes :

- Le ZnO:Al supporte des recuits à des températures élevées (>800 °C). Sa cristallinité et sa transparence en sont améliorées (Lee et al. 2007),
- L'aluminium fond à 667 °C et impose donc un recuit à plus basse température si l'on veut éviter la fusion. Dans la section 4.2.2.1, nous avons vu qu'une température de 600 °C suffit à la formation d'un BSF. Une fois le BSF formé, il faut éviter tout recuit à des températures supérieures à 577 °C.
- Le molybdène, un métal réfractaire, peut être recuit à de plus hautes températures ($T_m=2623$ °C) sans changement de phase. En recuisant à plus haute température, les procédés de diffusion sont exacerbés et la formation de siliciure peut être accélérée. Une fois le siliciure MoSi₂ formé ($T_m=2020$ °C), il faut éviter un recuit à une température supérieure à 2000 °C.

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

- L'encre *MeI₃* nécessite des recuits à températures modérées (600-900 °C) des températures supérieures provoquant l'oxydation des couches.
- Pour obtenir une couche conductrice électriquement avec les encres de type p (*ICG_p*) et n (*ICG_n*) des températures très élevées doivent être atteintes (1100 °C).

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

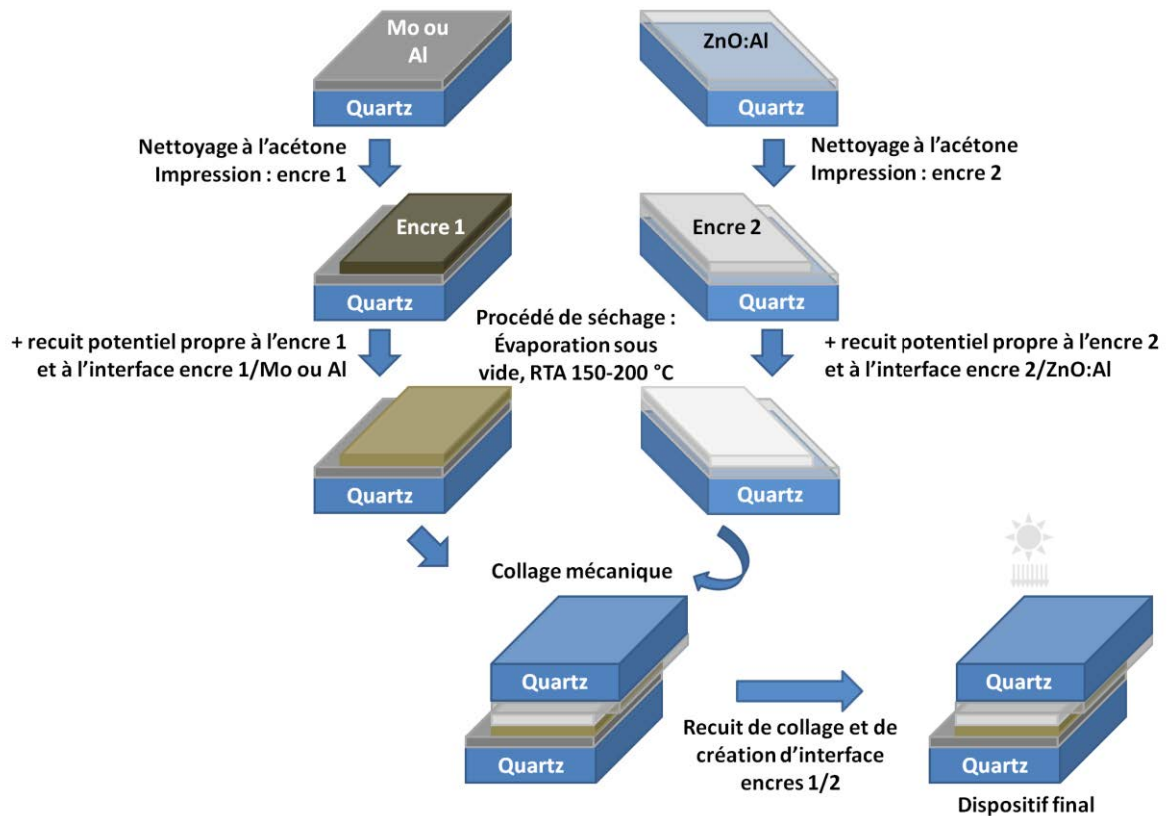


Figure 4.32 Procédé de fabrication par procédé de collage de couches imprimées par jet de matière d'une cellule solaire étape par étape

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

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

Table 4.3 Description des six différents procédés de collage réalisés

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

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

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

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

encre, dans de très faibles volumes, et de préférence avec des particules de très petites tailles (NP Si pyrolyse laser CEA₃).

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

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

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

4.3.1.2 Caractérisation des dispositifs

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

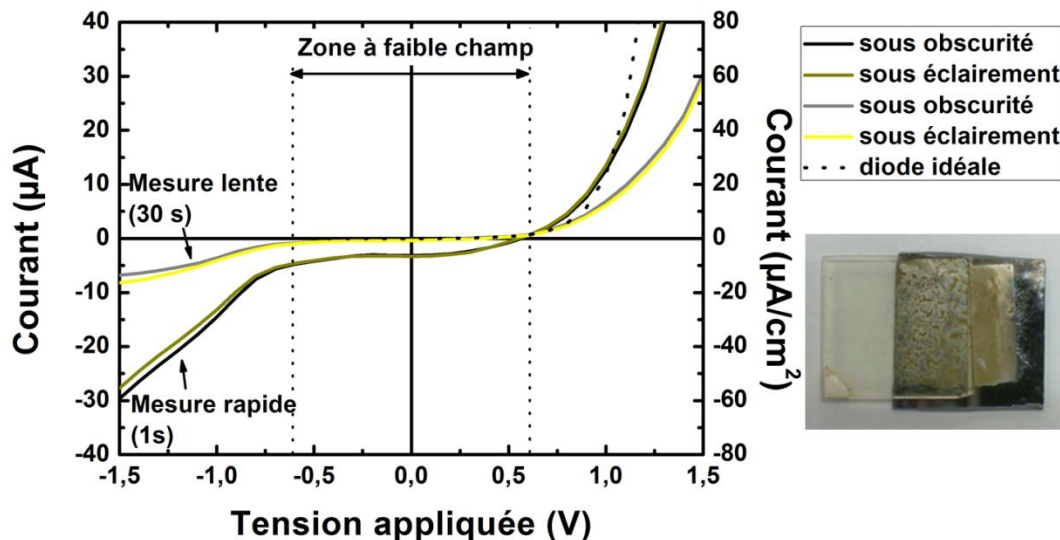


Figure 4.33 Mesures électriques $I(V)$ rapides (1 s entre les mesures) et lentes (30 s entre chaque mesure) sous obscurité et sous éclaircissement d'un dispositif obtenu par collage (procédé n°2). La caractéristique de la diode idéale obtenue à partir de la mesure lente est indiquée en pointillés.

Quelques points notables sont à remarquer sur les courbes :

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

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

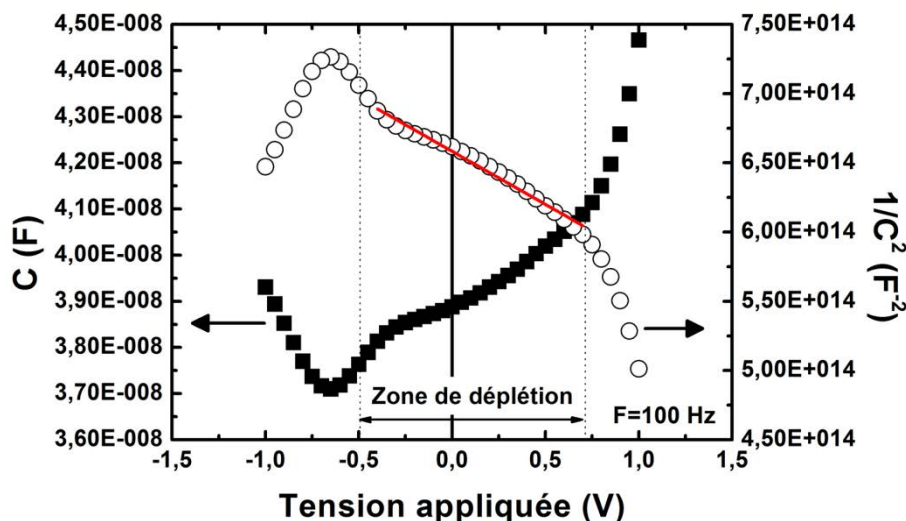


Figure 4.34 Courbes $C(V)$ et $1/C^2(V)$ mesurées à une fréquence de 100 Hz pour le dispositif de la Figure 4.33 en modèle parallèle

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

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

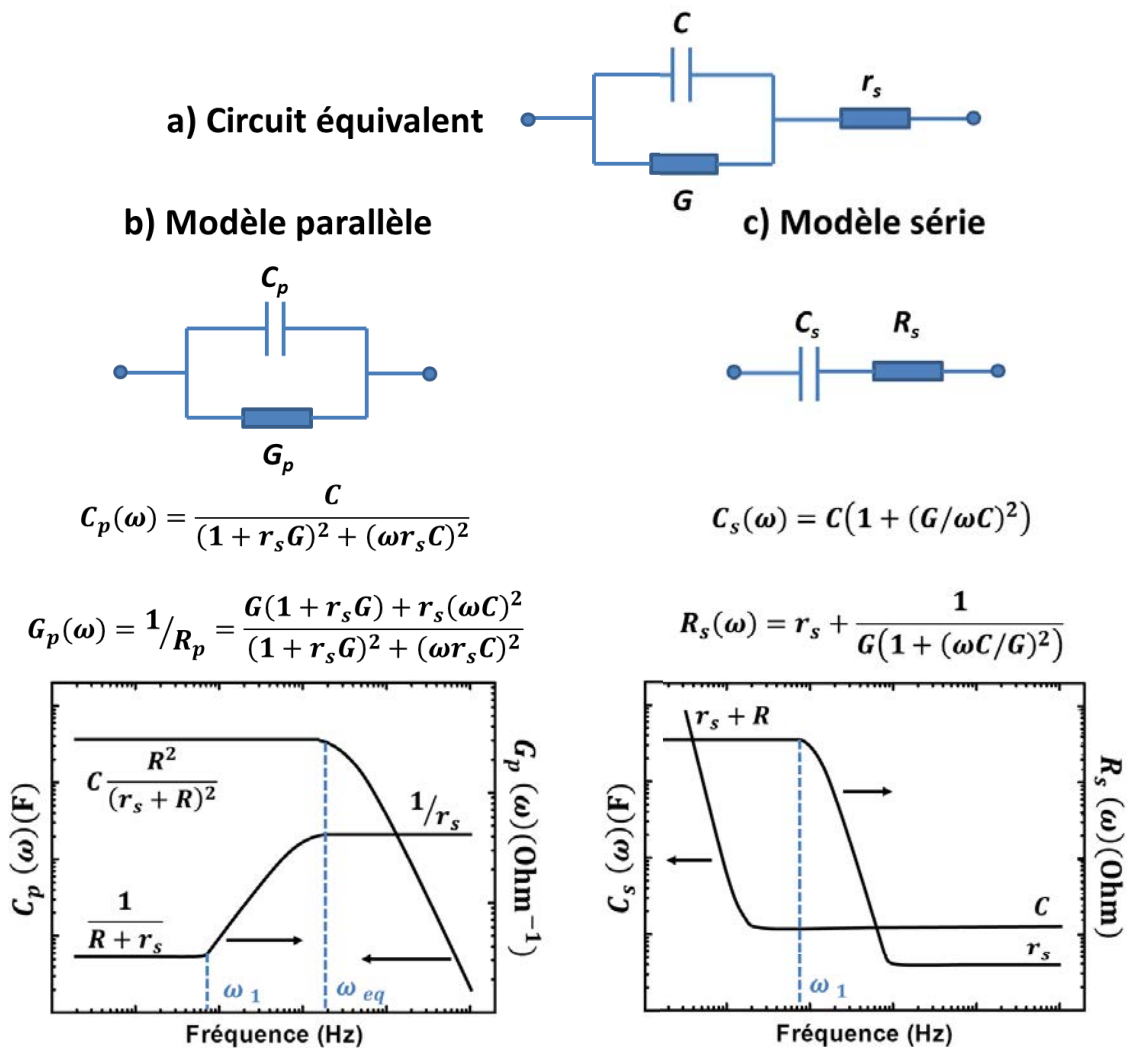


Figure 4.35 a) Modèle électrique d'une jonction PN ou diode Schottky + modèles : b) parallèle et c) série ainsi que comportement en fréquence

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

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

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

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

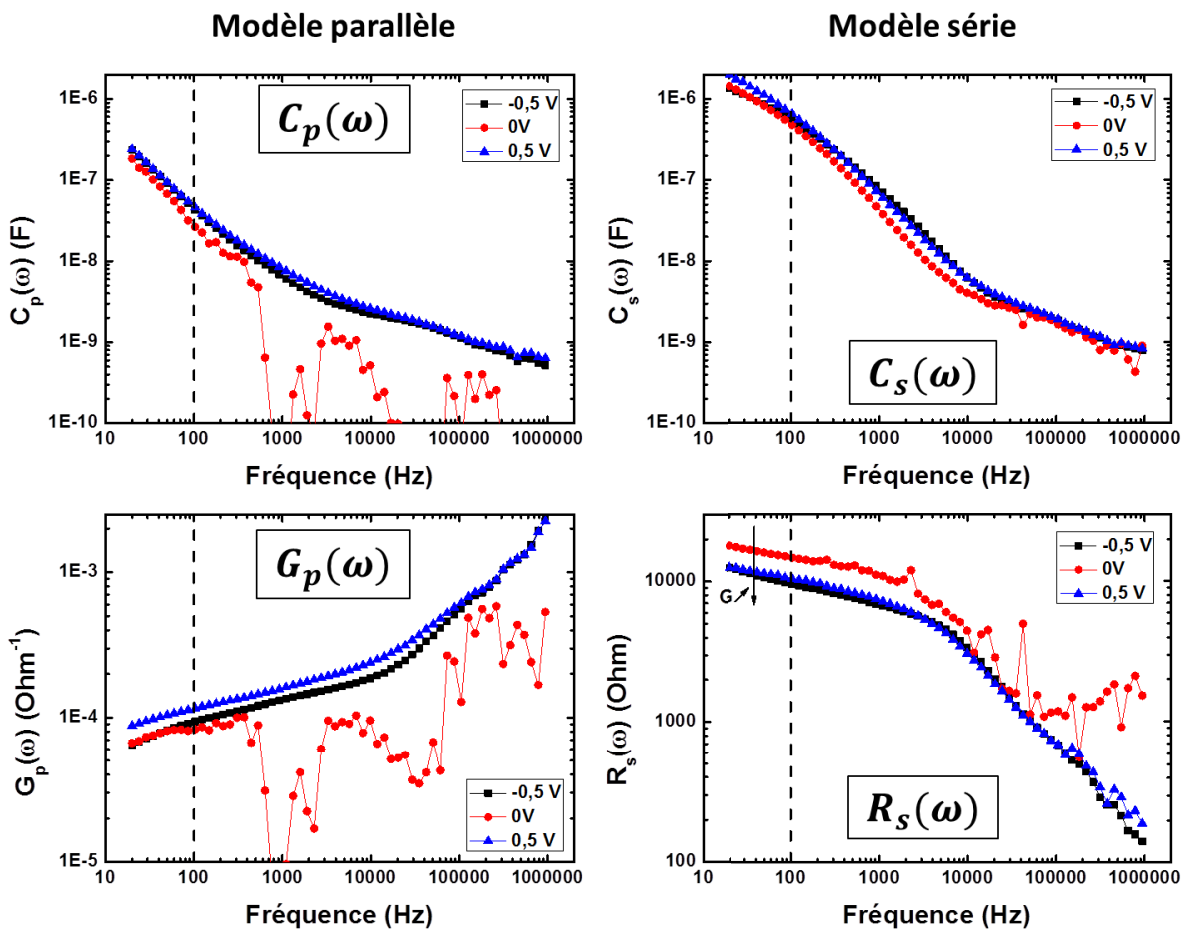


Figure 4.36 Mesures en fréquence de l'échantillon de la Figure 4.35 à différentes tensions de polarisation. La ligne pointillée indique une fréquence de mesure de 100 Hz pour correspondance avec la Figure 4.34

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

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

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

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

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

Conclusion du chapitre 4

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

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

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

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

Les couches minces imprimées sur quartz et recuites au RTA sous N_2 ont été évaluées en termes de réponse optique. La transmittance de ces couches augmente avec la température et le temps de recuit. Du point de vue électrique, la résistivité des couches n'est pas modifiée sous éclairage lors des mesures $I(V)$ (transport transversal).

Concernant l'interface métallique, deux voies ont été évaluées : la réalisation de siliciure de molybdène pour sa bonne résistance de contact, sa faible température de formation et sa bonne adhésion, ainsi que la formation d'un BSF par interdiffusion d'une couche d'aluminium et de NP Si imprimées. Dans le premier cas, l'oxyde s'est montré être une barrière pour la formation d'un siliciure de molybdène. En l'absence de cet oxyde en surface des NP Si (après gravure HF), une croissance incontrôlée de cristaux de $MoSi_2$ a été obtenue. Lors de l'utilisation de NP Si imprimées par jet d'encre la présence de contaminants et notamment de Na s'est avéré être un facteur très limitant pour l'obtention de siliciure par la formation d'un composé Na, Mo et O. Dans le deuxième cas, la formation d'un BSF à partir de NP Si imprimées sur une couche mince évaporée d'Al, les résultats s'avèrent prometteurs, notamment grâce à un degré de frittage plus avancé qu'en l'absence d'Al. Cela est attribué à l'utilisation de nano-objets permettant la création d'un eutectique à une température plus faible que pour des matériaux massifs. Cependant les épaisseurs de NP Si doivent être augmentées pour éviter les courts-circuits lors du dépôt d'une électrode supérieure sur ces couches comme il a été observé dans notre cas. De plus, l'aluminium agissant comme un catalyseur de cristallisation du silicium, le procédé de recuit doit être maîtrisé très finement si la nanostructure de la couche de silicium doit être conservée.

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

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

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

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

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

Résultats clefs :

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

Conclusions et perspectives

Dans ce manuscrit, nous nous sommes efforcés de montrer les points essentiels pour la réalisation de nouveaux dispositifs semiconducteurs, principalement des cellules photovoltaïques, à partir de nanoparticules de silicium imprimées tout en maîtrisant leurs propriétés physiques.

Les **propriétés spécifiques des nanoparticules de Si** (chapitre 1) permettent d'améliorer les propriétés physiques ou de remplacer les alliages de semiconducteurs III-V dans les dispositifs microélectroniques. En effet, la réduction de taille amène une influence accrue des conditions aux limites aux bords des nanoparticules et influence leurs propriétés.

- **Leur fort coefficient d'absorption** permet de diminuer les épaisseurs des couches minces de **quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres**. La quantité de matériau absorbant est donc diminué par rapport à du c-Si menant à de substantielles réduction de coûts.

- **Le coefficient de conductivité thermique d'une couche de nanoparticules** est fortement réduit par l'introduction d'un grand nombre d'interfaces limitant la propagation des phonons. Cette propriétés ouvre la voie à l'utilisation de ces matériaux pour des propriétés thermoélectriques mais aussi permet l'utilisation du recuit photonique de manière performante.

- **Une réduction du point de fusion** de ces dernières est observée avec la diminution de leur taille, ce qui permet de réduire la température et le temps du procédé de frittage. Dans notre cas, **une fusion des plus petites particules (<20 nm) est observée aux alentours de 800 °C** lorsque elles ne sont pas oxydées en surface.

Pour réaliser l'impression de couches par jet d'encre, les nanoparticules de silicium ont dû être mises en suspension dans un liquide vecteur. L'évaluation de plusieurs encres issues de différentes méthodes de synthèse a été menée (chapitre 2) afin de déterminer celles remplissant les bonnes conditions de jetabilité (Table 2.1). Une caractérisation structurale par MEB et microspectrométrie Raman a été menée ainsi qu'une caractérisation chimique par EDX et FTIR pour les encres sélectionnées. Ces dernières ont pu être imprimées au moyen d'une imprimante Dimatix DMP 2800 après optimisation de la jetabilité (paramètres d'éjection : forme d'onde, température, pression du ménisque...). Divers substrats ont été utilisés comme supports d'impression : deux électrodes métalliques (couches minces de Mo et d'Al), une électrode transparente conductrice (ZnO:Al) et des lamelles de quartz. L'énergie de surface de ces substrats a pu être modulée par l'application de traitements de surface et l'acétone a été utilisée généralement pour l'obtention de couches minces continues, homogènes et reproductibles.

Après l'impression, une étape de **restauration des propriétés des couches imprimées est essentielle** afin de passer d'un ensemble de nanoparticules discrètes à une couche composée d'un matériau cohérent **conduisant les porteurs de charge**. Deux points principaux ont été traités : le développement d'une méthode de caractérisation quantitative du frittage et l'étude de ce dernier par différents types de recuits dans l'objectif de réduire le bilan thermique et de permettre l'utilisation de substrats flexibles ou bas coût (verre, plastiques).

- Concernant la méthode de caractérisation du frittage, la microspectrométrie Raman a été utilisée afin de caractériser l'évolution de la microstructure après le recuit (**évaluation de la conductivité thermique**) et les changements de phase dans les couches (**évaluation des contraintes provoquées par la différence des coefficients de dilatation thermique et l'oxydation du silicium**). La mesure de la conductivité thermique est généralement réalisée sur des matériaux massifs et s'avère compliquée sur des couches minces. Cette mesure μ Raman utilise la modification du mode de dissipation des phonons lors du recuit rendant ainsi la mesure possible pour des couches minces. Dans ce cas, de longues mesures de diffraction par rayons X peut être évitées pour évaluer l'oxydation du silicium.

- Concernant la restauration des propriétés, quatre méthodes de recuit ont été évaluées : des recuits thermiques classique (RTC) et rapide (RTA), le recuit microondes (μ W) ainsi que le recuit photonique. Les recuit μ W et photonique ont été choisis pour leur sélectivité. Le recuit photonique est particulièrement bien adapté aux nanoparticules de Si grâce à leurs propriétés optiques (absorption) et vibratoires (dissipation des phonons) spécifiques.

La physico-chimie de surface s'avère être particulièrement importante pour réduire la température de frittage. **La présence d'une couche de dioxyde de silicium en surface des nanoparticules empêche tout frittage en-dessous de ~ 1100 °C sauf pour le recuit μ W dont le chauffage est interne**. Pour les NP Si non oxydées les premières étapes de frittage se déroulent à partir de 600 °C quand l'enrobage est éliminé (RTA et RTC, 700 °C pour μ W car chauffage interne et nécessité de créer des porteurs thermiques). Une augmentation du coefficient de conductivité thermique est observée avec l'augmentation de la température de recuit. Cela confirme la croissance de la taille des grains de Si (réduction du nombre d'interfaces pour la propagation des phonons). Cependant **à partir de 800 °C**, une **oxydation**, plus abondante en surface, provoquée par le « craquage » des composants de l'encre et/ou une pureté insuffisante de l'atmosphère de recuit se produit. Cette oxydation limite fortement la conductivité électrique restaurée par le frittage. Celle-ci a été mise en évidence par microspectrométrie Raman (apparition de contraintes de compression en surface de la couche) et DRX.

Le **recuit μ W** permet de **réduire l'oxydation à haute température ($T > 800$ °C)**. Cependant, la conductivité électrique ne s'en trouve pas être particulièrement améliorée. Cela peut être dû à une oxydation plus faible en surface des couches mais plus importante en volume, le chauffage étant interne. Des analyses μ Raman en coupe seraient nécessaires.

Le recuit photonique montre un fort potentiel grâce à sélectivité et une cinétique très rapide ne permettant pas l'oxydation. Une évolution du coefficient de conductivité thermique est observée par répétition du nombre de pulses, cependant des problèmes d'adhérence de la couche sont à régler avant d'obtenir des couches continues, homogènes et fonctionnelles.

De toutes les techniques de recuit évaluées dans cette thèse, le recuit photonique est celui qui semble posséder le plus grand potentiel pour l'électronique imprimée grâce à sa sélectivité et sa rapidité.

Après s'être intéressé au procédé de frittage il est nécessaire de s'occuper de l'intégration de ces couches dans les dispositifs actifs. La **fabrication de couches minces fonctionnelles ainsi que d'interfaces métal/semiconducteur adhérentes et de faibles résistances de contact** sont essentielles pour la réalisation de cellules solaires et plus globalement de dispositifs macroélectroniques.

Optiquement, on observe une élévation de la transmittance de ces couches de NP Si avec l'augmentation de la température de recuit. Cela confirme la **densification et cristallisation des couches avec le recuit**. Concernant les électrodes, deux métaux ont été utilisés comme électrode réfléchissante face arrière : le molybdène et l'aluminium. Par l'application d'un recuit, des transitions métallurgiques ont été obtenues :

- Des **cristaux de siliciure de molybdène (MoSi_2 et Mo_5Si_3) non continus** ont été fabriqués à partir d'une couche mince de Mo déposée par pulvérisation et de nanoparticules de Si déposées par « spin coating » puis gravées par HF. Cependant la formation d'un siliciure de molybdène s'est avérée impossible à partir des couches imprimées soit à cause de la présence d'une couche d'oxyde en surface des nanoparticules agissant comme une barrière de diffusion ou soit à cause de la formation de composés de molybdène, d'oxygène et de contaminants provenant des composés de l'encre. Le recuit photonique semble permettre la création de composés Mo/Si, cependant les fortes contraintes dans la couche provoquent une délamination de cette dernière. Ce point reste à étudier.

- Une couche mince d'aluminium a été utilisée pour créer **du silicium polycristallin dopé p^+ et former un « Back Surface Field »** à une **température proche de 600°C** (contre 667°C pour les matériaux massifs) avec un transfert de texture de l'aluminium au silicium.

Des dispositifs ont ensuite été fabriqués et caractérisés. Des simulations par éléments finis ont permis d'évaluer l'impact sur le rendement des différentes architectures envisagées. Les sources de perte de rendement liées au procédé jet d'encre et des matériaux ont été évaluées :

-
- La taille des nanoparticules dopées sont trop importantes pour fabriquer des couches minces de contact de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur,
 - Les épaisseurs qui peuvent être obtenues par jet d'encre (à partir d'encres de nanoparticules) ne sont pas compatibles avec l'épaisseur des couches de contact (quelques centaines de nm au minimum)
 - Les électrodes transparentes conductrices de type p ne sont pas encore largement disponibles à des coûts faibles.

Dans l'objectif de construire une base de données de matériaux utilisée pour les simulations, les énergies d'ionisation ont été mesurées par « photoelectron yield spectroscopy » (PYS). Ce travail doit être poursuivi notamment par la mesure des énergies d'ionisation des couches de contact (BSF, siliciure).

Enfin, **une jonction PN a pu être réalisée grâce un système de collage thermique entre des couches imprimées séparément** : une encre avec des particules de type n imprimée sur du quartz recouvert de ZnO:Al et une encre intrinsèque imprimée sur du Mo.

Pour finir, donnons quelques perspectives à ce travail selon cinq grands thèmes.

La maîtrise de la physico-chimie de surface des nanoparticules de Si est de première importance pour permettre le frittage à basse température. **L'hydrosilylation** est une méthode de fonctionnalisation qui permet de lier une grande variété de groupes chimiques en surface des NP Si. Elle permet notamment d'éviter une contamination par le Na, K, Li contenus dans les surfactants usuels. En utilisant cette fonctionnalisation de surface la contamination par les composants de l'encre (notamment les ions Na^+ , K^+ , Li^+ ...) devrait être très nettement diminuée tout en protégeant l'oxydation des couches.

Un point fondamental sur **l'impact des ajouts d'espèce, des dopants ou additifs, sur le frittage** n'a pas été abordé et mériterait une étude détaillée. Les additifs peuvent être utilisés pour assurer un meilleur frittage, qui peut se traduire par l'obtention d'un matériau final plus dense ou avec de plus grands grains. La manière dont ils influent sur le frittage n'est cependant pas connue de manière précise et peut varier d'une espèce à l'autre.

Le sodium présent dans l'encre MeI_3 (enrobant et potentiellement incorporé dans les nanoparticules lors de leur synthèse) est un de ces dopants. **Il est d'ailleurs utilisé dans les cellules solaires en CIS et CIGS afin de permettre une croissance de grains à plus faible température** (Mansfield et al. 2011). Son impact serait à étudier en détail.

D'autres additifs peuvent être utilisés. **L'idéal serait d'ajouter des espèces qui permettent théoriquement une diminution de la température de frittage des nanoparticules de Si tout en les dopant électroniquement, voire en les passivant en**

surface. Le bore, l'arsenic et le phosphore viennent naturellement à l'esprit grâce à leur capacité à agir comme dopants électroniques. Les ajouts de bore (Greskovich 1981) et d'arsenic (Walther et al. 2008) ont tous deux montrés des impacts en ce qui concerne la densification et la croissance de grains respectivement sur le frittage des nanoparticules oxydées de Si. Il serait intéressant d'étudier leur impact sur des nanoparticules sans oxyde de surface. A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée à ce jour concernant l'ajout de **phosphore et de fer. Le fer** semble jouer le rôle d'activateur de frittage des nanoparticules de Si oxydées grâce à sa capacité à déstructurer l'oxyde de silicium (Coblentz 1990). De plus, **le composite Fe-Si a du potentiel en ce qui concerne les applications en thermoélectricité.**

L'utilisation **d'encres composites entre le silicium et un deuxième matériau semble particulièrement prometteuse**, le deuxième matériau pouvant apporter **une plus faible température de fusion et servir de matrice conductrice (Ag, Al, Sn...) ou semiconductrice (Ge)**. Les propriétés spécifiques des nanoparticules de Si pourraient alors être conservées et la fonction de matériau transporteur de porteurs de charge serait alors exercée par la matrice. Dans le cadre du recuit microondes, l'ajout de suscepteurs à une suspension de nanoparticules de Si a été étudié par intégration de nanoparticules de SiC dans la couche de nanoparticules de Si (Annexe F). Ce matériau hybride pourrait peut-être être utilisé dans des cellules solaires de troisième génération (cf section 1.2.1.2).

Enfin, la **formation de siliciures pour la thermoélectricité en couches minces à base de nanoparticules de Si et de métaux (Mo, Fe, Mg...)** semble être un champ innovant dans lequel les recuits microondes et photoniques ont un potentiel technique décisif.

Les **recuits microondes et photonique** montrent un fort potentiel pour le frittage des nanoparticules de silicium.

Concernant le recuit μW , il serait cependant intéressant d'utiliser une **cavité de plus petite taille et un générateur de microondes de plus haute fréquence** étant donné les faibles tailles des nanoparticules et des couches mises en jeu (cf section 3.3.1). De plus, l'usage de **nanoparticules dopées** (porteurs libres disponibles à température ambiante) et **fonctionnalisées** (contrairement aux expériences de l'Annexe F) devrait permettre un meilleur couplage à partir de la température ambiante et un frittage à plus basse température.

Pour le **recuit photonique**, un travail important doit être réalisé sur **l'adhésion des couches** et la mise en forme des pulses.

Enfin, dans cette étude nous avons évalué la fabrication de couches minces fonctionnelles en NP Si imprimées pour des cellules photovoltaïques. Cependant, les fortes contaminations

obtenues rendent compliquées l'utilisation de ces couches pour des dispositifs photovoltaïques dans l'état actuel.

Les mesures par microspectrométrie Raman ont mis en évidence une évolution du coefficient de conductivité thermique de ~ 1 à 100 W/mK. De ce fait, **en utilisant des NP Si dopées de type n et p il serait intéressant de réaliser des dispositifs thermoélectriques imprimés** par jet d'encre.

L'impression par jet d'encre de nanoparticules de silicium suivie de recuit sélectif nous permet donc d'entrevoir la mise au point de nouveaux dispositifs de grande surface, économes en matériaux et dont les propriétés peuvent être façonnées par la maîtrise de la structure du matériau à l'échelle nanométrique.

Bibliographie

- Afsar MN, Chi H (1994) Millimeter wave complex refractive index, complex dielectric permittivity and loss tangent of extra high purity and compensated silicon. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves* 15:1181–1188.
- Agrawal D (2000) Microwave sintering of metallic materials. *Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress*. pp 797–800
- Ahn JH, Lee JN, Kim YC, Ahn BT (2002) Microwave-induced low-temperature crystallization of amorphous silicon thin films. *Current applied physics* 2:135–139.
- Alford TL, Tang T, Thompson DC, et al. (2008) Influence of microwave annealing on direct bonded silicon wafers. *Thin Solid Films* 516:2158 – 2161. doi: 10.1016/j.tsf.2007.06.118
- Alford TL, Thompson DC, Mayer JW, Theodore ND (2009) Dopant activation in ion implanted silicon by microwave annealing. *Journal of Applied Physics* 106:114902. doi: 10.1063/1.3260245
- Alymov MI, Maltina EI, Stepanov YN (1994) Model of initial stage of ultrafine metal powder sintering. *Nanostructured Materials* 4:737–742. doi: DOI: 10.1016/0965-9773(94)90025-6
- Anastassakis E, Pinczuk A, Burstein E (1970) Effect of static uniaxial stress on the raman spectrum of silicon. *Solid State Communications* 8:133–138.
- Anderson PW (1958) Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys Rev* 109:1492–1505. doi: 10.1103/PhysRev.109.1492
- Antoniadis H (2011) High Efficiency , Low Cost Solar Cells Manufactured Using “ Silicon Ink ” on Thin Crystalline Silicon Wafers.
- Antoniadis H, Jiang F, Shan W, Liu Y (2010) All Screen Printed Mass Produced Silicon Ink Selective Emitter Solar Cells. 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). pp 1193–1196
- Arcidiacono S, Bieri NR, Poulikakos D, Grigoropoulos CP (2004) On the coalescence of gold nanoparticles. *International Journal of Multiphase Flow* 30:979–994. doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2004.03.006
- Arquier D, Calleja G, Cerveau G, Corriu RJP (2007) A new solution route for the synthesis of silicon nanoparticles presenting different surface substituents. *Comptes rendus Chimie* 10:795–802. doi: 10.1016/j.crci.2007.05.002
- Arquier D, Calleja G, Granier M, et al. (2008) A new solution route for the synthesis of silicon nanoparticles presenting different surface substituents, Part II. *Comptes rendus Chimie* 11:1277–1282. doi: 10.1016/j.crci.2008.06.008
- Ashby MF (1974) A first report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica* 22:275–289. doi: DOI: 10.1016/0001-6160(74)90167-9
- ASM (1973) *Metals Handbook* vol. 8 Metallography, structures and phase diagrams, 8th ed.
- ASM-International (2004) *Introduction to Aluminum-Silicon Casting Alloys*. *Atlas of Microfractographs*, ASM Intern. pp 1–10
- Aspnes DE, Studna AA (1983) Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys Rev B* 27:985–1009. doi: 10.1103/PhysRevB.27.985

-
- Aureau D (2008) silicium / couche organique : Maîtrise des propriétés et fonctionnalisation. Ecole Polytechnique
- Balberg I, Savir E, Jedrzejewski J, et al. (2007) Fundamental transport processes in ensembles of silicon quantum dots. *Phys Rev B* 75:235329. doi: 10.1103/PhysRevB.75.235329
- Baldwin RK, Pettigrew KA, Ratai E, et al. (2002) Solution reduction synthesis of surface stabilized silicon nanoparticles. *Chemical communications* 1822–1823.
- Balkanski M, Wallis RF, Haro E (1983) Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Phys Rev B* 28:1928–1934. doi: 10.1103/PhysRevB.28.1928
- Bandet J, Frandon J, Fabre F, Mauduit B De (1993) Selectively Disorder Activated Raman Scattering in Silicon Films. *Japanese Journal of Applied Physics* 32:1518–1522. doi: 10.1143/JJAP.32.1518
- Barret M (2007) Impression par jet de matière de transistors organiques sur support souple. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
- Beard MC, Knutsen KP, Yu P, et al. (2007) Multiple Exciton Generation in Colloidal Silicon Nanocrystals. *Nano Letters* 7:2506–2512. doi: 10.1021/nl071486l
- Benno G, Joachim K (2003) Optical Properties of Thin Semiconductor Films. 1–11.
- Bet S, Kar A (2006) Laser forming of silicon films using nanoparticle precursor. *Journal of electronic materials* 35:993–1004.
- Bley RA, Kauzlarich SM, Davis JE, Lee HW. (1996) Characterization of silicon nanoparticles prepared from porous silicon. *Chemical materials* 8:1881–1888.
- Bourgoin JC, Corbett JW (1978) Enhanced diffusion mechanisms. *Radiation Effects* 36:157–188. doi: 10.1080/00337577808240846
- Brown GF, Wu J (2009) Third generation photovoltaics. *Laser & Photonics Review* 3:394–405. doi: 10.1002/lpor.200810039
- Buffat P, Borel J-P (1976) Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A* 13:2287–2298.
- Buriak JM (2002) Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces. *Chemical reviews* 102:1271–308.
- Burr TA, Seraphin AA, Werwa E, Kolenbrander KD (1997) Carrier transport in thin films of silicon nanoparticles. *Physical Review B* 56:4818–4824.
- Bux S, Fleurial J-P, Blair R, et al. (2009a) High Temperature Thermoelectric Properties of Nano-Bulk Silicon and Silicon Germanium. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1166* 1166:
- Bux SK, Blair RG, Gogna PK, et al. (2009b) Nanostructured Bulk Silicon as an Effective Thermoelectric Material. *advanced functional materials* 19:2445–2452.
- Bykov Y V, Rybakov KI, Semenov VE (2011) High-temperature microwave processing of materials. *Journal of Physics D: Applied Physics* 34:R55–R75.
- Caglar U (2010) Studies of Inkjet Printing Technology with Focus on Electronic Materials.
- Campbell IH, Fauchet PM (1986) The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Communications* 58:739–741. doi: DOI: 10.1016/0038-1098(86)90513-2
- Canham LT (1990) Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters* 57:1046–1048. doi: 10.1063/1.103561

- Cassie ABD, Baxter S (1944) Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc* 40:546–551. doi: 10.1039/TF9444000546
- Castro T, Reifengerger R, Choi E, Andres RP (1990) Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters. *Phys Rev B* 42:8548–8556. doi: 10.1103/PhysRevB.42.8548
- Cauchois R (2012) Microstructuration des dépôts imprimés par jet d'encre: de la coalescence des nanoparticules d'argent vers la réalisation d'interconnexions de composants électroniques. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne
- Cauchois R, Saadaoui M, Yakoub A, et al. (2012) Impact of variable frequency microwave and rapid thermal sintering on microstructure of inkjet-printed silver nanoparticles. *Journal of Materials Science* 47:7110–7116. doi: 10.1007/s10853-012-6366-6
- Chen S, Chang T, Liu P, et al. (2007) A Novel Nanowire Channel Poly-Si TFT Functioning as Transistor and Nonvolatile SONOS Memory. *IEEE Electron Device Letters* 28:809–811.
- Cheng Y-T, Ho J-J, Lee W, et al. (2010) Efficiency Improved by H₂ Forming Gas Treatment for Si-Based Solar Cell Applications. *International Journal of Photoenergy* 2010:1–6. doi: 10.1155/2010/634162
- Chiruvolu S, Altman I, FREY, Bernard M, et al. (2012) Silicon/Germanium Nanoparticle Ink, Laser Pyrolysis Reactors for the Synthesis of Nanoparticles and Associated Methods.
- Chittick RC, Alexander JH, Sterling HF (1969) The Preparation and Properties of Amorphous Silicon. *Journal of The Electrochemical Society* 116:77–81. doi: 10.1149/1.2411779
- Cho Y, Cho E-C, Huang Y, et al. (2005) Silicon quantum dots in SiN_x matrix for third generation photovoltaics. *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. Barcelona, Spain, p 47
- Choi YW, Lee JN, Jang TW, Ahn BT (1999) Thin-film transistors fabricated with poly-Si films crystallized at low temperature by microwave annealing. *IEEE Electron Device Letters* 20:2–4. doi: 10.1109/55.737555
- Choi YW, Lee JN, Jang TW, Ahn BT (1998) Thin Film Transistors Fabricated with Poly-Si Films Crystallized by Microwave Annealing. *Journal of the Korean Physical Society* 33:411–414.
- Cimpean C (2008) Development of Silicon Nanoparticles with Tailored Surface Properties.
- Cleaves JM (2010) Semiconductor device and methods for making the same. 1–8.
- Coble RL (1961) Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *Journal of applied physics* 32:787–792.
- Coblentz WS (1990) The physics and chemistry of the sintering of silicon. *Journal of Materials Science* 25:2754–2764. doi: 10.1007/BF00584875
- Coffin H, Bonafos C, Schamm S, et al. (2006) Oxidation of Si nanocrystals fabricated by ultralow-energy implantation in thin SiO₂ layers. *Journal of applied physics* 99:044302.
- Colin A (2010) Étude des couplages radiatifs et thermiques et des modifications physico-chimiques engendrés par un recuit laser milliseconde sur la grille polysilicium de la technologie CMOS 45 nm. Université de Strasbourg
- Colville F (2009) Laser-assisted selective emitters and the role of laser doping. *Photovoltaics International*

-
- Le Comber PG, Spear WE, Ghaith A (1979) Amorphous-silicon field-effect device and possible application. *Electronics Letters* 15:179–181.
- Conibeer G, Green MA, Corkish RP, et al. (2006) Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films* 512:654 – 662. doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.119
- Couchman PR, Jesser WA (1977) Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals. *Nature* 269:481–483.
- Damon-Lacoste J (2007) Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène. Ecole polytechnique
- Dataphysics Instruments GMBH G Surface Chemistry: Introduction into Methods of Measuring and Analyzing Contact Angles for the Determination of Surface Free Energies of Solids.
- Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, et al. (1997) Capillary Spreading of Liquid Drops on Solid Surfaces. *Nature* 389:827–829. doi: 10.1006/jcis.1997.5136
- Delerue C, Allan G, Lannoo M (1993) Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Physical Review B* 48:11024–11036.
- Dietmueller R, Stegner AR, Lechner R, et al. (2009) Light-induced charge transfer in hybrid composites of organic semiconductors and silicon nanocrystals. *Applied Physics Letters* 94:113301. doi: 10.1063/1.3086299
- Doland CM (1988) Molybdenum silicide formation on single crystal, polycrystalline and amorphous silicon: growth, structure and electrical properties. University of Houston-University Park
- Dosev D (2003) Fabrication , Characterisation and Modelling of Nanocrystalline Silicon Thin-Film Transistors Obtained by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition. 1–3.
- Drahi E, Blayac S, Benaben P (2011a) Silicon Thin-films from Nanoparticles Dispersion: Tailoring Morphological, Electrical and Optical Characteristics. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1321:
- Drahi E, Blayac S, Saunier S, et al. (2011b) Recovering Functional Properties of Solution Processed Silicon Thin-Films. *Energy Procedia* 10:144–148. doi: 10.1016/j.egypro.2011.10.167
- Drahi E, Gupta A, Blayac S, et al. (2013a) Impact of Ink Synthesis on Processing and Properties of Inkjet-Printed Silicon Thin Films Sintering process. *Nanotech Conference* (in press)
- Drahi E, Gupta A, Blayac S, et al. (2013b) Sintering of Inkjet-printed Silicon Nanoparticles for Thermoelectric Devices. *E-MRS 2013 Spring Meeting*
- Drahi E, Gupta A, Blayac S, et al. (2013c) Low Temperature Annealing of Inkjet-Printed Silicon Thin-Films for Photovoltaic and Thermoelectric Devices. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (in press)
- Drummond TJ (1999) Work Functions of the Transition Metals and Metal Silicides. Albuquerque
- Durrani ZAK, Rafiq M a. (2009) Electronic transport in silicon nanocrystals and nanochains. *Microelectronic Engineering* 86:456–466. doi: 10.1016/j.mee.2009.03.123
- Easterling KE, Tholen AR (1972) Surface energy and adhesion at metal contacts. *Acta Metallurgica* 20:1001–1008. doi: DOI: 10.1016/0001-6160(72)90134-4

- Ehbrecht M, Ferkel H, Smirnov V V, et al. (1995) Laser-driven flow reactor as a cluster beam source. *Review of Scientific Instruments* 66:3833–3837. doi: 10.1063/1.1145445
- EPIA (2011) SOLAR GENERATION 6.
- Falkovsky LA, Bluet JM, Camassel J (1997) Strain-fluctuation effect on Raman spectra. *Phys Rev B* 55:R14697–R14700. doi: 10.1103/PhysRevB.55.R14697
- Falkovsky LA, Camassel J (2000) Disorder effect on optical phonons. *Physica B* 284-288:1145–1146.
- Fischer D, Dubail S, Vaucher NP, et al. (1996) the “micromorph” solar cell: extending a-Si:H technology towards thin film crystalline silicon. 25th PVSC. IEEE, Washington D.C., pp 1053–1056
- Fong SC, Wang CY, Chang TH, Chin TS (2009) Crystallization of amorphous Si film by microwave annealing with SiC susceptors. *Applied Physics Letters* 94:102104. doi: 10.1063/1.3097019
- Freund LB, Suresh S (2003) *Thin Film Materials*. Cambridge Univ Press
- Gaffet E, Harmelin M (1990) Crystal-amorphous phase transition induced by ball-milling in silicon. *Journal of the Less Common Metals* 157:201–222. doi: 10.1016/0022-5088(90)90176-K
- Gans B De, Schubert US (2004) Inkjet Printing of Well-Defined Polymer Dots and Arrays. *Langmuir* 20:7789–7793.
- Garandet J-P, Drevet B, Federzoni L (2009) Self-supported film and silicon wafer obtained by sintering. 12453509:
- De Gennes PG (1985) Wetting: statics and dynamics. *Review of Modern Physics* 57:827–863. doi: 10.1103/RevModPhys.57.827
- De Gennes PG, Brochard-Wyart F, Quere D (2004) *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer
- German RM (1996) *Sintering Theory and Practice*. Wiley-Interscience
- Gesheva KA, Ivanova T, Gogova D, Beshkov G (2000) Formation of MoSi by rapid thermal annealing in vacuum of CVD - Mo films on silicon substrate. *Vacuum* 58:502–508.
- Gizachew YT, Escoubas L, Simon JJ, et al. (2011) Towards ink-jet printed fine line front side metallization of crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, Supple:S70 – S82. doi: 10.1016/j.solmat.2010.12.031
- Goldstein AN (1996a) The melting of silicon nanocrystals: Submicron thin-film structures derived from nanocrystal precursors. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 62:33–37. doi: 10.1007/BF01568084
- Goldstein AN (1996b) group IV semiconductor thin films formed at low temperature using nanocrystal precursors.
- Goldstein AN, Echer CM, Alivisatos AP (1992) Melting in semiconductor nanocrystals. *Science* 256:1425–1427.
- Green MA (2002) Crystalline silicon solar cells. *Clean Electricity From Photovoltaics*
- Green MA (2003) Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential. *Solar Energy* 74:181–192.

-
- Green MA, Cho E-C, Cho Y, et al. (2005) All-silicon tandem cells based on “artificial” semiconductor synthesised using silicon quantum dots in dielectric matrix. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference
- Green MA, Emery K, Hishikawa Y, et al. (2012) Solar cell efficiency tables (version 39). Progress in Photovoltaics: Research and Applications 20:12–20. doi: 10.1002/pip
- Greer JR, Street R a. (2007a) Mechanical characterization of solution-derived nanoparticle silver ink thin films. Journal of Applied Physics 101:103529. doi: 10.1063/1.2735404
- Greer JR, Street RA (2007b) Thermal cure effects on electrical performance of nanoparticle silver inks. Acta Materialia 55:6345–6349. doi: 10.1016/j.actamat.2007.07.040
- Greskovich C (1981) The effect of small amounts of B and Sn on the sintering of silicon. Journal of Materials Science 16:613–619. doi: 10.1007/BF02402777
- Greskovich C, Rosolowski JH (1976) Sintering of covalent solids. Journal of The American Ceramic Society 59:336–342.
- Gross a., Vetterl O, Lambertz a., et al. (2001) N-side illuminated microcrystalline silicon solar cells. Applied Physics Letters 79:2841. doi: 10.1063/1.1395518
- Guisbiers G, Buchailot L (2009) Universal size/shape-dependent law for characteristic temperatures. Physics Letters A 374:305–308. doi: 10.1016/j.physleta.2009.10.054
- Guo W, Dioumaev VK, Rockenberger J, Ridley B (2011) Polysilane compositions , methods for their synthesis and films formed therefrom. 1–17.
- Gupta A (2011) Study of Surface Modified Silicon Nanoparticles for Printable Optoelectronics. Universität Duisburg-Essen
- Gupta A, Khalil ASG, Offer M, et al. (2011) Synthesis and Ink-Jet Printing of Highly Luminescing Silicon Nanoparticles for Printable Electronics. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 11:5028–5033.
- Gupta A, Kluge S, Schulz C, Wiggers H (2010) Enhanced long-term stability of functionalized silicon nanoparticles using esters. Materials Research Society symposium proceedings 1207:
- Hanszen K-J (1960) Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 157:523–553.
- Hao XJ, Cho E-C, Scardera G, et al. (2009a) Phosphorus-doped silicon quantum dots for all-silicon quantum dot tandem solar cells. Physics of the Solid State 93:1524–1530. doi: 10.1016/j.solmat.2009.04.002
- Hao XJ, Flynn C, Shen YS, et al. (2009b) Synthesis and characterization of boron-doped Si quantum dots for all-Si quantum dot tandem solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells 93:273–279. doi: 10.1016/j.solmat.2008.10.017
- Härting M, Zhang J, Gamota DR, Britton DT (2009) Fully printed silicon field effect transistors. Applied Physics Letters 94:193509. doi: 10.1063/1.3126958
- Hawa T, Zachariah MR (2005) Coalescence kinetics of bare and hydrogen-coated silicon nanoparticles: A molecular dynamics study. Physical Review B 71:1–12. doi: 10.1103/PhysRevB.71.165434
- Heintz AS, Fink MJ, Mitchell BS (2007) Mechanochemical Synthesis of Blue Luminescent Alkyl/Alkenyl-Passivated Silicon Nanoparticles. Advanced Materials 19:3984–3988. doi: 10.1002/adma.200602752

- Heintz AS, Fink MJ, Mitchell BS, Wiley J (2010) Silicon nanoparticles with chemically tailored surfaces. *Applied Organometallic Chemistry* 24:236–240. doi: 10.1002/aoc.1602
- Herring C (1950) effect of change of scale on sintering phenomena. *Journal of applied physics* 21:301–303.
- Hicks LD, Dresselhaus MS (1993) Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys Rev B* 47:12727–12731. doi: 10.1103/PhysRevB.47.12727
- Holman ZC, Liu C-Y, Kortshagen UR (2010) Germanium and Silicon Nanocrystal Thin-Film Field-Effect Transistors from Solution. *Nano Letters* 10:2661–2666.
- Hoth CN, Choulis SA, Schilinsky P, Brabec CJ (2007) High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends. *Advanced Materials* 19:3973–3978. doi: 10.1002/adma.200700911
- International A (2008) ASTM Standard G173-03(2008) Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. doi: 10.1520/G0173-03R08
- Iqbal Z, Veprek S (1982) Raman scattering from hydrogenated microcrystalline and amorphous silicon. *journal of physics C: Solid state Physics* 15:377–392.
- Johnson NM, Biegelsen DK, Moyer MD, et al. (1983) Characteristic electronic defects at the Si-SiO₂ interface. *Applied Physics Letters* 43:563–565. doi: 10.1063/1.94420
- Jones FO, Wood KO (1964) The melting point of thin aluminium films. *British Journal of Applied Physics* 15:185.
- Jones SJ, Crucet R, Capangpangan R, et al. (2001) Assessment of the Use of Microcrystalline Silicon Materials Grown at Rates Near 15 Å/s as i-layer Material for Single and Multi-Junction Solar Cells. *Mater Res Soc Symp Proc* 664 A15.1.
- Jubault M, Ribeaucourt L, Chassaing E, et al. (2011) Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, Supple:S26 – S31. doi: 10.1016/j.solmat.2010.12.011
- Kao D-B, Mc Vittie J, Nix WD, Saraswat KC (1988) Two-Dimensional Thermal Oxidation of Silicon-11. *Modeling Stress Effects in Wet Oxides*. *IEEE transactions on electron devices* 25–37.
- Kauzlarich SM (1994) *Encyclopedia of Inorganic chemistry*. John Wiley & Sons
- Kawata M, Katoda T (1994) Characterization of stress generated in polycrystalline silicon during thermal oxidation by laser Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 75:7456–7459. doi: 10.1063/1.356614
- Kawata M, Nadahara S, Shiozawa J, et al. (1990) Characterization of stress in doped and undoped polycrystalline silicon before and after annealing or oxidation with laser raman spectroscopy. *Journal of Electronic Materials* 19:407–411. doi: 10.1007/BF02657998
- Kazmerski LL (2006) Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150:105–135. doi: 10.1016/j.elspec.2005.09.004
- Kho TC, Black LE, McIntosh KR (2009) Degradation of Si-SiO₂ interfaces during rapid thermal annealing. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Hamburg, Germany, pp 21–25

-
- Kim SJ, Kim WJ, Sahoo Y, et al. (2008) Multiple exciton generation and electrical extraction from a PbSe quantum dot photoconductor. *Applied Physics Letters* 92:31107. doi: DOI:10.1063/1.2835920
- Kirkpatrick S (1973) Percolation and Conduction. *Rev Mod Phys* 45:574–588. doi: 10.1103/RevModPhys.45.574
- Ko SH, Chung J, Choi Y, et al. (2005) Subtractive Laser Processing of Low Temperature Inkjet Printed Micro Electric Components of Functional Nano-Ink for Flexible Electronics. *Proceedings of IPACK2005*. San Fransisco, pp 1–7
- Kobliska RJ, Solin SA (1973) Raman Spectrum of Wurtzite Silicon. *Phys Rev B* 8:3799–3802. doi: 10.1103/PhysRevB.8.3799
- Kowalski JM, Kowalski JE, Lojek B (2007) Microwave Annealing for Low Temperature Activation of As in Si. 2007. RTP 2007. 15th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors. Ieee, pp 51–56
- Lebrun J, Pascal C, Missiaen J (2012) The Role of Silica Layer on Sintering Kinetics of Silicon Powder Compact. *Journal of american ceramic society* 95:1514–1522.
- Lechner RW (2009) Silicon Nanocrystal Films for Electronic Applications. 1–227.
- Lechner RW, Stegner AR, Pereira RN, et al. (2008) Electronic properties of doped silicon nanocrystal films. *Journal of Applied Physics* 104:053701. doi: 10.1063/1.2973399
- Lechner RW, Wiggers H, Brandt MS, Stutzmann M (2007) Thermoelectric effect in laser annealed printed nanocrystalline silicon layers. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 264:262–264. doi: 10.1002/pssr.200701198
- Lee JN, Choi YW, Lee BJ, Ahn BT (1997) Microwave-induced low-temperature crystallization of amorphous Si thin films. *Journal of applied physics* 82:2918–2921.
- Lee JY (2003) Rapid thermal processing of silicon solar cells-passivation and diffusion. Albert Ludwigs University Freiburg
- Lee Y, Hu S, Water W, et al. (2007) Improved optical and structural properties of ZnO thin films by rapid thermal annealing. *Solid State Communications* 143:250–254. doi: 10.1016/j.ssc.2007.05.021
- Li X, He Y, Swihart MT (2004) Surface functionalization of silicon nanoparticles produced by laser-driven pyrolysis of silane followed by HF-HNO₃ etching. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 20:4720–7.
- Lin G, Lin C, Kuo H (2007) Improving carrier transport and light emission in a silicon-nanocrystal based MOS light-emitting diode on silicon nanopillar array. *Applied Physics Letters* 93:122:9–11. doi: 10.1063/1.2778352
- Linford MR, Chidsey CED (1993) Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces. *Journal of the American Chemical Society* 115:12631–12632. doi: 10.1021/ja00079a071
- Linford MR, Fenter P, Eisenberger PM, Chidsey CED (1995) Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon. *Journal of the American Chemical Society* 117:3145–3155. doi: 10.1021/ja00116a019
- Liong WL, Sreekantan S, Hutagalung SD, Materials A (2009) Effect of Concentration of Sodium Borohydrate on the Synthesis of Silicon Nanoparticles via Microemulsion Route. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 59:419–422.

- Lipiński M (2010) Silicon nitride for photovoltaic application. *Materials Science and Engineering* 46:69–87.
- Lölgen P, Leguijt C, Eikelboom JA, et al. (1993) Aluminium back-surface field doping profiles with surface recombination velocities below 200 cm/s. *IEEE 23rd Photovoltaic Specialists Conference*. pp 236–242
- Loopstra OB (1992) Amorphous Mo/Si multilayers: interdiffusion and structural relaxation; crystallization. Technische Universiteit Delft
- Lu K, Tu KN (2007) Point contact reactions between Ni and Si nanowires and reactive epitaxial growth of axial nano-NiSi/Si. *Applied Physics Letters* 90:253111. doi: 10.1063/1.2750530
- Luo Q, Jones a. H (2010) High-precision determination of residual stress of polycrystalline coatings using optimised XRD-sin 2ψ technique. *Surface and Coatings Technology* 205:1403–1408. doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.108
- Maex K, Van Rossum M (1995) properties of metal silicides. 357.
- Mansfield LM, Repins IL, Pankow JW, et al. (2011) Sodium-Doped Molybdenum Targets for Controllable Sodium Incorporation in CIGS Solar Cells Preprint. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference
- Martel A (2011) Caractérisation d'une poudre nanométrique de MoSi₂ et étude du procédé de moulage par injection de poudres. Université de Montréal
- Masala O, Seshadri R (2004) Synthesis Routes for Large Volumes of Nanoparticles. *Annual Review of Materials Research* 34:41–81. doi: 10.1146/annurev.matsci.34.052803.090949
- Mathieu H (2004) *Physique des semiconducteurs et composants électroniques*, 5^{ème} édit. 826.
- Mavoori J, Singh R, Narayanan S, Chaudhuri J (1994) Experimental evidence of photoeffects in silicon rapid isothermal diffusion. *Applied Physics Letters* 65:1935–1937. doi: 10.1063/1.112822
- Mayadas AF, Shatzkes M (1970) Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces. *Physical Review B* 1:1382–1389.
- Mayadas AF, Shatzkes M, Janak JF (1969) Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces. *Applied Physics Letters* 14:345–347. doi: 10.1063/1.1652680
- Meier C, Lüttjohann S, Kravets VG, et al. (2006) Raman properties of silicon nanoparticles. *Physica E* 32:155–158. doi: 10.1016/j.physe.2005.12.030
- Meliorum (2008) Meliorum website. <http://www.meliorum.com/>. Accessed 2 Apr 2013
- Mimura A, Fujii M, Hayashi S, et al. (2000) Photoluminescence and free-electron absorption in heavily phosphorus-doped Si nanocrystals. *Phys Rev B* 62:12625–12627. doi: 10.1103/PhysRevB.62.12625
- Mokry CR, Sompson PJ, Knights A (2009) Role of vacancy-type defects in the formation of silicon nanocrystals. *Journal of applied physics* 105:114301.1–114301.6.
- Möller HJ, Welsch G (1985) Sintering of Ultrafine Silicon Powder. *Journal American Ceramic Society* 68:320–325.

-
- Nanda KK (2009) Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model. *Pramana - Journal of Physics* 72:617–628. doi: 10.1007/s12043-009-0055-2
- Nast O, Wenham SR (2000) Elucidation of the layer exchange mechanism in the formation of polycrystalline silicon by aluminum-induced crystallization. *Journal of applied physics* 88:124–132.
- Nayfeh OM, Rao S, Smith A, et al. (2004) Thin Film Silicon Nanoparticle UV Photodetector. *IEEE Photonics Technology Letters* 16:1927–1929. doi: 10.1109/LPT.2004.831271
- Nelles J, Sendor D, Ebbers A, et al. (2007) Functionalization of silicon nanoparticles via hydrosilylation with 1-alkenes. *Colloid and Polymer Science* 285:729–736. doi: 10.1007/s00396-006-1622-4
- Nelles J, Sendor D, Petrat FM, Simon U (2009) Electrical properties of surface functionalized silicon nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 12:1367–1375. doi: 10.1007/s11051-009-9676-0
- Nelles J, Simon U (2011) Silicon Nanoparticles Stabilized with Organic Molecules: Building Blocks for Printable Electronics? E-MRS 2011 spring and MRS Bilateral Conference on Energy
- Nicollian EH, Goetzberger A (1967) MOS STUDY OF INTERFACE-STATE TIME CONSTANT DISPERSION. *Applied Physics Letters* 10:60–62. doi: 10.1063/1.1754846
- Niesar S, Dietmueller R, Nesswetter H, et al. (2009) Silicon/organic semiconductor heterojunctions for solar cells. *physica status solidi (a)* 206:2775–2781. doi: 10.1002/pssa.200925322
- Niesar S, Fabian W, Petermann N, et al. (2011) Efficiency Enhancement in Hybrid P₃HT/Silicon Nanocrystal Solar Cells. *Green* 1:339. doi: 10.1515/GREEN.2011.034
- Niesar S, Stegner AR, Pereira RN, et al. (2010) Defect reduction in silicon nanoparticles by low-temperature vacuum annealing. *Applied Physics Letters* 96:193112. doi: 10.1063/1.3428359
- Nonnenmacher M, Wickramasinghe HK (1992) Scanning probe microscopy of thermal conductivity and subsurface properties. *Applied Physics Letters* 61:168–170. doi: 10.1063/1.108207
- O'Regan B, Grätzel M (1991) A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353:737–740.
- Ostraat ML, Atwater H a, Flagan RC (2005) The feasibility of inert colloidal processing of silicon nanoparticles. *Journal of colloid and interface science* 283:414–21. doi: 10.1016/j.jcis.2004.09.032
- Paillard V, Puech P, Laguna MA, et al. (1999) Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals. *Journal of Applied Physics* 86:1921–1924. doi: 10.1063/1.370988
- Park N-M, Choi C-J, Seong T-Y, Park S-J (2001) Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride. *Physical Review Letters* 86:1355–1357. doi: 10.1103/PhysRevLett.86.1355

- Park S, Cho E, Hao X, et al. (2008) Study of silicon quantum dot p-n or p-i-n junction devices on c-Si substrate. Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices. pp 316–319
- Van der Pauw LJ (1958a) A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. Philips technical review 20:220–224.
- Van der Pauw LJ (1958b) A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. Philips Research Reports 13:1–9.
- Pawlow P (1909) Untitled. Z Phys Chem 65:1.
- Pereira RN, Niesar S, You WB, et al. (2011) Solution-Processed Networks of Silicon Nanocrystals: The Role of Internanocrystal Medium on Semiconducting Behavior. The Journal of Physical Chemistry C 115:20120–20127.
- Perelaer J, De Laat AWM, Hendriks E, Schubert US (2008) Inkjet-printed silver tracks : low temperature curing and thermal stability investigation. Journal of Materials Chemistry 18:3209–3215. doi: 10.1039/b720032c
- Perichon S, Lysenko V, Remaki B, et al. (2000) Technology and micro-Raman characterization of thick meso-porous silicon layers for thermal effect microsystems. Sensors and Actuators 335–339.
- Petermann N, Stein N, Schierning G, et al. (2011) Plasma synthesis of nanostructures for improved thermoelectric properties. Journal of Physics D: Applied Physics 44:174034. doi: 10.1088/0022-3727/44/17/174034
- Peters S (2004) Rapid Thermal Processing of Crystalline Silicon Materials and Solar Cells. Universität Konstanz
- Pi XD, Zalloum OHY, Knights AP, et al. (2006) Electrical conduction of silicon oxide containing silicon quantum dots. Journal of Physics: Condensed Matter 18:
- Poilblanc R, Crasnier F (2006) Spectroscopies infrarouge et Raman, Grenoble S. EDP Sciences
- Polte J, Erler R, Thünemann AF, et al. (2010) Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied via in situ Small Angle X-ray Scattering at Millisecond Time Resolution. ACS nano 4:1076–1082.
- Polyanskiy M <http://refractiveindex.info/>.
- Preu R, Wolf A, Hofmann M, et al. (2010) Challenges and advances in back-side metallization. Photovoltaics International 64–75.
- Queeney KT, Herbots N, Shaw JM, et al. (2004) Infrared spectroscopic analysis of an ordered Si/SiO₂ interface. Applied Physics Letters 84:493. doi: 10.1063/1.1644030
- Rafiq MA, Tsuchiya Y, Mizuta H, et al. (2005) Charge injection and trapping in silicon nanocrystals. Applied Physics Letters 87:182101. doi: 10.1063/1.2119431
- Raman C (1928) A new radiation. Indian Journal of Physics 2:387–398.
- Raman C, Krishnan K (1928) A New Type of Secondary Radiation. Nature 121:501–502.
- Rao R, Sun GC (2004) Microwave annealing enhances Al-induced lateral crystallization of amorphous silicon thin films. Journal of Crystal Growth 273:68–73. doi: DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.07.089
- Reeves D (2008) A Study of Silicon Nanoparticles with Applications to Medical Resonance Imaging. 2008 NNIN REU Research Accomplishments 90–91.

-
- Richter H, Wang ZP, Ley L (1981) The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications* 39:625–629. doi: DOI: 10.1016/0038-1098(81)90337-9
- Rier C, Schierning G, Wiggers H, Schmechel R (2010) Photovoltaic Devices from Silicon Nanoparticles. *Materials Research Society Symposium Proceedings Volume 1260* 1260:1–5.
- Rivero C (2005) Contraintes mécaniques induites par les procédés de la microélectronique : développement des contraintes lors des réactions Co-Si et Ni-Si. UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III
- Rosso-Vasic M (2008) Synthesis and Photophysics of Functionalized Silicon Nanoparticles.
- Roux J-N, Rodts S, Stoltz G (2007) Introduction à la physique statistique et à la physique quantique - cours ENPC - IMI - 2ème année.
- Rowe DM (2006) *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*, CRC Press. Taylor & Francis Group, LLC
- S'Tile (2012) S'Tile company webpage. <http://www.silicontile.com/>. Accessed 12 Dec 2012
- Savary E (2011) Apport du chauffage par micro-ondes à l'élaboration de matériaux fonctionnels. Université de Caen
- Schierning G, Theissmann R, Wiggers H, et al. (2008) Microcrystalline silicon formation by silicon nanoparticles. *Journal of applied physics* 103:084305.
- Scholz M, Gjukic M, Stutzmann M (2009) Silver-induced layer exchange for the low-temperature preparation of intrinsic polycrystalline silicon films. *Applied Physics Letters* 94:12108–121083. doi: 10.1063/1.3059560
- Schwesig D, Schierning G, Theissmann R, et al. (2011) From nanoparticles to nanocrystalline bulk: Percolation effects in field assisted sintering of silicon nanoparticles. *Nanotechnology* 22:135601.
- Seino K, Bechstedt F, Kroll P (2009) Influence of SiO₂ matrix on electronic and optical properties of Si nanocrystals. *Nanotechnology* 20:135702. doi: 10.1088/0957-4484/20/13/135702
- Seto JYW (1975) The electrical properties of polycrystalline silicon films. *Journal of applied physics* 46:5247–5254.
- Shah A V, Schade H, Vanecek M, et al. (2004) Thin-film silicon solar cell technology. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 12:113–142. doi: 10.1002/pip.533
- Shaw NJ, Heuer AH (1983) On particle coarsening during sintering of silicon. *Acta Metallurgica* 31:55–59. doi: DOI: 10.1016/0001-6160(83)90063-9
- Shimoda T, Matsuki Y, Furusawa M, et al. (2006) Solution-processed silicon films and transistors. *Nature* 440:783–786. doi: 10.1038/nature04613
- Shockley W, Queisser HJ (1961) Detailed Balance Limit of Efficiency of p/n Junction Solar Cells. *Journal of applied physics* 32:510–519.
- Slack GA (1995) New materials and performance limits for thermoelectric cooling. *Handbook of Thermoelectrics*
- Society-for-Automotive-Engineering (1971) Residual Stress Measurement by X-Ray Diffraction. Society-for-Automotive-Engineering

- Spear WE, Le Comber PG (1975) Substitutional Doping of Amorphous Silicon. *Solid State Communications* 17:1193–1195.
- Staebler DL, Wronski CR (1977) Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied Physics Letters* 31:292–294.
- Straboni A (2004) Sintered semiconductor material.
- Street RA (1991) Amorphous hydrogenated silicon. 417.
- Stubbs SK, Hardman SJO, Graham DM, et al. (2010) Efficient carrier multiplication in InP nanoparticles. *Phys Rev B* 81:81303. doi: 10.1103/PhysRevB.81.081303
- Stull DR, Prophet H, States. U (1971) JANAF thermochemical tables [electronic resource] / D.R. Stull and H. Prophet, project directors, 2d ed. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, D.C. :
- Stupca M, Alsalhi M, Al Saud T, et al. (2007) Enhancement of polycrystalline silicon solar cells using ultrathin films of silicon nanoparticle. *applied physics letters* 91:063107.
- Stutzmann M (1994) Amorphous semiconductors. *Handbook on semiconductors*
- Sublemontier O, Lacour F, Leconte Y, Reynaud C (2009) CO₂ laser-driven pyrolysis synthesis of silicon nanocrystals and applications. *Journal of Alloys and Compounds* 483:499–502. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.07.233
- Surana K, Lepage H, Bellet D, et al. (2010) Towards silicon nanocrystals based solar cells: Morphological properties and conduction phenomena. *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*. pp 1868–1872
- Švrček V, Rehspringer J-L, Gaffet E, et al. (2005) Unaggregated silicon nanocrystals obtained by ball milling. *Journal of Crystal Growth* 275:589–597. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.12.012
- Švrček V, Slaoui A, Muller J-C (2004) Silicon nanocrystals as light converter for solar cells. *Thin Solid Films* 451-452:384–388. doi: 10.1016/j.tsf.2003.10.133
- Sze SM (1981) *Physics of semiconductor devices*, 2nd editio. Wiley&sons
- Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y, et al. (1990) Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles. *Applied Physics Letters* 56:2379–2380. doi: DOI:10.1063/1.102921
- Tanaka a., Saito R, Kamikake T, et al. (2007) Optical and photoelectron spectroscopic studies of alkyl-passivated silicon nanoparticles. *The European Physical Journal D* 43:229–232. doi: 10.1140/epjd/e2007-00103-0
- Thompson K, Gianchandani YBB, Booske J, Cooper RFF (2002) Direct silicon-silicon bonding by electromagnetic induction heating. *Journal of Microelectromechanical Systems* 11:285–292. doi: 10.1109/JMEMS.2002.800929
- Timmerman D, Izeddin I, Stallinga P, et al. (2008) Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications. *Nature Photonics* 2:105–109.
- Tobail O (2008) *Porous Silicon for Thin Solar Cell Fabrication*. Universität Stuttgart
- Tritt TM, Subramanian MA (2006) *Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird 's Eye View*. *MRS Bulletin* 31:188–198.
- Trupke T, Green MA, Würfel P (2002) Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. 92:4117–4122. doi: DOI:10.1063/1.1505677

-
- Trupke T, Shalav A, Richards BS, et al. (2006) Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90:3327–3338. doi: 10.1016/j.solmat.2005.09.021
- Tsai T-C, Yu L-Z, Lee C-T (2007) electroluminescence emission of crystalline silicon nanoclusters grown at a low temperature. *Nanotechnology* 18:
- Tsu R, Hernandez JG (1982) Temperature dependence of silicon Raman lines. *Applied Physics Letters* 41:1016–1018. doi: 10.1063/1.93394
- Vaillancourt J, Zhang H, Vasinajindakaw P, et al. (2008) All ink-jet-printed carbon nanotube thin-film transistor on a polyimide substrate with an ultrahigh operating frequency of over 5 GHz. *Applied Physics Letters* 93:243301–2433013. doi: 10.1063/1.3043682
- Vaucher S, Catala-Civera J-M, Sarua A, et al. (2006) Phase selectivity of microwave heating evidenced by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 99:113505. doi: 10.1063/1.2198931
- Veinot JGC (2006) Synthesis, surface functionalization, and properties of freestanding silicon nanocrystals. *Chemical communications (Cambridge, England)* 4160–8. doi: 10.1039/b607476f
- Veirman J (2011) Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
- Veprek S, Marecek V (1968) The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport. *Solid-State Electronics* 11:683–684. doi: 10.1016/0038-1101(68)90071-3
- Walters RJ, Bourianoff GI, Atwater H a (2005) Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals. *Nature materials* 4:143–146. doi: 10.1038/nmat1307
- Walther S, Jank MPM, Ebbers A, et al. (2008) Ion Implantation into Nanoparticulate Functional Layers. *AIP Conference Proceedings* 537–540. doi: 10.1063/1.3033681
- Wan Z, Huang S, Green M a, Conibeer G (2011) Rapid thermal annealing and crystallization mechanisms study of silicon nanocrystal in silicon carbide matrix. *Nanoscale research letters* 6:129. doi: 10.1186/1556-276X-6-129
- Wautelet M (1991) Estimation of the variation of the melting temperature with the size of small particles, on the basis of a surface-phonon instability model. *Journal of Physics D: Applied Physics* 24:343–346.
- Wautelet M (1990) Size Effect on the Melting (or Disordering) Temperature of Small Particles. *Solid State Communications* 74:1237–1239.
- Wenzel RN (1936) RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry* 28:988–994. doi: 10.1021/ie50320a024
- West J, Sears JW, Smith S, Carter M (2012) Photonic sintering - an example: photonic curing of silver particles. *Sintering of advanced materials: fundamentals and processes*, Woodhead P. pp 275–288
- Wilcoxon JP, Samara GA, Provencio PN (1999) Optical and Electronic Properties of Si Nanoclusters Synthesized in Inverse Micelles. *Physical review B, Condensed matter* 60:2704–2714. doi: 10.1103/PhysRevB.60.2704

- De Wolf I (1996) Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. *Semiconductor Science and Technology* 11:139–154. doi: 10.1088/0268-1242/11/2/001
- De Wolf I, Jiménez J, Landesman J-P, et al. (1998) Raman and Luminescence Spectroscopy for Microelectronics.
- Wronski CRM (1967) The size dependence of the melting point of small particles of tin. *British Journal of Applied Physics* 18:1731.
- Yakoub A, Saadaoui M, Benaben P, Iliev P (2012) High efficiency of Low-cost Spiral Antennas for RFID, Fully Printed by an Inline Inkjet Process. *Large Organic and Printed Electronics Conference proceedings LOPE-C 2012. Munich, Allemagne, p ...*
- Yakoub A, Saadaoui M, Cauchois R, et al. (2011) An Improved In-line Inkjet Printing Process for 3D Multilayer Passive Devices. *MRS Fall Meeting Proceedings*
- Yang J, Banerjee A, Guha S (1997) Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies. *Applied Physics Letters* 70:2975–2977. doi: 10.1063/1.118761
- Yang JS, Kim S, Kim YT, et al. (2008) Electrical characteristics of nano-crystal Si particles for nano-floating gate memory. *Microelectronics Journal* 39:1553–1555. doi: 10.1016/j.mejo.2008.03.016
- Yao Z, Stiglich J, Sudarshan TS (1999) Molybdenum Silicide Based Materials and Their Properties. *Journal of Materials Engineering and Performance* 8:291–304. doi: 10.1361/105994999770346837
- Zhang X, Neiner D, Wang S, et al. (2007) A new solution route to hydrogen-terminated silicon nanoparticles: synthesis, functionalization and water stability. *Nanotechnology* 18:095601. doi: 10.1088/0957-4484/18/9/095601
- Zhao J, Wang A, Green M a. (1999) 24.5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 7:471–474. doi: 10.1002/(SICI)1099-159X(199911/12)7:6<471::AID-PIP298>3.0.CO;2-7
- Zlatic V, Hewson AC (2008) *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, NATO Scien. Springer
- Zou J, Baldwin RK, Pettigrew KA, Kauzlarich SM (2004) Solution synthesis of ultrastable luminescent siloxane-coated silicon nanoparticles. *nanoleters* 4:1181–1186.
- Žymelka D, Saunier S, Molimard J, Goeuriot D (2011) Contactless monitoring of shrinkage and temperature distribution during hybrid microwave sintering. *Advanced Engineering Materials* 13:901–905. doi: 10.1002/adem.201000354

Annexes

Sommaire des annexes

Annexe A : Résolution de l'équation de Schrödinger.....	III
Annexe B : Equations et paramètres du taux de croissance du cou en fonction du mécanisme.....	VII
Annexe C : Description des paramètres d'impression.....	IX
Annexe D : Puissance du laser Raman	XI
Annexe E : Recuit photonique sur encres <i>Mell</i> et <i>ICGp</i>	XIII
Annexe F : Quelques remarques sur le recuit microondes	XV
Annexe G : Photoelectron Yield Spectroscopy	XXI
Annexe H : Syntaxes et valeurs des paramètres des programmes SILVACO	XXV
Annexe I : Programme SILVACO.....	XXIX
Annexe J : Résolution des modèles série et parallèle C(F) d'une jonction PN	XXXV
Bibliographie des annexes	XXXVII

Annexe A : Résolution de l'équation de Schrödinger

Puits quantique infini

Pour une boîte quantique (QD), la situation idéale correspond à une particule dans une boîte entourée de barrières de potentiels infinis ($V=\infty$ et donc $\psi=0$ à l'extérieur de cette dernière). La fonction d'onde et l'énergie des états discrets pour une boîte tridimensionnelle sont définis par

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \frac{\sin n_x \pi x}{a} \frac{\sin n_y \pi y}{b} \frac{\sin n_z \pi z}{c} \quad \text{Equation 1}$$

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad \text{Equation 2}$$

où n_x , n_y et n_z sont les états d'énergie et a , b et c les dimensions de la boîte selon x , y et z respectivement (Figure 1).

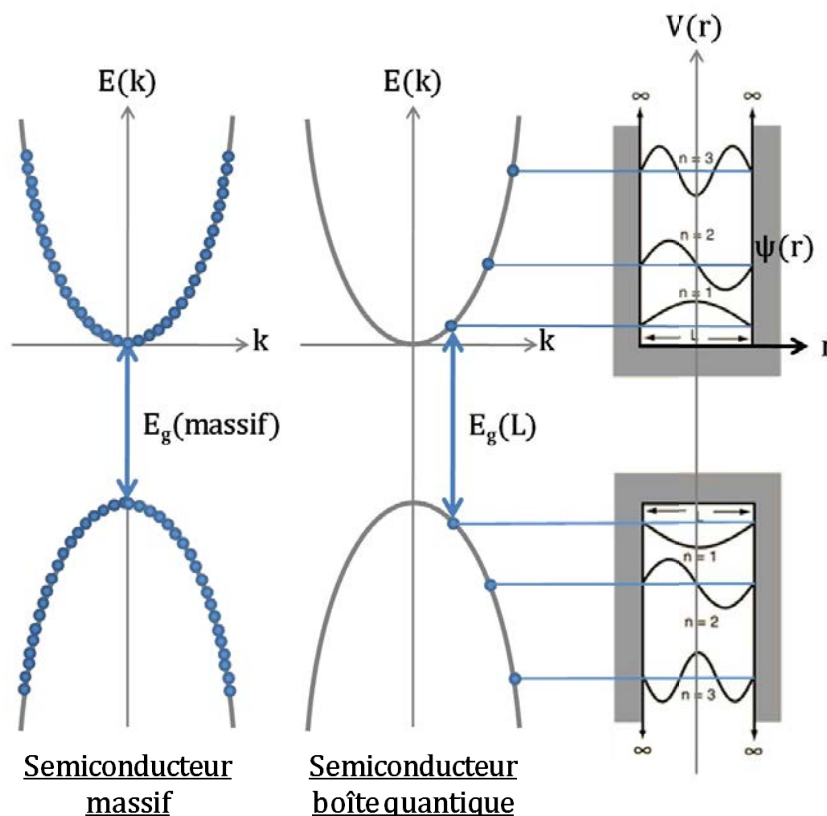


Figure 1 Bandes d'énergie de matériaux semiconducteurs massif (niveaux d'énergie continus séparés par une bande d'énergie interdite $E_g(\text{massif})$) et boîte quantique (niveaux d'énergie discrets). Les états d'énergie autorisés sont représentés. Ils correspondent à une solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

L'énergie de la bande interdite dans un matériau massif $E_g(\text{massif})$ correspond à la zone énergétique où aucun électron ne peut se trouver. Dans le cas d'une boîte quantique, l'énergie de bande interdite est supérieure à celle du matériau massif. Il faut ajouter une importante contribution, l'énergie de confinement des porteurs, à cette dernière. Elle est défini par $E_{\text{puits}}=E_{\text{puits}}(\text{électrons})+E_{\text{puits}}(\text{trous})$ et tend vers zéro avec l'accroissement de la taille des particules. En considérant que le niveau d'énergie le plus bas est obtenu pour $n=1$, l'énergie de confinement des porteurs dans une QD sphérique est donnée par (Schmid 2004)

$$E = \frac{h^2}{2m^*L^2} \text{ avec } 1/m^* = 1/m_e + 1/m_h \quad \text{Equation 3}$$

où L est le diamètre de la QD, m_e et m_h les masses effectives des électrons et des trous respectivement et h la constante de Planck.

Une autre énergie doit être ajoutée à la bande interdite du matériau massif E_o et E_{well} afin de décrire complètement le système. Lorsqu'un électron et un trou se trouvent spatialement proches une interaction mutuelle existe entre les deux : l'interaction coulombienne. Elle doit être multipliée par un coefficient décrivant l'écrantage des charges par le cristal. Une estimation est donnée par la relation suivante

$$E_{\text{Coulomb}} = -1,8e^2/2\pi\epsilon\epsilon_0L \quad \text{Equation 4}$$

où ϵ_o est la constant diélectrique du vide, e la charge de l'électron et L le diamètre du cristal.

Finalement grâce à tous ces paramètres une estimation de l'énergie de la bande interdite d'une QD sphérique en fonction de son diamètre $E_g(L)$ est donnée par

$$E_g(QD) = E_g(\text{massif}) + E_{\text{puits}} + E_{\text{Coulomb}}$$

$$E_g(L) = E_o + \frac{h^2}{2m^*L^2} - \frac{1,8e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0L} \quad \text{Equation 5}$$

Puits quantique infini

Un puits quantique fini de largeur $2a$ selon x et de profondeur $-V_o$ est considéré. L'équation de Schrödinger non dépendante du temps dans ce cas est donnée par

$$\psi(x) = \begin{cases} \alpha e^{Kx} + \beta e^{-Kx} & \text{si } x \leq -a \\ \gamma e^{ikx} + \delta e^{-ikx} & \text{si } -a \leq x \leq a \\ \alpha e^{Kx} + \beta e^{-Kx} & \text{si } x > a \end{cases} \quad \text{Equation 6}$$

$$\text{avec } K = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}, k = \frac{\sqrt{-2m(E + V_0)}}{\hbar}$$

où $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \rho$ et σ sont des constantes, m la masse du porteur de charge, \hbar la constante de Planck réduite et E l'état d'énergie stationnaire.

Après résolutions et simplification en prenant en compte les conditions aux limites et les conditions de continuité de $\psi(x)$ et de sa dérivée, deux conditions doivent être respectées :

- i. $K=k \tan(ka)$: les solutions du système global sont alors obtenues avec $\gamma=\delta \neq 0$ (fonctions paires) ;
- ii. $K=-k \cot(ka)$: les solutions du système global sont alors obtenues avec $\gamma=-\delta \neq 0$ (fonctions impaires).

Ces deux solutions sont deux équations de quantification d'énergie : elles fixent les conditions que E doit respecter pour pouvoir être associé à un état stationnaire (k et K sont donnés par l'Equation 6).

Il est commode de résoudre ces équations par une méthode graphique. On se place dans le plan (ka, Ka) et on considère alors

$$Ka = ka \tan(ka), \quad Ka = -ka \cot(ka) \quad \text{Equation 7}$$

Par ailleurs,

$$(Ka)^2 + (ka)^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} a^2 + \frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2} a^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} a^2 \quad \text{Equation 8}$$

Lorsque E décrit $[V_0, 0]$, le couple (ka, Ka) décrit, dans le quart de plan des coordonnées positives, un quart de cercle de rayon $(2mV_0)^{1/2}a/\hbar$. Les énergies autorisées des états stationnaires correspondent donc aux intersections de ce $\frac{1}{4}$ de cercle avec les courbes définies par chacune des deux équations de quantification. La Figure 2 représente cette résolution graphique pour des nanocristaux de deux diamètres : 1 et 4 nm, et pour trois valeurs de potentiel : 0,5 ; 1,9 et 3,2 eV correspondant à des NC Si dans une matrice de SiC, Si₃N₄ et SiO₂ respectivement. Il est visible que plus le potentiel du puits est élevé en valeur absolue plus le nombre d'états stationnaires est important. De même, en augmentant la largeur du puits (jusqu'à une certaine taille seulement où il n'y a plus de confinement et la mécanique classique s'applique de nouveau), le nombre d'états stationnaires augmente.

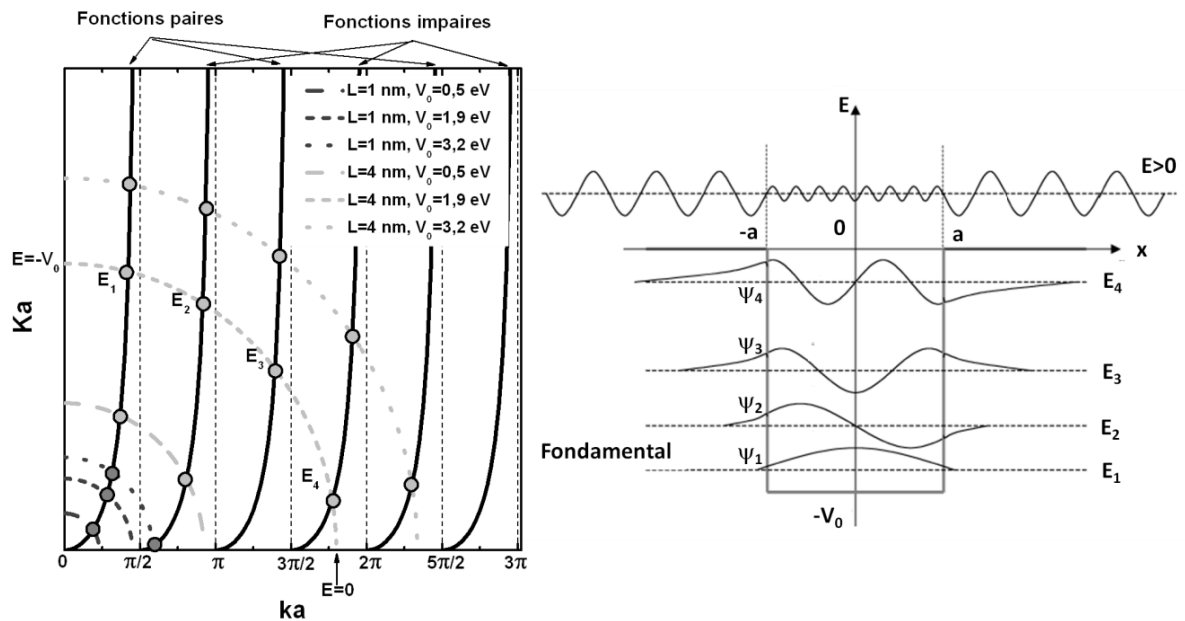


Figure 2 Résolution graphique des équations de quantification dans le plan (ka, Ka) pour des cristaux de 1 et 4 nm de diamètre et des barrières V_0 de 0,5 ; 1,9 et 3,2 eV. L'arc de cercle peut être vue comme une courbe paramétrée par l'énergie et la taille du cristal quand elle varie dans l'intervalle $[-V_0, 0]$. Les intersections de cet arc avec les autres courbes fixent les valeurs d'énergie quantifiées qui sont représentées à droite dans le puits quantique fini avec la forme de la fonction d'onde. Une fonction d'onde pour $E > 0$ est représentée. (Figure réalisée à partir de (Roux et al. 2007))

Un exemple de puits quantique à 4 états stationnaires est donné dans la Figure 2 de droite. L'amplitude de la fonction d'onde des états d'énergie diffusés $E > 0$ se trouve atténuée dans le puits tout en étant conservée en dehors.

Annexe B : Equations et paramètres du taux de croissance du cou en fonction du mécanisme

Les équations de taux de croissance du cou (\dot{x}/r) et des mécanismes de densification (retrait $\Delta L/L_0$) lors de la première étape du frittage sont souvent présentés dans la forme générale suivante

$$\left(\frac{\dot{x}}{r}\right)^m = \frac{H}{r^n} t$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{m/2} = -\frac{H}{2m r^n} t$$

Equation 9

où x est le rayon du cou, r le rayon de la sphère, t le temps, m et n des exposants numériques dépendant du mécanisme de coalescence (valeurs indiquées Table 1) et H une fonction contenant les paramètres géométriques et du matériau du système.

Table 1 Valeurs possible pour m , n et H apparaissant dans l'équation générale en fonction du mécanisme de frittage pour l'étape initiale.

Mécanisme (paramètre lié)	m	n	H ^a
Non-densifiant :			
Diffusion de surface (D_s)	7	4	$56D_s\delta_s\gamma_{sv}\Omega/kT$
Diffusion en volume depuis la surface (D_{ls})	5	3	$20D_{ls}\gamma_{sv}\Omega/kT$
Transport en phase gazeuse :			
- Evaporation-condensation (Δp)	3	2	$3p_o\gamma_{sv}\Omega/(2\pi mkT)^{1/2}kT$
- Diffusion de gaz (D_G)			
Densifiant :			
Diffusion aux joints de grain (D_{Gb})	6	4	$96D_{Gb}\delta_{Gb}\gamma_{sv}\Omega/kT$
Diffusion en volume depuis les joints de grain (D_{lGb})	4	3	$80\pi D_{lGb}\gamma_{sv}\Omega/kT$
Ecoulement plastique par mouvement des dislocations (η)	2	1	$3\gamma_{sv}/2\eta$

^a D_s , D_{ls} , D_G , D_{Gb} , D_{lGb} sont les coefficients de diffusion pour les diffusions de surface, de volume depuis la surface, en phase des gazeuse, au joint de grain, en volume proche des joints de grain. δ_s et δ_{Gb} sont les épaisseurs de diffusion de surface et au joint de grains. γ_{sv} est l'énergie spécifique de surface, Ω le volume molaire, p_o la pression de vapeur sur une surface plate, m la masse de l'atome, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et η la viscosité.

Le taux de croissance du cou (\dot{x}/r) exprimé en s^{-1} peut être obtenu à partir de ces relations (Table 2) en utilisant les équations données dans (Ashby 1974).

Table 2 taux de croissance du cou (\dot{x}/r) exprimé en s^{-1} en fonction du mécanisme de frittage

Mécanisme (paramètre lié)	Taux de croissance du cou (\dot{x}/r) en s^{-1}
Non-densifiant :	
Diffusion de surface (D_s)	$2D_s\delta_s\gamma_{sv}\Omega C^3/kT$
Diffusion en volume depuis la surface (D_{ls})	$2D_{ls}\gamma_{sv}\Omega C^2/kT$
Transport en phase gazeuse :	
- Evaporation-condensation (Δp)	$p_o\gamma_{sv}\Omega^2 C/(2\pi M_{Si}kT)^{1/2}kT$
- Diffusion de gaz (D_G)	-
Densifiant :	
Diffusion aux joints de grain (D_{Gb})	$4D_{Gb}\delta_{Gb}\gamma_{sv}\Omega C^2/xkT$
Diffusion en volume depuis les joints de grain (D_{lGb})	$4D_{lGb}\gamma_{sv}\Omega C^2/kT$
Ecoulement plastique par mouvement des dislocations (η)	$4/9.CN_x^2D_l\gamma_{sv}\Omega^3\gamma_{sv}(C-3/2.\mu x/\gamma_{sv}r)/kT$

C est la différence de courbure valant $2(r-x)/x^2-1/x$.

M_{Si} est la masse molaire du Si et μ son module de cisaillement.

Annexe C : Description des paramètres d'impression

Le logiciel de l'imprimante Dimatix 2800 (DMP 2800) propose un éditeur des paramètres de la cartouche.

- La forme d'onde : elle est décrite dans la Table 3. Les formes d'onde peuvent aussi être bien plus complexes avec des doubles rampes d'expansion ou de compression du fluide. Ces formes d'onde particulières peuvent être nécessaires à la formation de gouttes sans gouttes satellites.
- La tension d'expulsion : elle peut être fixée entre 0 et 40 V avec des pas de 0,1 V. Une tension plus élevée conduit à des gouttes plus rapides et plus grosses.
- La fréquence d'expulsion : elle peut être fixée entre 1 et 100 kHz. Elle permet de contrôler la vitesse d'impression. Cependant des fréquences trop importantes peuvent mener à des déviations de gouttes.
- La température d'éjection : elle peut être fixée entre 28 et 70 °C. Cela permet un contrôle de la viscosité de l'encre.
- Ménisque du vide (pouces d'eau) : il peut être contrôlé entre 0 et 5 avec des pas de 0,5. C'est un faible niveau de vide appliqué au réservoir de telle sorte qu'un ménisque concave soit formé à la surface de la buse. Cela permet d'empêcher l'encre de couler de la plaque à buses.
- Hauteur d'impression : Fixe la distance entre la plaque à buses et la surface du substrat. L'épaisseur du substrat est quant à elle entrée avant l'impression. Cette hauteur doit être suffisamment importante afin de permettre à la goutte de prendre sa forme sphérique. Mais une hauteur trop importante est néfaste car provoque souvent la création de gouttes déviées et satellitaires.
- Cycles de nettoyage : différentes actions peuvent être appliquées à la cartouche pour nettoyer les buses et la plaque à buse. Chaque procédé d'impression commence et termine par un cycle de nettoyage (qui peut être différent). Un autre cycle de nettoyage est défini et se déroule toutes les 20 bandes ou 1000 s durant l'impression ou toutes les 300 s lorsque la cartouche est à l'arrêt.
 - Purge : éjecte du fluide des buses
 - Spit : éjecte des gouttes des buses avec une certaine fréquence et durée.
 - Blot : tapote la cartouche sur le pad de nettoyage.

Le cycle de nettoyage est assez extrême et consomme une quantité d'encre relativement importante. Il s'est néanmoins montré nécessaire afin d'éviter le bouchage des buses.

Table 3 Paramètres d'impression pour les deux types d'encre utilisées

	Encre <i>Mel1, Mel2 et Mel3</i>	Encres <i>ICGn et ICGp</i>
Forme d'onde	Figure 3 1)	Figure 3 2)
Tension d'éjection (V)	Entre 20 et 40 en fonction de l'usure de la cartouche	
Fréquence d'éjection (kHz)	5	
Température d'éjection (°C)	<i>Mel1</i> : T_{amb} <i>Mel2</i> : 35 °C <i>Mel3</i> : T_{amb}	T_{amb}
Vide du ménisque (pouces d'eau)	2,0	
Hauteur d'impression (mm)	0,8	
Cycle de nettoyage	2x (purge 0.8 s, délais postérieur 2.0 s) + 2x (spit 800 ms, fréquence 1.5 kHz, post delay 2.0 s) + blot 5.0 s.	

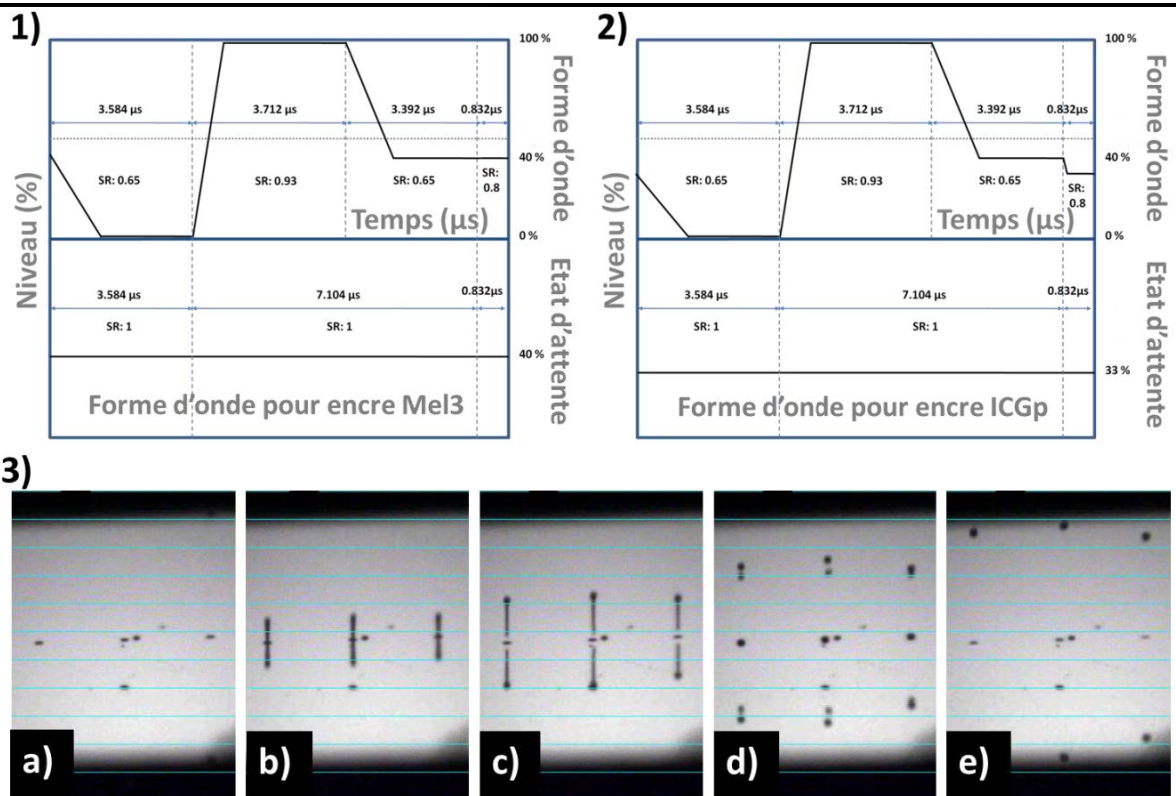
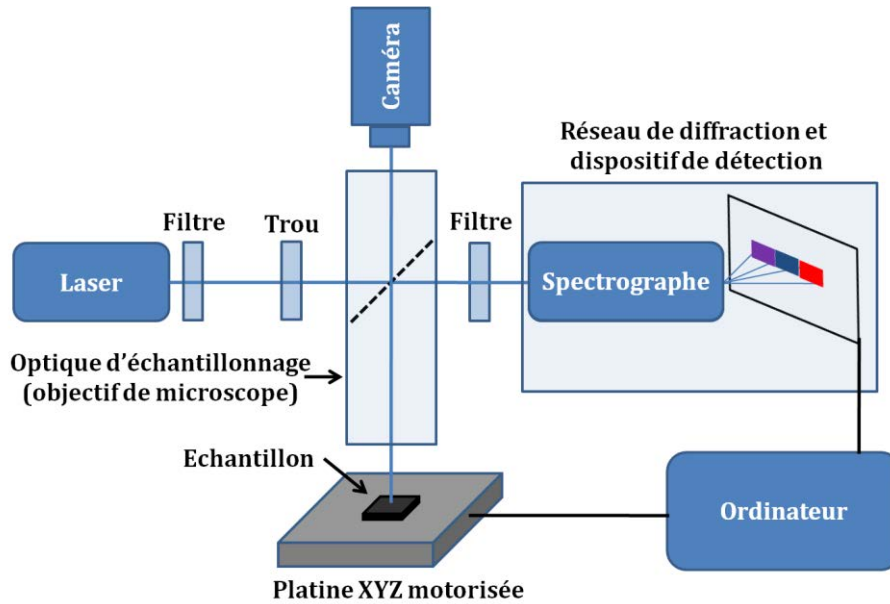


Figure 3 Forme d'onde pour les encres : 1) *Mel3*, 2) *ICGp*. 3) Images obtenues à partir du logiciel de visuo-gouttes de la DMP2800. Les différentes étapes pour l'obtention d'une goutte sphériques y sont visibles : a) repos, b) éjection du liquide, c) compression du fluide provoquant la création d'une goutte avec une queue, d) la goutte principale prend une forme sphérique et la queue forme une goutte satellite qui rattrape la goutte principale, e) une goutte parfaitement sphérique sans goutte satellite est formée et la tête est en attente d'une nouvelle forme d'onde.

Annexe D : Puissance du laser Raman

Figure 4 Représentation schématique du système μ Raman utilisé

Etant donné la taille des nanoparticules et l'hétérogénéité des couches, trois objectifs ($\times 10$, $\times 50$ et $\times 100$) ont pu être utilisés. Lorsqu'une grande précision est nécessaire et/ou que l'intensité réémise par l'échantillon est faible il est préférable d'utiliser un objectif $\times 100$. Au contraire l'objectif $\times 10$ est préférable pour moyenner les valeurs sur une plus grande surface et ainsi obtenir un spectre plus proche du spectre moyen de la couche. Afin d'éviter la recristallisation des couches par le laser incident il est préférable d'appliquer des puissances laser inférieures à $50 \mu\text{W}$, soit un filtre D₂ (voir Table 4 et Annexe C Table 1). Cependant dans des cas particuliers exposés plus tard, des puissances laser plus importantes peuvent être utilisées. Une ouverture de trou de $100 \mu\text{m}$ a été utilisée.

Table 4 Puissance du laser Raman en fonction de la longueur d'onde, du filtre neutre de densité et de l'objectif

Filtre neutre de densité (= transmittance)	488 nm			514 nm	
	Obj x10	Obj x50	Obj x100	Obj x50	Obj x100
Diamètre du spot laser	1,2 μm	850 nm	661 nm	896 nm	697 nm
Sans filtre (= 100%)	3.77 mW	2.30 mW	2.64 mW	1.68 mW	1.67 mW
D 0.3 (= 50%)	1.80 mW	1.13 mW	1.30 mW	872 μW	883 μW
D 0.6 (= 25%)	1.03 mW	626 μW	546 μW	422 μW	423 μW
D 1 (= 1%)	415 μW	243 μW	222 μW	154 μW	152 μW
D 2 (= 0.01%)	39 μW	30.4 μW	25.9 μW	18.6 μW	18.8 μW
D 3 (= 0.001%)	4.62 μW	2.87 μW	2.44 μW	2.18 μW	1.44 μW
Bruit à la lumière de la salle blanche		3.8 μW		5.6 μW	
Bruit dans l'obscurité		0.9 μW		0.9 μW	

La puissance du laser peut être modulée en plaçant un filtre neutre de densité sur le trajet du laser. En général, un filtre de densité D2 a été utilisé et deux acquisitions de 100 à 1000 s du même point ont été moyennées. Toutes les mesures ont été réalisées dans le noir afin de réduire les pics parasites dus à la lumière ambiante. Avant chaque mesure, un échantillon de c-Si a été mesuré afin de valider les expériences et de rendre possible une comparaison. Le maximum du pic de la référence doit se trouver à $520,7 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ (position du maximum du pic Lorentzien). Si la valeur mesurée diffère trop, le réglage est affiné. Finalement, dans l'idée de pouvoir comparer toutes les mesures entre elles, quelle que soit la taille des nanoparticules, et avec le modèle de confinement des phonons (PCM décrit dans le chapitre 1) toutes les mesures sont corrigées. Pour ce faire, les valeurs du déplacement Raman sont déplacées depuis la position mesurée ($520,7 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$) à la position de référence du PCM (522 cm^{-1}).

Annexe E : Recuit photonique sur encres *Mel1* et *ICGp*

Deux séries d'échantillons ont été recuites avec différents paramètres (Table 5).

Table 5 Conditions expérimentales pour recuit photonique en fonction de l'échantillon

Echantillon	Tension (V)	Nombre de pulse	Temps du pulse (μ s)	Densité de courant (J/cm^2)	Densité de puissance (kW/cm^2)
Encre <i>Mel1</i>					
A1	440	1	800	8,73	11
A2	400	1	800	8,83	8,5
A3	360	1	800	5,19	6,5
A4	340	1	800	4,46	5,6
A5	440	1	400	5,21	13
A6	440	1	1200	13	11
A7	540	1	200	4,73	24
A8	620	1	140	4,63	33
A9	550	3	1400	12	22
Encre <i>ICGp</i>					
B1	440	1	800	-	-
B2	400	1	800	-	-
B3	550	3	1400	-	-
B4	550	3	1400	-	-

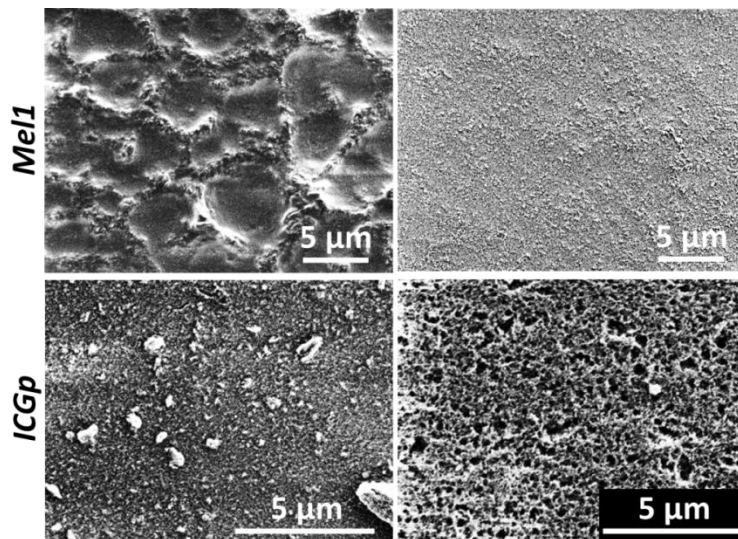


Figure 5 Exemples d'images MEB des couches recuites par recuit photonique montrant des morphologies de couche différentes

Des observations MEB ont été menées sur ces échantillons et pour chaque type d'encre deux morphologies de surface sont visibles (Figure 5). Concernant l'encre *MelI* la morphologie de gauche de la Figure 5 est associée à des couches visuellement plus grises/métallisées qui sont la preuve d'un degré de frittage plus avancé et/ou d'une carbonisation plus importante. Concernant l'encre de type p obtenue par électrogravure la morphologie de droite de la Figure 5 est typique du premier stade de coalescence de cette encre. Cependant, les analyses Raman et électrique ne montrent aucun changement notable.

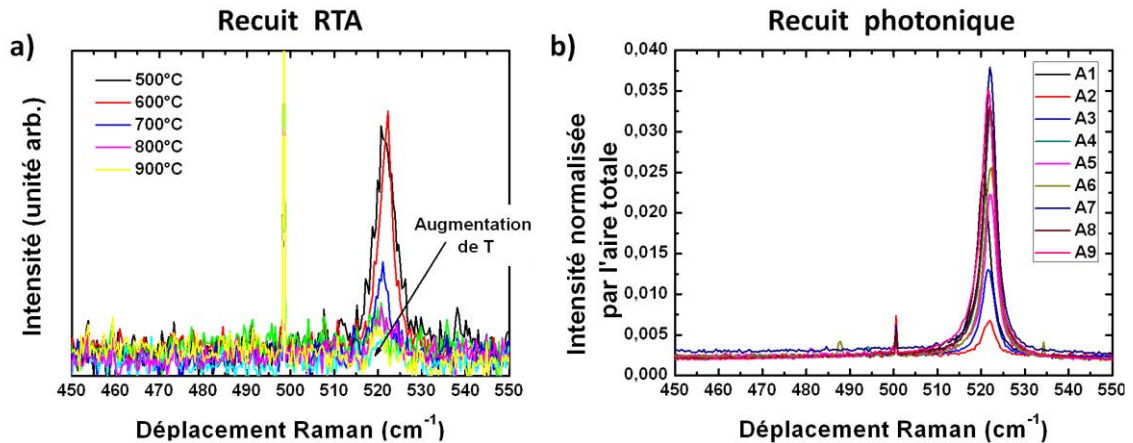


Figure 6 Spectres Raman des couches minces de NP Si (*MelI*) recuites par : a) RTA sous N_2 (H_2 5%) et b) recuit photonique sous argon.

Des analyses Raman ont été faites sur ces échantillons et sont comparées à un recuit RTA de 5 min sous N_2 (H_2 5%) – 10 °C/s (Figure 6). Concernant l'encre *MelI*, le recuit RTA a été abandonné à cause de la carbonisation de la surface entraînant la diminution très forte de l'intensité du pic de c-Si pour des températures de recuit supérieures à 600 °C (Figure 6 a). Après recuit photonique les spectres Raman ne montrent pas de carbonisation et le pic de c-Si est donc le plus intense. Cependant, aucune tendance ne se détache de l'exploitation de ces spectres en fonction des conditions expérimentales.

Des mesures électriques réalisées sur ces échantillons montrent que la conductivité a été restaurée pour certains recuits (résistance carré que quelques dizaines de $M\Omega$). La phase carbonée présente après les recuits RTA n'étant pas formée le recuit photonique apparaît donc comme un candidat au grand potentiel pour la formation de couches minces de Si imprimé. Des expériences complémentaires sur une encre mieux conçue sont présentées dans le chapitre 3 (section 3.4).

Concernant les échantillons imprimés à partir de l'encre *ICGp* obtenue par électrogravure l'intensité du pic Raman à 522 cm^{-1} diminue largement par rapport à une couche séchée à 150 °C. Cependant aucune variation de I et ω n'est observée. Le recuit photonique ne semble pas avoir d'impact sur ces NP Si, en tout cas pas avec les paramètres expérimentaux testés. Cela a de nouveau été attribué à la présence d'une couche d'oxyde en surface des particules.

Annexe F : Quelques remarques sur le recuit microondes

Etant donné le grand nombre de paramètres pouvant avoir une influence sur le recuit μW et sur les propriétés des couches quelques remarques complémentaires sont nécessaires.

Rôle du dopage

Comme expliqué précédemment, le couplage du Si non dopé avec le champ électromagnétique est faible à température ambiante. C'est pourquoi il est nécessaire de le chauffer afin de permettre la création de thermo-porteurs. Dans le cas du Si dopé, des porteurs libres existent déjà dans les bandes conduction (type n) ou de valence (type p) et peuvent interagir avec le champ EM. L'usage de NP Si dopées est donc très intéressant afin de permettre un chauffage sans suscepteur et/ou d'augmenter la vitesse de chauffe aux basses températures ($<800\text{ }^\circ\text{C}$).

L'encre *ICGp* a été imprimée sur des substrats en quartz. Comme discuté dans le chapitre 2, elles sont recouvertes d'un oxyde en surface. Ces échantillons ont suivi les mêmes procédés de recuit que les échantillons précédents : 4 températures (700, 800, 900 et 1000 $^\circ\text{C}$) et deux durées de palier (sans palier et 5 min de palier). Les rampes appliquées sont d'environ 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Cependant, durant les expériences le couplage des échantillons est apparu à des températures plus basses ($<600\text{ }^\circ\text{C}$). De plus, les puissances réfléchies se sont avérées plus faibles que lors des recuits des NP Si non dopées. Ces deux paramètres sont le signe de plus grande absorption des couches à plus faible température et donc un signe de la participation des porteurs libres à l'échauffement.

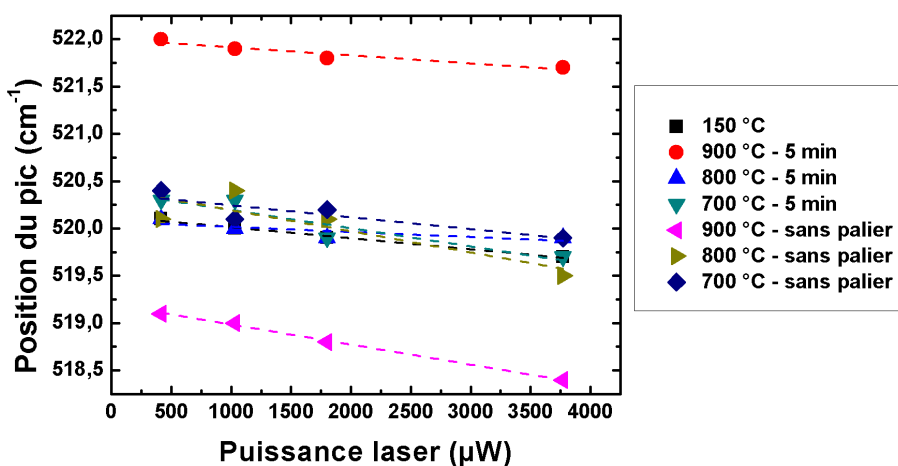


Figure 7 Etude en puissance des échantillons recuits au μW de l'encre *ICGp*

Les particules étant oxydées aucune modification du spectre Raman n'apparaît avant un recuit à 900 $^\circ\text{C}$ (Figure 7). De plus, comme il a déjà été observé pour les autres échantillons,

l'intensité du pic Raman diminue avec l'augmentation de la température de recuit, si bien que les pics des échantillons recuits à 900 °C (5 min) et à 1000 °C sont noyés dans le fond continu. Une oxydation des nanoparticules n'est pas à écarter. Elle est en général atteinte à de plus hautes températures (>1100 °C), cependant ces NP étant particulièrement petites, il est fort probable qu'une majeure partie du volume de la NP soit oxydée à de plus faibles températures et plus rapidement.

L'étude du déplacement du pic en fonction de la puissance d'excitation laser ne montre pas de changement de conductivité thermique (pentes des droites de la Figure 7). Seul un léger déplacement $\Delta\omega(P=0)$ est visible pour les recuits à 900 °C confirmant que des températures plus élevées sont nécessaires à la frittage de ces NP.

Rôle du substrat

Lors d'un recuit μW , tout ce qui est inclus dans la cavité peut modifier la répartition du champ EM et donc avoir une incidence sur l'absorption ou la réflexion de ce dernier. Un élément est apparu comme particulièrement important lors de nos expériences : le choix du substrat. En effet, les échantillons présentés ici étant des couches minces sur quartz (transparent aux μW), le volume de matériau couplant est très faible. Ces substrats ont été choisis afin de permettre une étude électrique et optique des couches.

Quelques expériences ont cependant été réalisées avec des couches déposées sur une plaquette de silicium dopé (n ou $p \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et oxydée thermiquement (SiO_2 20 nm). Elles montrent que l'utilisation d'un substrat couplant aux μW peut avoir un effet très important sur le frittage. Un exemple à 900 °C est donné sur la Figure 8.

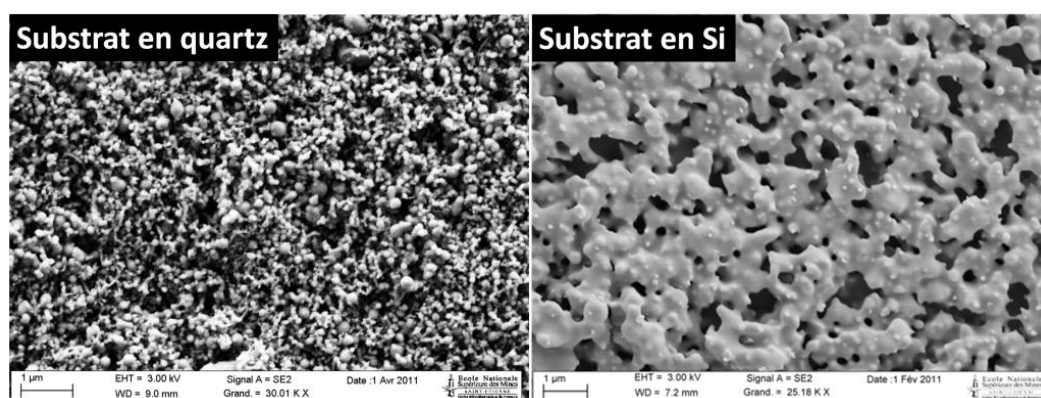


Figure 8 Images MEB de couches minces de NPs Si (PECVD) déposées sur quartz (gauche) et plaquette de Si dopé (droite) recuites aux μW à 900 °C sans palier ni rampe contrôlée.

La raison la plus probable est qu'un effet « plaque chauffante » soit produit augmentant fortement la température en ajoutant un processus de chauffage par conduction thermique.

Contamination et oxydation dans la cavité microondes

Il est important de noter que le four μW utilisé dans cette étude est un équipement initialement développé pour le frittage de céramique de volume de l'ordre de la dizaine de centimètres. L'utilisation d'échantillons de petit volume nécessite l'utilisation d'un creuset afin de confiner l'élévation de température autour de l'échantillon. Le creuset étant formé de matériaux réfractaires à base d'alumine (Al_2O_3) il est courant que des contaminations par ces éléments soient trouvées dans les matériaux recuits au μW . La Figure 9 montre une comparaison des spectres de pastilles de NPs Si comprimées à 150 MPa et recuites au RTC et μW à 1400 °C 5 min.

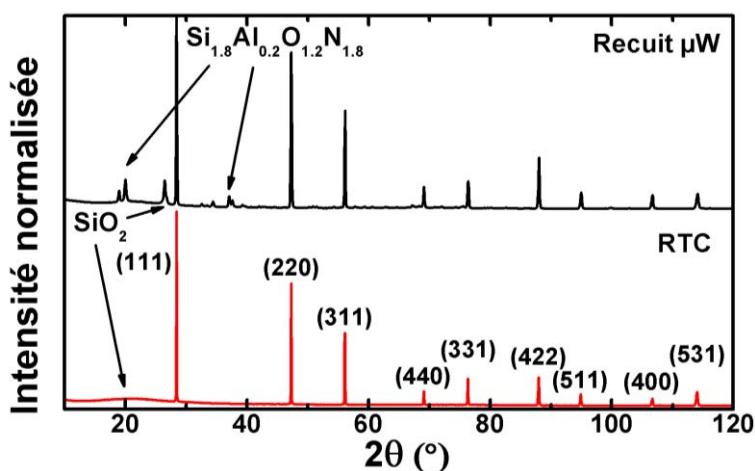


Figure 9 Spectres de Diffraction par Rayon X (DRX) sur des pastilles fabriquées par compression uniaxiale (150 MPa) et recuite au RTC et μW à 1400 °C 5 min avec une rampe de 50 °C/min.

Alors que la pastille RTC montre uniquement la présence de Si (toutes les orientations sont disponibles) et de SiO_2 en très faible quantité. Pour le recuit μW d'autres phases sont identifiées, notamment des composés Si, Al, O et N. L'azote provenant du gaz inerte utilisé pendant les recuits.

Un matériau conçu pour le recuit microondes : mélange de NPs de Si et SiC

Des expériences et caractérisations précédentes, il apparaît évident que l'utilisation du chauffage hydride est nécessaire pour le recuit de NPs Si non dopées dans la configuration que nous avons adoptée. En effet, il semble nécessaire de former des porteurs thermiques qui pourront réagir avec le champ électrique.

Une idée originale a donc été proposée : remplacer le suscepteur externe (anneau de SiC) par un suscepteur interne aux couches (des nanoparticules de SiC). Les objectifs sont divers : diminuer la température de coalescence des NPs Si en intégrant de manière volumique un

suscepteur et fabriquer des couches minces hybrides Si/SiC avec différentes concentrations de chaque élément.

Cette approche est dans l'esprit du jet de matière qui consiste à découpler les problématiques liées à la synthèse du matériau et celles liées au dépôt de ce dernier. En général les deux se font en parallèle et des contraintes importantes liées à un des deux aspects limitent les possibilités.

Des NP de SiC ($d_{\text{BET}} \sim 23$ nm) obtenues par PECVD ont été mélangées aux suspensions AEI (Figure 10). Pour cela une sonde à ultrason a été insérée dans les mélanges de NPs et d'éthanol et la suspension mélangée durant plusieurs heures. Des mélanges (à 10 wt% de NPs) à différentes proportions en masse de NPs ont été fabriqués : $\text{Si}_{95}\text{SiC}_5$, $\text{Si}_{90}\text{SiC}_{10}$, $\text{Si}_{75}\text{SiC}_{25}$ et $\text{Si}_{50}\text{SiC}_{50}$.

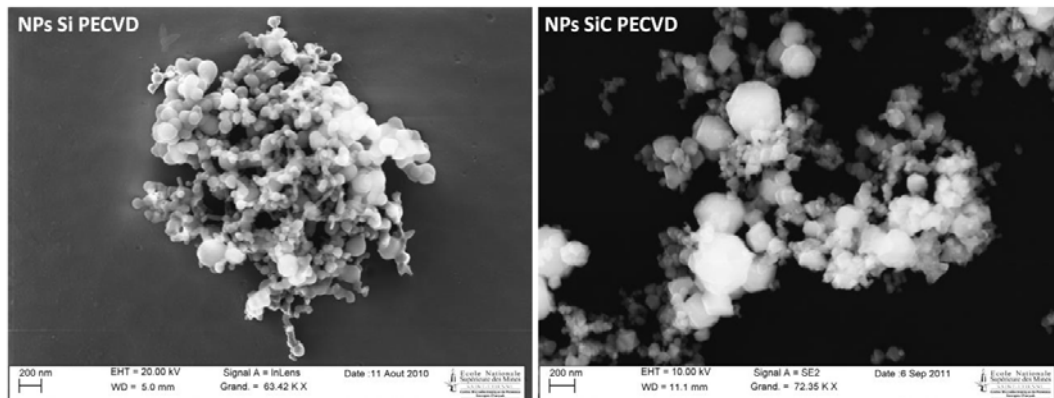


Figure 10 Images MEB des NPs de Si AEI (gauche) et de SiC (droite) obtenues par PECVD

Les suspensions ont ensuite été déposées sur des substrats en quartz par « spin coating » à 1000 rpm pendant 10 s deux fois afin d'augmenter l'épaisseur des couches et recuites au four μW 5 min (sans rampe contrôlée ~ 20 °C/min à deux températures : 1000 et 1100 °C, où des changements microstructuraux doivent commencer à apparaître pour des NPs oxydées en surface (Figure 11).

La première observation est que la conductivité thermique après séchage des couches est modifiée par l'ajout de SiC. Cela est dû à une plus grande conductivité thermique du SiC (150-500 W/mK pour le SiC dépendamment de sa phase cristalline) par rapport au Si (148 W/mK) dans leurs formes massives (Ioffe Institute). Après un recuit à 1000 °C pendant 5 min, la valeur de $d\omega/dP$, et donc κ , augmente montrant ainsi qu'un changement morphologique a lieu. Pour un recuit à 1100 °C pendant 5 min, $d\omega/dP$, et donc κ , diminuent alors pour tous les mélanges sauf celui le plus chargé en SiC. Ce comportement est difficilement explicable. Il serait cependant intéressant de pouvoir mélanger des NPs de SiC de taille inférieures dans les suspensions de Si imprimées plus haut montrant une coalescence à plus faible température.

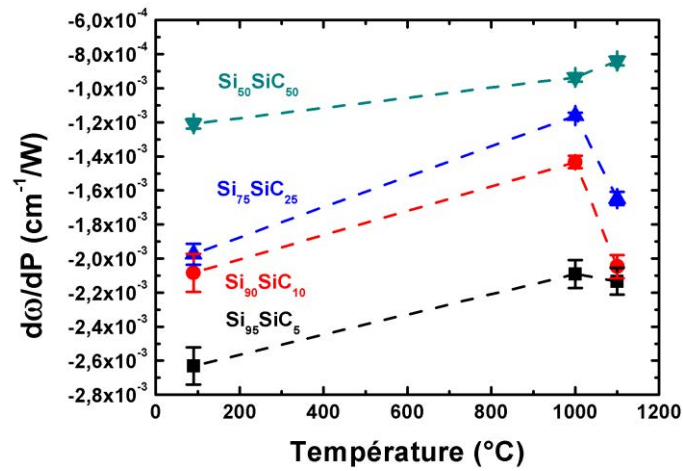


Figure 11 Paramètre $d\omega/dP$ en fonction de la température de recuit pour différentes compositions chimiques de couche

Des expériences menées avec les mêmes mélanges $\text{Si}_x\text{SiC}_{100-x}$ de NPs déposées cette fois sur des substrats en Si dopé semblent montrer que le choix du substrat a un impact important sur le recuit μW (Figure 12).

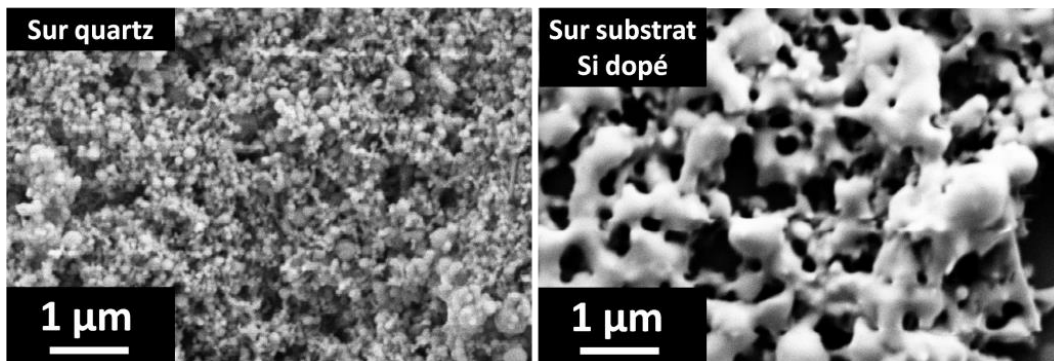


Figure 12 Images MEB d'une couche de NPs $\text{Si}_{90}\text{SiC}_{10}$ déposées par spin coating sur quartz (gauche) et sur Si dopé (droite) recuites à 1000°C

Annexe G : Photoelectron Yield Spectroscopy

La mesure des travaux de sortie (ϕ) des différentes électrodes et du Si imprimé s'avère nécessaire afin de comprendre comment s'alignent les bandes. Généralement ces mesures se réalisent par spectroscopie de photoélectron UV (UPS) mais un haut niveau de vide (vide secondaire ou même ultravide) est nécessaire rendant l'expérience coûteuse et lourde. De plus la mesure se faisant sous ultravide de fortes différences de travail de sortie (jusqu'à 1 eV) ont été mesurées en fonction de la présence ou non d'un oxyde natif (Jasieniak et al. 2011).

Pour les applications en électronique imprimée des mesures des matériaux oxydés sont donc les plus pertinentes. Une alternative est proposée par une nouvelle méthode, la spectroscopie de rendement de photoélectron (photoelectron yield spectroscopy - PYS) ou spectroscopie de photoélectron à l'air (photoelectron spectroscopy in air - PESA). Cette dernière propose une mesure de l'énergie d'ionisation ($E_{ionisation}$) d'un matériau à l'air. Elle représente l'énergie qu'il est nécessaire de fournir pour arracher un électron à ce matériau. C'est donc la différence d'énergie entre le niveau du vide et l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO).

Pour un métal, les bandes de conduction et de valence étant superposées, l'énergie d'ionisation est égale au travail de sortie ϕ . Pour des semiconducteurs et isolants non dopés le travail de sortie est égal à la somme de l'affinité électronique χ et la moitié d' E_g , alors que l'énergie d'ionisation est égale à $\chi + E_g$. Dans le cas où ils sont dopés, le travail de sortie est modifié par le déplacement du niveau de Fermi E_f en fonction de la concentration en impuretés et de leur nature. (Figure 13)

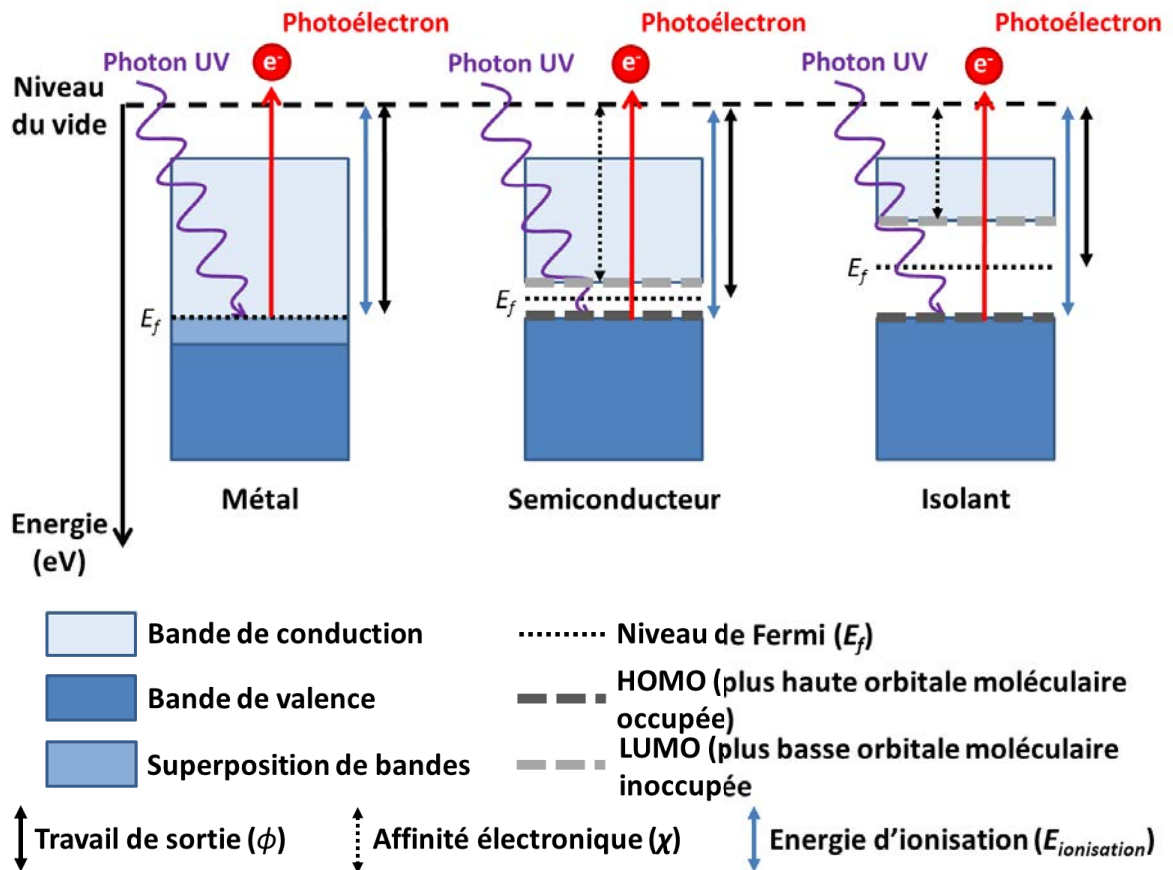


Figure 13 Diagrammes des niveaux énergétiques pour un métal, un semiconducteur et un isolant.

Pour cela un rayonnement UV est dirigé vers l'échantillon. Cette lumière fortement énergétique arrache un électron au matériau (Figure 13). Cet électron se combine avec une molécule de dioxygène gazeux pour créer un anion (O_2^-). Un faible champ électrique présent entre l'échantillon ($V=0$ V) et une anode ($V=80$ V) accélère cet anion vers une chambre à fort gradient de champ électrique ($V=100-2900$ V) remplie d'azote (N_2) (Figure 14 a). Un procédé avalanche se produit alors entre les anions O_2^- et les molécules d'azote N_2 (Figure 14 b). Les électrons libres sont alors collectés sur l'anode et corrélés via une calibration au rendement de photoélectron (Y_E).

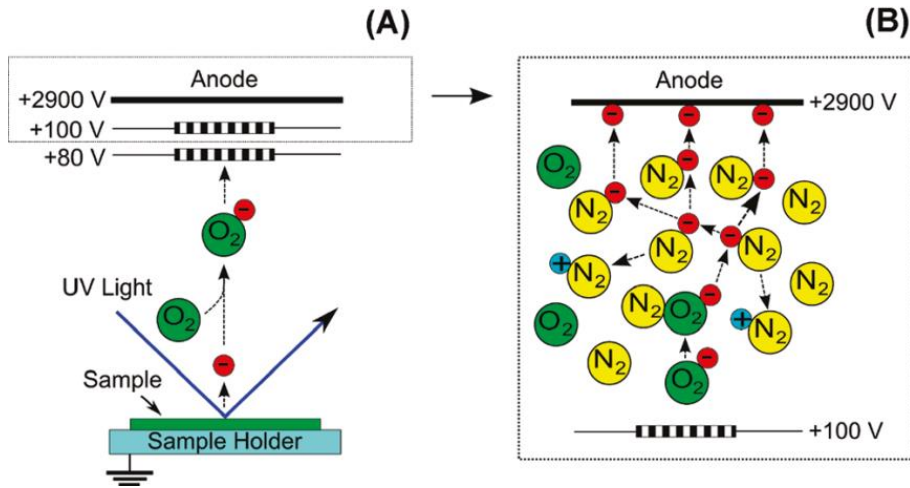


Figure 14 a) représentation schématique d'une mesure PYS et b) du procédé avalanche d'électron prenant place dans la chambre à haut gradient de voltage. (Jasieniak et al. 2011)

Le rendement d'électrons photo-émis (Y_E) est lié à l'énergie d'ionisation via l'Equation 10 (Gobeli and Allen 1962).

$$Y_E \propto (h\nu - E_{ionisation})^\xi \quad \text{Equation 10}$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents et ξ un paramètre de puissance dépendant du type du matériau ($\xi=2$ pour un métal et $\xi=3$ pour un semiconducteur) (RKI-Instruments).

Un spectre typique d'une mesure PYS est donné dans la Figure 15. La racine cubique du rendement d'émission ($Y_E^{1/3}$) est représentée en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents. En-dessous de l'énergie d'ionisation $Y_E^{1/3}$ est constant, c'est le niveau fondamental. Au-dessus du seuil de photoémission l'évolution de Y_E suit la loi décrite par l'Equation 10. L'intersection de cette droite et du niveau fondamental donne l'énergie d'ionisation ou le travail de sortie pour les métaux ou semiconducteurs.

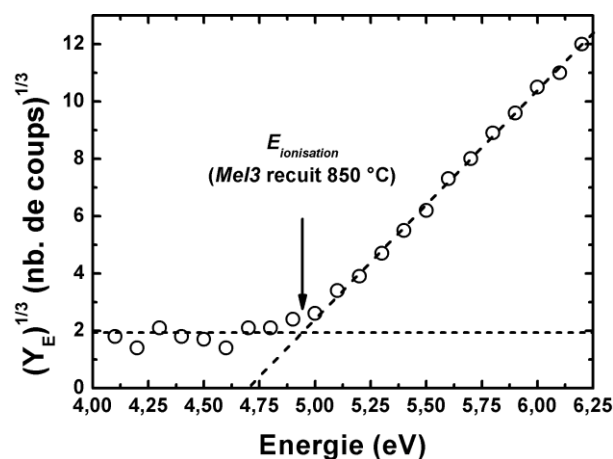


Figure 15 Spectre de la racine cubique du rendement d'émission ($Y_E^{1/3}$) en fonction de l'énergie des photons incidents pour une couche de Si imprimé Mel3 et recuite au RTA à 850 °C – 5 min sous N_2 (H_2 5%). Mesures réalisées à IMRA Europe.



Annexe H : Syntaxes et valeurs des paramètres des programmes SILVACO

Table Syntaxe : CONTACT

Paramètre	Description	Valeur défaut	Valeur utilisée
neutral	Spécifier que l'électrode est un contact ohmique	vrai	Dépend du type de l'électrode
reflect	Spécifier le coefficient de réflexion pour toutes les longueurs d'ondes arrivant au contact	0	1
surf.rec	Spécifier que la vitesse de recombinaison en surface est utilisée	faux	vrai
thermionic	Spécifier des émissions thermoïoniques dans le modèle de Schottky	faux	vrai
e.tunnel	Spécifier que le modèle de 'Schottky tunneling' est utilisé pour les électrons	faux	vrai
h.tunnel	Spécifier que le modèle de 'Schottky tunneling' est utilisé pour les trous	faux	vrai
mo.disilicide	Spécifier le disiliciure de molybdène comme un matériau d'électrode	faux	vrai

Table Syntaxe : MATERIAL

Paramètre	Description	Valeur utilisée
sopra	Spécifier l'index de réfraction pour un matériau par la base de données de Sopra	Dépend du matériau
index.file	Spécifier l'index de réfraction pour un matériau par le programmeur	Dépend du matériau
real.index	Spécifier la partie réelle de l'index de réfraction	Dépend du matériau
imag.index	Spécifier la partie imaginaire de l'index de réfraction	Dépend du matériau
tauno	Spécifier le temps de vie des électrons	Dépend de la région
taupo	Spécifier le temps de vie des trous	Dépend de la région

Paramètre	Description	Valeur défaut	Valeur utilisée	Unité
mun	Spécifier la mobilité des électrons		20	cm ² /V.s
mup	Spécifier la mobilité des trous		1.5	cm ² /V.s
nc300	La densité des états en bande de conduction à 300K		2.5E20	cm ⁻³
nv300	La densité des états en bande de valence à 300K		2.5E20	cm ⁻³
eg300	La bande interdite à 300K	1.12	1.9	eV
affinity	L'affinité de matériau		4.05	eV

Table syntaxe : BEAM

Paramètre	Description	Valeur défaut	Valeur utilisée	Unité
num	Le numéro de BEAM	1	1	
x.origin	La position X de source	0	0	μm
y.origin	La position Y de source	0	-0.1	μm
angle	L'angle entré. 90.0 signifie que la lumière entre verticalement	0	90	degrés
power.file	Spécifier un fichier de la puissance d'énergie solaire			
front.refl	Spécifier ARC	faux	faux	
wavel.start	Longueur d'onde départ	0	0.3	μm
wavel.end	Longueur d'onde arrête	0	3.5	μm
wavel.num	Nombre de longueurs d'ondes simulés	1	120	

Table Syntaxe : DEFECTS

Paramètre	Description	Valeur défaut	Valeur utilisée	Unité
nta	Nombre d'accepteur dans la queue de bande	1.12E21	1E21	cm ⁻³ /eV
ntd	Nombre de donneur dans la queue de bande	4E20	1E21	cm ⁻³ /eV
nga	Nombre d'accepteur dans les états localisés	5E15	1.5E15	cm ⁻³
ngd	Nombre de donneur dans les états localisés	1.5E18	1.5E15	cm ⁻³
ega	L'énergie du pic de distribution gaussienne des accepteurs	0.4	0.62	eV
egd	L'énergie du pic de distribution gaussienne des donneurs	0.4	0.78	eV
wta	L'énergie caractéristique de décroissance de queue de bande pour les accepteurs	0.025	0.033	eV
wtd	L'énergie caractéristique de décroissance de queue de bande pour les donneurs	0.05	0.049	eV
wga	L'énergie caractéristique de décroissance dans les états localisés pour les accepteurs	0.1	0.15	eV
wgd	L'énergie caractéristique de décroissance dans les états localisés pour les donneurs	0.1	0.15	eV

Table syntaxe : MODELS

Paramètre	Description	Valeur défaut	Valeur utilisée	Unité
srh	Spécifier le modèle de recombinaison : Schottky-Read-Hall	faux	vrai	
fldmob	Spécifier le modèle de mobilité lié au champ électrique	faux	vrai	
fermi	Spécifier la distribution de Fermi-Dirac	faux	vrai	
ust	Spécifier le modèle : Universal Schottky Tunneling	faux	vrai	
bbt.nonlocal	Spécifier le modèle : Band to Band Tunneling	faux	vrai	

Annexe I : Programme SILVACO

Le module ATLAS du logiciel Silvaco permet la simulation électrique, optique et thermique des dispositifs à base de semiconducteurs en 2 dimensions (la majeure partie des logiciels de simulation comme SCAPS ou SimWindow fonctionnent généralement en 1D). Il inclut notamment des modules permettant l'étude : des effets du transport et confinement quantiques (Quantum), des hétérojonctions abruptes (Blaze), de l'absorption de photons et de la photo-génération de porteurs (Luminous) ou encore du a-Si ou poly-Si (TFT)... Il est donc particulièrement complet et autorise la simulation complète des différents mécanismes pouvant avoir lieu dans une cellule solaire. De plus, sa bibliothèque de matériaux est spécialement bien fournie (c-Si, semiconducteurs de la colonne IV, III-V et II-VI, métaux, siliciures, polymères et matériaux organiques...).

Le problème se définit en trois parties séparées : définitions de la structure (épaisseur, maillage et fonction de chaque couche), du matériau (mobilité des porteurs, densités d'états pour les matériaux amorphes, défauts, concentration en impuretés, caractéristiques optiques...) et de l'environnement extérieur (source lumineuse, de chaleur, mécanique...) (Figure 16).

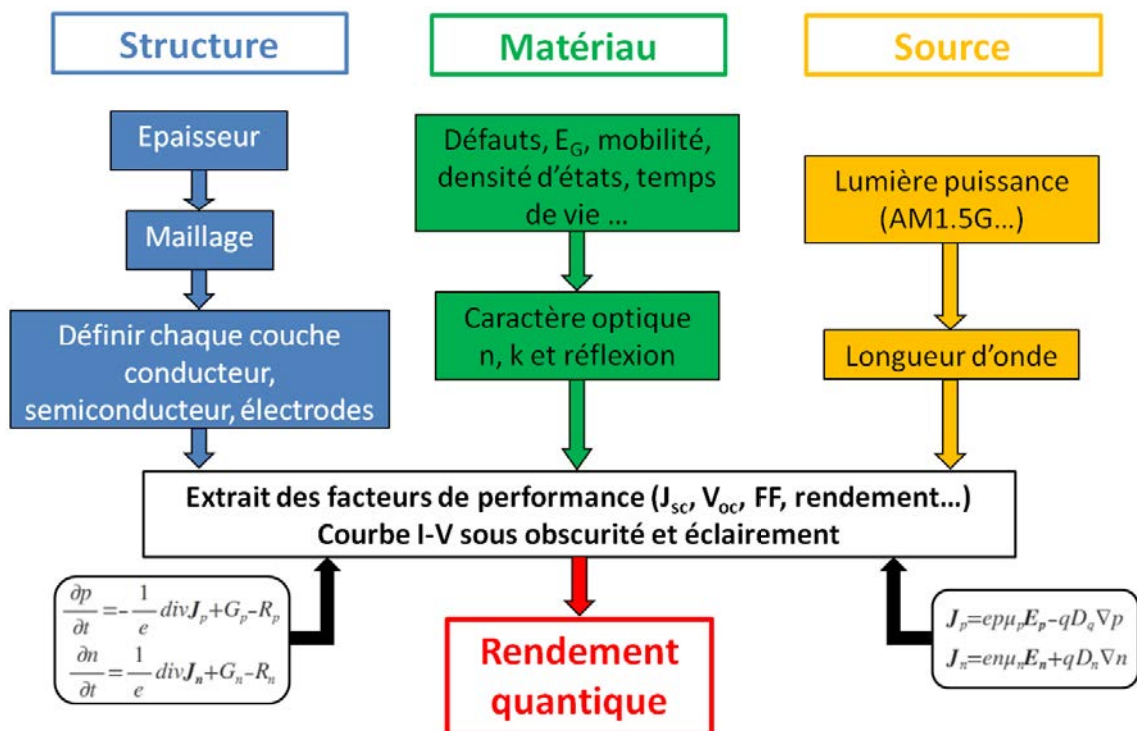


Figure 16 Diagramme des définitions nécessaires à réaliser avant lancement du solveur utilisant les équations de densité de courant et de continuité pour simulation d'une cellule solaire.

La Figure 17 montre des copies d'écran d'une structure simulée et du maillage appliqué (en vert) où les différentes couches sont identifiées.

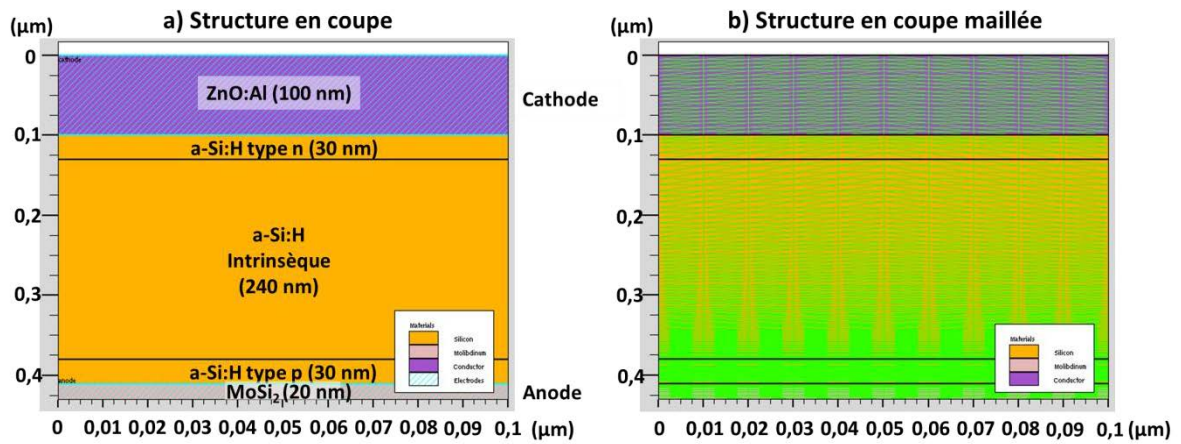


Figure 17 Structure simulée (a) et maillage appliqué (b) pour la simulation par éléments finis (logiciel Silvaco) d'une cellule solaire en a-Si:H

Simulation de dispositifs photovoltaïques en couches minces
go atlas

L'épaisseur de chaque couche
set t_TCO=0.1
set t_si_n=0.03
set t_si_i=0.3
set t_si_p=0.03
set t_mo=0.02

La valeur maximale de chaque couche en axe y
set y_start=0
set y_TCO=\$y_start+\$t_TCO
set y_si_n=\$y_TCO+\$t_si_n
set y_si_i=\$y_si_n+\$t_si_i
set y_si_p=\$y_si_i+\$t_si_p
set y_mo=\$y_si_p+\$t_mo

Les paramètres pour le maillage
set x_max=0.1
set half_x=\$x_max / 2
set spac_x=0.01
set ny_TCO=20
set ny_si_n=2
set ny_si_i=30
set ny_si_p=30
set ny_mo=10
set beam=1

XXX

```
# Mailer horizontalement
mesh auto outfile=initial_mo.str width=10
x.mesh location=0 spacing=$spac_x
x.mesh location=$x_max spacing=$spac_x

# Définir des régions et faire le maillage vertical
region num=1 material=TCO ny=$ny_TCO BOTTOM thickness=$t_TCO conductor
region num=2 material=silicon ny=$ny_si_n BOTTOM thickness=$t_si_n
region num=3 material=silicon ny=$ny_si_i BOTTOM thickness=$t_si_i
region num=4 material=silicon ny=$ny_si_p BOTTOM thickness=$t_si_p
region num=5 material=molibdinum ny=$ny_mo BOTTOM thickness=$t_mo conductor

# Définir les électrodes
electrode name=cathode y.min=$y_start y.max=$y_TCO material=TCO
electrode name=anode y.min=$y_si_p y.max=$y_mo material=molibdinum

# Faire le dopage uniforme
doping uniform concentration=1e12 p.type region=3
doping uniform region=2 concentration=1e20 n.type
doping uniform region=4 concentration=1e20 p.type

# Modèle de tunnel entre interfaces
interface thermionic tunnel

# Définir le contact
contact name=cathode neutral
contact name=anode mo.disilicide reflect=1 surf.rec thermionic e.tunnel h.tunnel

# Tunnel thermoïoniques, l'unité:cm
material d.tunnel=2e-5

# Les caractéristiques optiques
material region=1 real.index=2 imag.index=0
material region=2 index.file=amorphe out.index=amorphe_index
material region=3 index.file=amorphe
material region=4 index.file=amorphe
material region=5 sopra=Mo.nk out.index=index_mo

# Temps de vie des porteurs
material region=2 tauno=1e-6 taupo=1e-8
material region=3 tauno=1e-5 taupo=1e-6
material region=4 tauno=1e-7 taupo=1e-7

# Les caractéristiques du silicium amorphe hydrogéné dans les régions 2, 3 et 4.
material region=2 mun=20 mup=1.5 nc300=2.5e20 nv300=2.5e20 eg300=1.9 affinity=4.05
material region=3 mun=20 mup=1.5 nc300=2.5e20 nv300=2.5e20 eg300=1.9 affinity=4.05
material region=4 mun=20 mup=1.5 nc300=2.5e20 nv300=2.5e20 eg300=1.9 affinity=4.05
```

```

defects region=2 nta=1e21 ntd=1e21 wta=0.033 wtd=0.049 \
    nga=1.5e15 ngd=1.5e15 ega=0.32 egd=1.08 wga=0.15 wgd=0.15 \
    sigtae=1e-17 sigtah=1e-15 sigtde=1e-15 sigtdh=1e-17 \
    siggae=2e-16 siggah=2e-15 siggde=2e-15 siggdh=2e-16 \
    tfile=defects_n.log continuous
defects region=3 nta=1e21 ntd=1e21 wta=0.033 wtd=0.049 \
    nga=1.5e15 ngd=1.5e15 ega=0.62 egd=0.78 wga=0.15 wgd=0.15 \
    sigtae=1e-17 sigtah=1e-15 sigtde=1e-15 sigtdh=1e-17 \
    siggae=2e-16 siggah=2e-15 siggde=2e-15 siggdh=2e-16 \
    tfile=defects.log continuous
defects region=4 nta=1e21 ntd=1e21 wta=0.033 wtd=0.049 \
    nga=1.5e15 ngd=1.5e15 ega=0.92 egd=0.48 wga=0.15 wgd=0.15 \
    sigtae=1e-17 sigtah=1e-15 sigtde=1e-15 sigtdh=1e-17 \
    siggae=2e-16 siggah=2e-15 siggde=2e-15 siggdh=2e-16 \
    tfile=defects_p.log continuous

# Définir la source de la lumière
beam num=1 x.origin=0 y.origin=-0.1 angle=90.0 power.file=am15_spec \
    rays=4 reflects=1 verbose back.refl front.refl \
    wavel.start=0.3 wavel.end=3.5 wavel.num=120 out.power=am15.log

# Les résultats enregistrés
output e.field j.electron j.hole j.conduc j.total e.velocity h.velocity \
    ex.field ey.field flowlines e.mobility h.mobility e.temp h.temp \
    recomb val.band con.band qfn j.disp photogen impact opt.int qfp \
    band.param j.drift j.diffusion permittivity schottky \
    taurp taurp traps traps.ft u.srh u.auger u.trap charge qss
#
option verbose

# Les modèles importantes, par exemple, UST, SRH, etc.
models srh auger fldmob b.electrons=2 b.holes=1 evsatmod=0 hvsatmod=0 \
    fermi print temperature=300 ust

# Les méthodes le solveur utilise pendant la simulation
method newton itlimit=25 trap atrap=0.5 maxtrap=10 autonr nrccriterion=0.1 \
    tol.time=0.005 dt.min=1e-25

# Initialisation
solve init
save outf=initial_mo2_tunnel_300.str

# Tracer la structure
tonyplot initial_mo2_tunnel_300.str

# Obtenir le courant de court circuit
log outf=pin_sc_tunnel_300.log j.tun

```

```

solve b1=1e-8
solve b1=1e-7
solve b1=1e-6
solve b1=1e-5
solve b1=1e-4
solve b1=1e-3
solve b1=1e-2
solve b1=0.1
solve b1=0.2
solve b1=0.4
solve b1=0.6
solve b1=0.8
solve b1=1
extract name="short_circuit_current" max(abs(i."cathode"))
save outf=pin_sc_tunnel_300.str

# Obtenir la tension en circuit ouvert
contact name=cathode current
solve icathode=0 b1=1e-5
solve icathode=0 b1=1e-2
solve icathode=0 b1=0.1
solve icathode=0 b1=1.0
extract name="open_circuit_voltage" max(abs(vint."cathode"))
save outf=pin_oc_tunnel_300.str
tonyplot pin_sc_tunnel_300.str -set ray_tracing.set

# Tracer la courbe IV
contact name=cathode current=false
log outf=dopage_p_1e20.log j.tun
solve vcathode=-1 * $open_circuit_voltage vstep=0.02 vfinal=0 name=cathode
tonyplot dopage_p_1e20.log -set iv_cathode.set

# Calculer les facteurs de performance
extract name="Power" curve(v."cathode", abs(v."cathode" * i."cathode")) outf="Power.dat"
extract name="Pmax" max(curve(v."cathode", abs(v."cathode" * i."cathode")))
extract name="Vm" x.val from curve(v."cathode", abs(v."cathode" * i."cathode")) where y.val=$Pmax
extract name="Jm" y.val from curve(v."cathode", abs(i."cathode")) where x.val=$Vm
extract name="Fill Factor" ($Pmax / ($short_circuit_current * $open_circuit_voltage))
extract name="Efficiency" ($Pmax * 1e8)
quit

# Calculer le rendement quantique
solve init
solve b1=1e-8
solve b1=1e-7
solve b1=1e-6
solve b1=1e-5

```

```
solve b1=1e-4
solve b1=1e-3
solve b1=1e-2
solve b1=0.1
solve b1=0.4
solve b1=0.8
solve b1=1
```

```
log outf=qe_300.log
```

```
solve b1=$beam lambda=0.3 \ solve b1=$beam lambda=0.32 \ solve b1=$beam lambda=0.34
solve b1=$beam lambda=0.36 \ solve b1=$beam lambda=0.38 \ solve b1=$beam lambda=0.4
solve b1=$beam lambda=0.42 \ solve b1=$beam lambda=0.44 \ solve b1=$beam lambda=0.46
solve b1=$beam lambda=0.48 \ solve b1=$beam lambda=0.5 \ solve b1=$beam lambda=0.52
solve b1=$beam lambda=0.54 \ solve b1=$beam lambda=0.56 \ solve b1=$beam lambda=0.58
solve b1=$beam lambda=0.6 \ solve b1=$beam lambda=0.62 \ solve b1=$beam lambda=0.64
solve b1=$beam lambda=0.66 \ solve b1=$beam lambda=0.68 \ solve b1=$beam lambda=0.7
solve b1=$beam lambda=0.72 \ solve b1=$beam lambda=0.74 \ solve b1=$beam lambda=0.76
solve b1=$beam lambda=0.78 \ solve b1=$beam lambda=0.8 \ solve b1=$beam lambda=0.82
solve b1=$beam lambda=0.84 \ solve b1=$beam lambda=0.86 \ solve b1=$beam lambda=0.88
solve b1=$beam lambda=0.9 \ solve b1=$beam lambda=0.92 \ solve b1=$beam lambda=0.94
solve b1=$beam lambda=0.96 \ solve b1=$beam lambda=0.98 \ solve b1=$beam lambda=1.0
solve b1=$beam lambda=1.02 \ solve b1=$beam lambda=1.04 \ solve b1=$beam lambda=1.06
solve b1=$beam lambda=1.08 \ solve b1=$beam lambda=1.1 \ solve b1=$beam lambda=1.12
solve b1=$beam lambda=1.14 \ solve b1=$beam lambda=1.16 \ solve b1=$beam lambda=1.18
solve b1=$beam lambda=1.2 \ solve b1=$beam lambda=1.22 \ solve b1=$beam lambda=1.24
solve b1=$beam lambda=1.26 \ solve b1=$beam lambda=1.28 \ solve b1=$beam lambda=1.3
solve b1=$beam lambda=1.32 \ solve b1=$beam lambda=1.34 \ solve b1=$beam lambda=1.36
solve b1=$beam lambda=1.38 \ solve b1=$beam lambda=1.4 \ solve b1=$beam lambda=1.42
solve b1=$beam lambda=1.44 \ solve b1=$beam lambda=1.46 \ solve b1=$beam lambda=1.48
solve b1=$beam lambda=1.5
```

```
extract name="EQint" curve(elect."optical wavelength", \
-i."anode")/elect."available photo current") outf="EQint_a_300.dat"
```

```
extract name="EQext" curve(elect."optical wavelength", \
-i."anode")/elect."source photo current") outf="EQext_a_300.dat"
```

```
tonyplot EQint_a_300.dat EQext_a_300.dat -overlay
```

```
tonyplot qe_300.log -set optoexo8_3.set
```

```
quit
```

```
#
```

Finish

Annexe J : Résolution des modèles série et parallèle C(F) d'une jonction PN

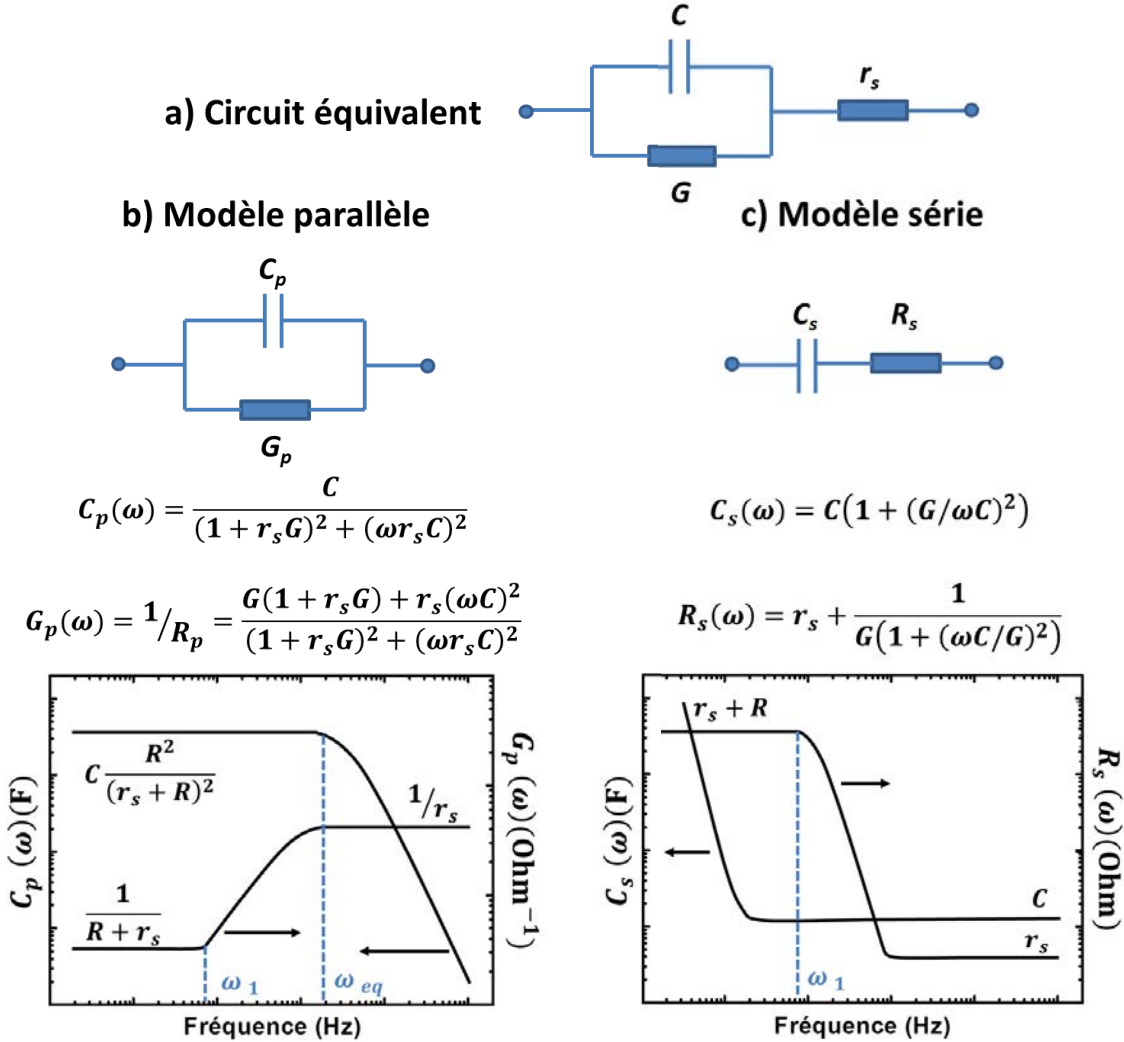


Figure 18 a) Modèle électrique d'une jonction PN ou diode Schottky + modèles : b) parallèle et c) série ainsi que comportement en fréquence

Une diode Schottky ou une jonction PN peuvent être approximées par une capacité de jonction C , une conductance de jonction $G (=1/R)$ et une résistance série r_s (Figure 18). Les expressions de l'admittance Y et de l'impédance Z de ce circuit équivalent sont données par (Schroder 2006)

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{r_s + 1/(G + j\omega C)} = \frac{G + j\omega C}{1 + r_s(G + j\omega C)} \quad \text{Equation 11}$$

$$Z = \frac{r_s(G^2 + (\omega C)^2) + G}{G^2 + (\omega C)^2} - \frac{j\omega C}{G^2 + (\omega C)^2}$$

avec $\omega=2\pi f$, f étant la fréquence.

L'admittance Y_p du modèle parallèle vaut

$$Y_p = G_p + j\omega C_p \quad \text{Equation 12}$$

avec G_p la conductance et C_p la capacitance du modèle parallèle respectivement.

L'impédance équivalente du modèle série Z_s est donnée par

$$Z_s = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} = R_s - \frac{j\omega C_s}{(\omega C_s)^2} \quad \text{Equation 13}$$

avec R_s la résistance et C_s la capacitance du modèle série.

En égalisant les parties réelles et imaginaires de l'Equation 11 et de l'Equation 12 on obtient les expressions de C_p et G_p

$$\begin{aligned} \text{Im}(Y_p)/\omega = C_p(\omega) &= \frac{C}{(1 + r_s G)^2 + (\omega r_s C)^2} \\ \text{Re}(Y_p) = G_p(\omega) = 1/R_p &= \frac{G(1 + r_s G) + r_s (\omega C)^2}{(1 + r_s G)^2 + (\omega r_s C)^2} \end{aligned} \quad \text{Equation 14}$$

De la même manière, les expressions de C_s et R_s sont obtenues en égalisant l'Equation 11 et l'Equation 13

$$\begin{aligned} 1/\text{Im}(Z_s) = C_s(\omega) &= C(1 + (G/\omega C)^2) \\ \text{Re}(Z_s) = R_s(\omega) &= \frac{r_s(G^2 + (\omega C)^2) + G}{G^2 + (\omega C)^2} = r_s + \frac{1}{G(1 + (\omega C/G)^2)} \end{aligned} \quad \text{Equation 15}$$

Bibliographie des annexes

Ashby MF (1974) A first report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica* 22:275–289. doi: DOI: 10.1016/0001-6160(74)90167-9

Gobeli GW, Allen FG (1962) Direct and Indirect Excitation Processes in Photoelectric Emission from Silicon. *Phys Rev* 127:141–149. doi: 10.1103/PhysRev.127.141

Ioffe Institute New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/>.

Jasieniak J, Califano M, Watkins SE (2011) Size-dependent valence and conduction band-edge energies of semiconductor nanocrystals. *ACS nano* 5:5888–902. doi: 10.1021/nn201681s

RKI-Instruments Photo-electron spectrometer in air Model AC-2 and AC-3 The counting mechanism of the photoelectron.

Roux J-N, Rodts S, Stoltz G (2007) Introduction à la physique statistique et à la physique quantique - cours ENPC - IMI - 2ème année.

Schmid G (2004) *Nanoparticles: From Theory to Application*. WILEY-VCH Verlag GmbH

Schroder DK (2006) *Semiconductor Material and Device Characterization*, Third edit. Wiley-Interscience

Publications et participations à conférences

Publications

1. Drahi E., Gupta A., Blayac S., Saunier S., Lombez L., Jubault M., Renou G. & Benaben P. (2013) Low Temperature Annealing of Inkjet-Printed Silicon Thin-Films for Photovoltaic and Thermoelectric Devices. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*(submitted)
2. Drahi E., Gupta A., Blayac S., Lombez L., Jubault M. & Benaben P. (2013) Impact of Ink Synthesis on Processing and Properties of Inkjet-Printed Silicon Thin Films. *NanoTech 2013 Conference Proceedings (in Press)*
3. Vié R., Berthon-Fabry S., Blayac S., Drahi E. & Jacomet S.(2013) Inkjet-Printing of 200 nm Monodisperse Carbon Nanoparticles: From Smart Ink Formulation to Thin Film Sensor Properties. *NanoTech 2013 Conference Proceedings (in Press)*
4. Drahi E., Blayac S., & Benaben P. (2011). Silicon Thin-films from Nanoparticles Dispersion: Tailoring Morphological, Electrical and Optical Characteristics. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1321.
5. Drahi E., Blayac S., Saunier S., Valdivieso F., Bartholin M-C., Grosseau P., & Benaben P. (2011). Recovering Functional Properties of Solution Processed Silicon Thin-Films. *Energy Procedia*, 10, 144–148. doi:10.1016/j.egypro.2011.10.167

Participations à conférences

Présentations orales

1. E-MRS Spring meeting 2013 Strasbourg, France, Symposium C (Advanced Thermoelectrics: from Materials to Devices): *Sintering of Inkjet-Printed Silicon Nanoparticles for Thermoelectric Devices*
2. NanoTech Conference 2013 Washington DC, USA, Symposium Inkjet Applications: *Impact of Ink Synthesis on processing and Properties of Inkjet-Printed Silicon Thin Films*
3. MRS Spring meeting 2013 San Francisco, USA, Symposium A (Film Silicon Science and Technology): *Low Temperature Annealing of Inkjet-Printed Silicon Thin Films for Photovoltaic and Thermoelectric Devices*
4. MRS Spring meeting 2012 San Francisco, USA, Symposium V (Advanced Materials Processing for Scalable Solar-Cell Manufacturing II): *Germanium Thin-films from Nanoparticles Dispersion for Large-area Printed Solar Cells* – Abstract withdrawn
5. International Conference on Sintering 2011, Jeju Island, South Korea: *Sintering of Silicon Nanoparticles from Organic Dispersion for Electronic Applications*

-
6. MRS Spring meeting 2011 San Francisco, USA, Symposium A (Amorphous and Microcrystalline Silicon Thin Films): *Silicon Thin-films from Nanoparticles Dispersion: Tailoring Morphological, Electrical and Optical Characteristic*

Posters

1. Photovoltaic Technical Conference 2012, Aix en Provence, France: *Inkjet-Printed Silicon Thin Films for Photovoltaic Applications*
2. E-MRS Spring meeting 2011 & MRS Bilateral Energy Conference, Nice, France, Symposium R (Advanced Inorganic Materials and Concepts for Photovoltaics): *Recovering Functional Properties of Solution Processed Silicon Thin-Films*
3. Photovoltaic Technical Conference 2011, Aix en Provence, France: *Silicon thin films from nanoparticles dispersion: a route to solution processed silicon thin film solar cell*

NNT : 2013 EMSE 0685

Etienne DRAHI

INKJET-PRINTED SILICON: FROM NANOPARTICLES TO FUNCTIONAL THIN-FILMS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Speciality: Microelectronics

Keywords: printed electronics, silicon nanoparticles, photovoltaics, inkjet-printing, thin film, selective annealing, sintering, Raman microspectrometry

Abstract:

This study takes place in the frame of the Inxilicium project from the National Research Agency, which targets the fabrication of silicon thin film solar cells by inkjet-printing. Thanks to their specific properties, silicon nanoparticles are materials with strong potential for technological breakthroughs. Silicon nanoparticle-based inks made by different synthesis routes have been inkjet-printed on different substrates: quartz, metallic electrodes (aluminum, molybdenum) and transparent electrodes (ZnO:Al). Homogeneous and continuous thin films (from several hundreds of nm to some μm thick) have been obtained through optimization of the printing process, the ink/substrate interaction (via substrates surface energy tuning) and the drying step.

A posteriori, an annealing step is mandatory for recovering of functional properties. By using nanoparticles with tailored surface physical chemistry, the sintering temperature decreases from 1100 °C to 600 °C. In order to allow the use of this material on flexible and low cost substrates, selective sintering (microwave and photonics) have been also evaluated.

Thin film optical properties and electrode/silicon interfaces have been investigated with the purpose to integrate those layers into devices (solar cells...). Metallurgical evolution of Al-Si and Mo-Si physical interfaces has been studied by in situ XRD.

This work allowed the fabrication of a PN junction with a photovoltaic behaviour under strong polarization voltage thanks to the development of an innovative thermal pasting process, which opens the way to the reduction of process thermal budget.

NNT : 2013 EMSE 0685

Etienne DRAHI

IMPRESSION DE SILICIUM PAR PROCÉDÉ JET D'ENCRE : DES NANOPARTICULES AUX COUCHES MINCES FONCTIONNELLES POUR APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES

Spécialité: Microélectronique

Mots clefs : électronique imprimée, nanoparticule de silicium, photovoltaïque, jet d'encre, couche mince, recuit sélectif, frittage, microspectrométrie Raman

Résumé :

Cette étude prend place dans le cadre du projet ANR Inxilicium visant à la réalisation de cellules solaires en couches minces de silicium par jet d'encre. Les nanoparticules de silicium sont des matériaux à fort potentiel pour la levée de verrous technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques. Des encres de nanoparticules de Si issues de diverses méthodes de synthèse ont été imprimées par jet d'encre sur différents substrats : quartz, électrodes métalliques (aluminium, molybdène) et transparente conductrice (ZnO:Al). L'optimisation du procédé d'impression, de l'interaction encre/substrat (via la modulation de l'énergie de surface des substrats) et de l'étape de séchage a permis l'obtention de couches minces homogènes et continues (plusieurs centaines de nm à quelques μm d'épaisseur)

A posteriori, une étape de recuit est nécessaire pour recouvrer des propriétés fonctionnelles. L'utilisation de nanoparticules à la physico-chimie de surface contrôlée fait décroître les températures de frittage de 1100 °C à environ 600 °C. En complément, des recuits sélectifs (micro-ondes et photonique) ont été évalués pour leur application sur des substrats flexibles et bas coûts.

Les propriétés optiques et les interfaces électrode/silicium ont été examinées afin d'intégrer ces couches dans des dispositifs (cellule solaire...). La formation de transitions métallurgiques Al-Si et Mo-Si a été étudiées par DRX-in situ.

L'ensemble de ces travaux a permis la réalisation d'une jonction PN montrant un comportement photovoltaïque à fort champ grâce aussi à la mise au point d'une méthode innovante de collage ouvrant la voie à une réduction du bilan thermique des procédés de fabrication.