

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI – CNRS

THÈSE présentée par :
Timothée PINGAULT

soutenue le : **14 décembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : Physique « Sciences des Matériaux »

**Etude pionnière combinant l'implantation
d'hydrogène et la fracture induite par contrainte pour
le détachement de couches ultra-minces de silicium
pour le photovoltaïque**

THÈSE dirigée par :

Esidor NTSOENZOK Professeur, Université d'Orléans, CEMHTI – CNRS, Orléans
Jean-Philippe BLONDEAU Maître de Conférences HDR, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Anne MIGAN-DUBOIS Maître de Conférences HDR, Université Paris IV
Myriam DUMONT Maître de Conférences HDR, Université d'Aix-Marseille, Marseille

JURY :

Caroline ANDREAZZA
Bouchra BELHORMA
Jean-Philippe BLONDEAU
Myriam DUMONT
Anne MIGAN-DUBOIS
Esidor NTSOENZOK
Gabrielle REGULA
Abdelilah SLAOU
Alexander ULYASHIN

Professeur, Université d'Orléans
Docteur, CNESTEN, Maroc (Invitée)
Maître de Conférences HDR, Université d'Orléans
Maître de Conférences HDR, Université d'Aix-Marseille
Maître de Conférences HDR, Université Paris IV
Professeur, Université d'Orléans
Maître de Conférences HDR, Université d'Aix-Marseille
Directeur de Recherche, Université de Strasbourg
Senior Researcher, SINTEF, Norvège

Remerciements

L'aboutissement de cette thèse est le fruit d'un travail long et intense, mais aussi et surtout d'une collaboration avec de nombreuses personnes m'ayant aidé et soutenu tout au long de ces trois années. Il est alors primordial pour moi de tous les remercier ici.

Dans un premier temps, je dois évidemment remercier la direction du CEMHTI pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Merci à Catherine Bessada, Patrick Echegut et Marie-France Barthe pour leur accueil et leur écoute, particulièrement dans les phases de doute.

Bien entendu, rien de tout cela n'aurait été possible sans mon directeur de thèse, Esidor Ntsoenzok. Je me rends compte aujourd'hui de la chance que j'ai d'avoir travaillé avec toi pendant ces trois années. Merci de m'avoir fait confiance en me confiant cette thèse, d'autant plus au moment où je commençais à perdre espoir. Merci de m'avoir formé, de m'avoir rendu plus critique, plus autonome, plus compétent. Merci d'avoir été là jusqu'au bout, malgré tes doutes, lors de la rédaction de ce manuscrit. Merci pour ton temps, ta gentillesse et ta bonne humeur, pour tes histoires et tes blagues.

Je me dois aussi de remercier mon co-directeur de thèse, Jean-Philippe Blondeau. Merci d'avoir pris le temps de me former. Merci pour ton enthousiasme constant, pour ton énergie et ta bonne humeur. Merci beaucoup pour ton temps, surtout dans les dernières semaines de rédaction. Et merci pour ton optimisme, m'ayant permis de me dépasser quand je commençais à ne plus y croire.

Je remercie aussi les deux rapporteurs de ma thèse, Mmes. Myriam Dumont et Anne Migan-Dubois, ainsi que les membres de mon jury de soutenance, Caroline Andreazza, Bouchra Belhorma, Gabrielle Regula, Abdelilah Slaoui et Alexander Ulyashin, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes m'ayant accueilli, aidé et guidé lors des nombreuses missions que j'ai réalisées durant ma thèse. Je remercie Bouchra Belhorma et Hicham Labrim du CNESTEN, à Rabat, Alexander Ulyashin, Runar Dahl-Hansen et Marit Stange de SINTEF, à Oslo, Abdelilah Slaoui, Pierre Bellanger et Stéphane Roques d'iCube, à Strasbourg. Merci à tous pour le temps que vous avez consacré à mes travaux. Je tenais aussi à remercier Erik Johnson et Dmitri Daineka du LPICM, Jean-Paul Kleider, Aurore Brézard-Oudot et Ming Xu du GeePs, Cyril Bachelet du CSNSM, et Caroline Andreazza, Audrey Sauldubois et Annie Richard du CME.

Enfin, je tiens à remercier Marylène Vayer de l'ICMN, à Orléans, pour son aide précieuse lorsque j'en ai eu le plus besoin.

Evidemment, ce travail est aussi le fruit d'étroites collaborations avec différentes personnes au sein même du laboratoire du CEMHTI. Je souhaite donc remercier tous les gens avec qui j'ai interagit pendant ces trois ans, et en particulier Emmanuel Véron, Séverine Brassamin, Cécile Genevois, Thierry Sauvage, Olivier Wendling, Hélène Lecoq, Blandine Courtois et Aurélien Bellamy pour le temps qu'ils ont accordé à mes travaux. J'aimerais aussi remercier Jérôme Joseph, Jean-Paul Trasbot, Dominique Baux, Pascal Dom et Emmanuel Briaud pour leur patience quand je demandais de l'aide à la dernière minute, ou que Sylvia cassait quelque chose. En parlant de patience, un grand merci à Martine Lepad et Marie-France Rouillier pour le temps qu'elles ont consacré à résoudre mes problèmes administratifs, mes commandes, ou mes missions de dernière minute (désolé encore).

Pour finir sur un plan plus personnel, je souhaite remercier toutes les personnes ayant rendu ces trois années de thèse agréables. Je suis obligé de commencer par Sylvia, avec qui j'ai totalement partagé ces trois années (et parce qu'elle se vexera si je ne le fais pas). Merci de m'avoir fait rire (parfois à tes dépens) et d'avoir ri à mes « blagues ». Merci d'avoir rendu les conférences encore plus amusantes (surtout les sessions posters), et certaines missions plus supportables. Même si au début je te voyais surtout comme une *bitch*, tu as fini par devenir une amie.

Merci aussi à Najoua, Peiqing, Yasmina, Chenwei, Jacques, Moussa, Tayeb et tous les autres avec qui j'ai régulièrement partagé des moments de détente bienvenus. Et merci à William, évidemment, qui a rendu la dernière année de ma thèse encore plus sympathique.

Je ne peux pas conclure ces remerciements sans remercier Emmanuel, Manu, Iru, Booroo, etc.. Si je suis ici, c'est grâce à toi. Si j'ai réussi, c'est grâce à toi. Si je n'ai pas craqué, c'est grâce à toi. Même si tout ça, tu le sais déjà.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	5
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART DU PHOTOVOLTAÏQUE ET DES PROCEDES DE DETACHEMENT DE COUCHES MINCES.....	7
INTRODUCTION DE CHAPITRE.....	8
I. Généralités sur le photovoltaïque	10
I.1. Contexte et enjeux.....	10
I.2. Les trois générations du photovoltaïque	11
II. Photovoltaïque et silicium : les avantages et les faiblesses	15
II.1. Les différents types de silicium	15
II.2. Wafers de silicium.....	19
CONCLUSION PARTIELLE : ETAT DE L'ART DU PHOTOVOLTAÏQUE.....	22
III. Méthodes de production de couches ultra-minces alternatives	23
III.1. Détachements par contrainte induite.....	23
III.2. Détachement par implantation ionique : ion-cut	28
III.3. Autres procédés de détachement	40
III.4. Bilan des méthodes de détachement de couches ultra-minces de silicium	41
IV. Méthodes d'optimisation de l'absorption lumineuse dans le photovoltaïque en couches minces	42
IV.1. Couches antireflets	42
IV.2. Texturation.....	43
IV.3. Utilisation de nanoparticules métalliques	44
CONCLUSION SUR LES PROCEDES DE DETACHEMENT ET D'OPTIMISATION DE L'ABSORPTION LUMINEUSE	49
BIBLIOGRAPHIE	50
CHAPITRE 2 : REALISATIONS EXPERIMENTALES.....	57
INTRODUCTION DE CHAPITRE.....	58
I. Dispositifs expérimentaux	59
I.1. Implantation ionique	59
I.2. Equipements de dépôt	62
I.3. Equipements de caractérisation	65
II. Echantillons, matériaux utilisés et protocoles de collage	73
II.1. Silicium cristallin	73
II.2. Choix du meilleur matériau raidisseur.....	74
II.3. Matériaux utilisés pour le collage.....	74
III. Procédures de fabrications de cellules solaires	76
III.1. Procédure de réalisation des cellules solaires à homojonctions	76
III.2. Procédure de réalisation des cellules solaires à hétérojonctions	82
CONCLUSION DE CHAPITRE.....	84
BIBLIOGRAPHIE :	85
CHAPITRE 3 : REALISATION ET CARACTERISATION DES GERMES MINCES DE SILICIUM.....	87

INTRODUCTION DE CHAPITRE.....	89
I. Procédé 1.....	91
I.1. Description du procédé	91
I.2. Résultats	94
I.3. Analyses et discussions.....	101
I.4. Récapitulatif du procédé 1	108
I.5. Application possible du procédé 1	109
II. Procédé 2.....	110
II.1. Description du procédé	110
II.2. Résultats	112
II.3. Analyses et discussions.....	113
II.4. Récapitulatif du procédé 2	114
III. Procédé 3.....	115
III.1. Description du procédé	115
III.2. Résultats	116
III.3. Discussions.....	118
III.4. Récapitulatif du procédé 3	121
IV. Procédé 4.....	122
IV.1. Description du procédé	122
IV.2. Résultats	123
IV.3. Analyses et discussions.....	125
IV.4. Récapitulatif du procédé 4	128
V. Récapitulatif des résultats obtenus.....	129
VI. Utilisation des germes ultra-minces détachées par le procédé 4 pour la cristallisation.....	130
VI.1. Dépôt de la couche de silicium amorphe	130
VI.2. Mesures de cristallinité	130
CONCLUSION DE CHAPITRE.....	132
BIBLIOGRAPHIE	133

CHAPITRE 4 : REALISATION DE CELLULES SOLAIRES A L'AIDE DE SUBSTRATS ULTRA-MINCES135

INTRODUCTION DE CHAPITRE.....136

I. Cellules en homojonctions.....	137
I.1. Echantillons utilisés	137
I.2. Structure réalisée.....	138
I.3. Caractérisation des cellules et résultats	139
I.4. Conclusion sur les cellules solaires à homojonction.....	145
II. Cellules à hétérojonctions.....	145
II.1. Echantillons utilisés : couches minces détachées par implantation haute énergie.....	146
II.2. Structure réalisée.....	146
II.3. Résultats obtenus	147
III. Récapitulatif des cellules solaires réalisées	148
IV. Potentiel d'optimisation des cellules solaires	149
IV.1. Réponse spectrale des cellules solaires en silicium	149
IV.2. Implémentation de nanoparticules dans des cellules solaires	150
CONCLUSION DE CHAPITRE.....	155
BIBLIOGRAPHIE	156

CONCLUSION GENERALE157

Introduction générale

Le bilan énergétique mondial est formel : alors que les ressources en énergies fossiles se font de plus en plus rares et que leur utilisation entraîne un réchauffement climatique inexorable, notre besoin en énergie ne fait qu'augmenter. La seule solution pour répondre à ce besoin urgent se trouve dans les énergies renouvelables, telles que la biomasse, l'hydro-électricité, l'éolien ou encore le photovoltaïque.

L'énergie photovoltaïque est un candidat idéal : sa source – le soleil – est inépuisable et brille tous les jours sur la quasi-totalité du globe terrestre. Par ailleurs, sa puissance est particulièrement notable dans les pays en forte croissance énergétique, tels qu'en Afrique ou en Asie. Ce constat explique en partie la croissance exponentielle connue par l'industrie solaire : la puissance mondiale en panneaux solaires installée a été multipliée par plus de dix depuis l'an 2000. Malgré tout, le photovoltaïque reste très marginal dans le contexte énergétique mondial : moins de 1% de la puissance mondiale est issue de panneaux solaires. Les causes de cet état de fait sont avant tout économiques : l'installation de panneaux solaires reste encore aujourd'hui un investissement lourd. Par ailleurs, la faiblesse relative des rendements de conversion des panneaux solaires présents aujourd'hui sur le marché entraîne un délai d'amortissement de plusieurs années, ce qui effraie les consommateurs. Les politiques gouvernementales mises en place en Europe restent encore malheureusement insuffisantes. Afin de promouvoir l'énergie solaire et de la rendre abordable, deux voies sont étudiées de façon parallèle : la baisse de son coût, ainsi que l'augmentation de son rendement de conversion.

La première génération de panneaux solaires est un candidat idéal pour la réduction des coûts du photovoltaïque. Le matériau actif ici utilisé est le silicium cristallin. Celui-ci permet la fabrication de cellules solaires de rendements élevés (autour de 15 à 20%) avec des technologies fiables et matures, et représente plus de 90% du marché du photovoltaïque. Cette technologie est cependant handicapée par sa forte consommation en matière première : des plaquettes de silicium d'environ 200 μ m d'épaisseur sont utilisées, quand 50 à 80 μ m d'épaisseur seraient suffisants à l'absorption de la grande majorité des photons incidents. Par ailleurs, ces plaquettes sont découpées depuis des lingots de silicium par sciage à fil. Cette méthode de découpe est problématique pour deux raisons principales : elle ne permet pas la découpe de wafers de moindre épaisseur, et elle entraîne la destruction en poussière d'environ 50% du silicium découpé. Ainsi, quand la fabrication d'une cellule solaire pourrait utiliser des couches de 50 μ m d'épaisseur, plus de 400 μ m sont en réalité utilisées. Le coût du silicium dans la première génération de panneaux solaires revient à plus de 60% du coût total du panneau. Afin de réduire ces coûts, une méthode de découpe de couches de silicium plus fines et sans perte doit être développée.

Ce travail de thèse a ainsi pour objectif de développer une méthode pionnière de détachement de germes minces de silicium cristallin. Un tel germe permettrait la croissance de couches de silicium cristallin d'épaisseur souhaitée, et supprimerait au maximum les pertes engendrées par les méthodes de découpe habituelles. Afin de mettre en œuvre un tel procédé, le premier chapitre de cette thèse est consacré à l'étude des différentes méthodes de détachement de couches ultra-minces de silicium sans perte. Notre approche consiste à associer deux de ces approches : une variante du procédé Smart-CutTM (ou ion-cut) à des méthodes induisant la fracture par contrainte.

Le procédé Smart-Cut™ utilise les défauts induits par l'implantation d'hydrogène pour entraîner une fracture sans pertes de couches de silicium de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur. L'implantation d'hydrogène dans le silicium entraîne une sursaturation en hydrogène dont la profondeur est définie par l'énergie d'implantation, ainsi que la formation de défauts étendus appelés *platelets*. Un traitement thermique induit la croissance des *platelets* et la formation de microfissures. Lorsqu'une couche de matériau approprié, appelée raidisseur, est collée à la surface du silicium implanté, le développement de ces microfissures va induire la fracture pleine plaque d'une couche homogène dont l'épaisseur aura été définie par l'énergie d'implantation.

La fracture par contrainte, d'un autre côté, utilise la contrainte appliquée par un matériau extérieur pour entraîner la fracture d'une couche de silicium de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur. Cette contrainte est généralement induite par un gradient thermique : lorsque deux matériaux de coefficient de dilatation thermique différents sont collés et sont soumis à un gradient en température, ils vont s'allonger ou de rétracter différemment, entraînant une déformation ainsi qu'une forte contrainte. Le silicium étant particulièrement rigide, une telle contrainte entraîne généralement sa fracture. Malheureusement, l'épaisseur détachée est peu contrôlable, la couche transférée très rugueuse et peu homogène.

Dans le deuxième chapitre de cette thèse, les équipements utilisés pour la réalisation de ces cellules, ainsi que pour leur caractérisation, seront présentés. D'une part, la structure et le fonctionnement d'un implanteur ionique seront décrits, suivi par la présentation de deux équipements de dépôt utilisés dans le cadre de ce travail : le dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et la pulvérisation cathodique magnétron. D'autre part, les différents équipements nécessaires à la caractérisation des résultats obtenus seront détaillés : les observations de la surface des échantillons ont été réalisées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et au microscope optique, tandis que l'analyse des défauts induits par l'implantation a été faite par Microscopie Electronique à Transmission (MET). L'étude de la cristallinité des matériaux déposés, implantés ou détachés s'est faite par Diffraction des Rayons X (DRX) et, pour finir, la rugosité de surface des échantillons a été obtenue par Microscopie à Force Atomique (AFM).

Le troisième chapitre présentera le cœur de cette étude : les procédures expérimentales, basées sur les méthodes étudiées dans le chapitre 1, visant au détachement de couches ultra-minces de silicium cristallin. Dans ce chapitre, quatre procédés seront décrits : dans un premier temps, l'énergie d'implantation de l'hydrogène sera choisie de façon à obtenir un germe d'environ 700nm d'épaisseur, puis un procédé de transfert de films minces par collage d'un substrat métallique sera présenté. Une seconde méthode cherchera à guider la fracture par contrainte induite par les défauts induits par l'implantation d'hydrogène. Les méthodes suivantes utiliseront les défauts induits par l'implantation d'hydrogène pour guider la fracture induite par la contrainte. Différentes colles et différents substrats seront utilisés.

Pour terminer, le quatrième chapitre de cette thèse présentera des résultats obtenus pour la production de cellules solaires à l'aide des couches ultra-minces transférées. Les structures réalisées, les échantillons utilisés ainsi que les résultats obtenus seront détaillés. Une partie plus exploratoire détaillera des structures potentielles de cellules solaires à réaliser dans le futur afin d'optimiser les rendements, ainsi que les méthodes à appliquer afin d'optimiser l'absorption lumineuse dans ces cellules en couches minces.

Chapitre 1 : Etat de l'art du photovoltaïque et des procédés de détachement de couches minces

Table des matières

INTRODUCTION DE CHAPITRE	8
INDEX DES ABREVIATIONS UTILISEES	9
I. Généralités sur le photovoltaïque	10
I.1. Contexte et enjeux.....	10
I.2. Les trois générations du photovoltaïque	11
II. Photovoltaïque et silicium : les avantages et les faiblesses.....	15
II.1. Les différents types de silicium	15
II.2. Wafers de silicium	19
CONCLUSION PARTIELLE : ETAT DE L'ART DU PHOTOVOLTAÏQUE	22
III. Méthodes de production de couches ultra-minces alternatives.....	23
III.1. Détachements par contrainte induite.....	23
III.2. Détachement par implantation ionique : ion-cut	28
III.3. Autres procédés de détachement	40
III.4. Bilan des méthodes de détachement de couches ultra-minces de silicium	41
IV. Méthodes d'optimisation de l'absorption lumineuse dans le photovoltaïque en couches minces	42
IV.1. Couches antireflets.....	42
IV.2. Texturation.....	43
IV.3. Utilisation de nanoparticules métalliques	44
CONCLUSION SUR LES PROCEDES DE DETACHEMENT ET D'OPTIMISATION DE L'ABSORPTION LUMINEUSE	49
BIBLIOGRAPHIE	50

Introduction de chapitre

Épuisement des réserves d'énergies fossiles, villes et pays privés d'électricité, réchauffement climatique : les énergies renouvelables pourraient aider à résoudre ces problèmes. Des panneaux solaires dans les régions particulièrement ensoleillées seraient idéaux pour fournir de l'énergie propre aux populations qui n'ont pas accès à l'électricité. Malheureusement, les coûts de telles installations sont bien trop prohibitifs pour ces régions, et l'installation d'industries adaptées reste difficile tant les coûts de production sont importants.

Le but de cette thèse est ainsi de proposer une méthode permettant de réduire au maximum la consommation du silicium dans les panneaux solaires, et ainsi de diminuer les coûts de production et des installations.

Dans un premier temps, le contexte mondial actuel de l'énergie photovoltaïque sera évoqué, suivi d'une présentation brève des différentes technologies du photovoltaïque. À l'issue de ce manuscrit, une technologie potentiellement viable de réalisation de couches minces sera proposée.

Dans un second temps, différentes méthodes existantes pouvant permettre de réaliser cet objectif seront étudiées : différentes techniques de détachement de couches ultra-minces de silicium seront présentées : le détachement par contrainte induite, basée sur l'ajout d'une couche contraignante à la surface du silicium afin de le fracturer mécaniquement, le procédé Smart-Cut™, utilisant les défauts induits par l'implantation d'hydrogène pour fracturer le silicium de l'intérieur et en entraîner le transfert, ou encore les méthodes de détachement basées sur l'induction d'une porosité au sein du silicium ou sur la gravure anisotrope du silicium permettant d'atteindre une couche d'oxyde enterrée. Cette étude permettra de sélectionner les méthodes les plus adaptées à notre problématique.

Pour finir, une étude des améliorations potentielles apportées par la plasmonique sur les cellules visées sera réalisée.

Index des abréviations utilisées

AFM : *Atomic Force Microscopy*, ou Microscope à Force Atomique

Ag : Argent

Al : Aluminium

a-Si, a-Si:H : Silicium amorphe, silicium amorphe hydrogéné

CdS : Sulfure de Cadmium

CDT : Coefficient de Dilatation Thermique

CIGS : Cuivre Indium Gallium Sélénium

CdTe : Tellure de Cadmium

c-Si : Silicium cristallin

CVD : *Chemical Vapor Déposition*, ou Dépôt Chimique en phase Vapeur

CZ : Czochralski

DRX : Diffraction des Rayons X

FZ : *Float Zone*

GaAs : Arséniure de Gallium

GaInP : Phosphure de Gallium Indium

Ge : Germanium

HOMO : *Higher Occupied Molecular Orbital*, ou Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée

InGaAs : Arséniure de Gallium Indium

InP : Phosphure d'Indium

ITO : Indium Tin Oxide, ou Oxyde d'Indium-Etain

KOH : Hydroxyde de potassium

LUMO : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, ou Orbitale Moléculaire la plus Basse Inoccupée

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, ou Dépôt Chimique en phase Vapeur Assisté par Plasma

PV : PhotoVoltaïque

PVD : *Physical Vapor Deposition*, Dépôt Physique en phase Vapeur

Si : Silicium

SiO₂ : Dioxyde de silicium, ou silice, ou quartz

Si₃N₄ : Nitrure de silicium

TCO : *Transparent Conductive Oxide*, ou Oxyde Transparent Conducteur

TiO₂ : Dioxyde de titane

I. Généralités sur le photovoltaïque

I.1. Contexte et enjeux

I.1.i. Un besoin urgent d'énergie

La planète est aujourd'hui au bord d'une révolution énergétique mondiale. Afin de lutter contre le réchauffement climatique dont l'imminence est de plus en plus critique, les différents pays du monde se sont engagés récemment lors de la COP21 à augmenter leurs parts d'énergies renouvelables [1]. La population mondiale est en croissante augmentation : nous sommes aujourd'hui plus de 7,3 milliards, et les prévisions estiment que nous serons 9,7 milliards d'ici 2050 [2]. La consommation d'énergie dans le monde continue à augmenter [3] alors que 15% de la population est encore privée d'électricité. Dans certains pays, seuls 25% de la population ont un accès stable à l'électricité [4]. Dans un tel contexte, il y a urgence : afin de continuer à pouvoir fournir de l'électricité à la population grandissante tout en élargissant le réseau aux pays les moins développés, l'offre énergétique mondiale doit augmenter, mais les énergies fossiles, pourtant les moins chères, doivent être associées à des sources d'énergie renouvelables.

I.1.ii. La place des énergies renouvelables

Malgré une chute de plus en plus prononcée du coût des énergies renouvelables [5], leur place dans le bilan énergétique mondial est particulièrement faible, comme illustré en Figure 1 [6], avec seulement 19,2% de l'énergie fournie par des sources renouvelables, et seulement 10,3% en excluant la biomasse traditionnelle. Seul 1,4% de l'énergie mondiale est fournie par la somme du solaire et de l'éolien. Cependant, avec l'urgence du réchauffement climatique, de nombreux pays se mettent à installer de grands parcs dédiés aux énergies renouvelables [7] tels des parcs éoliens ou des parcs de panneaux photovoltaïques : en 2016 seulement, 5 centrales solaires ont été ouvertes dont 2 en Inde à Anantapur et Kamuthi [8] [9], une à Maria Elena au Chili [10], une à Cadiz aux Philippines [11], et une à Uvalde, Texas, aux Etats-Unis [12]. Le résultat est ainsi une croissance particulièrement importante de ces énergies renouvelables, comme illustré en Figure 2 [6]. Le photovoltaïque s'y démarque particulièrement, avec une croissance de 42% depuis 2010, dont 28% uniquement dans l'année 2015. L'éolien, avec une croissance stable à 17% depuis 2010, s'en sort aussi particulièrement bien.

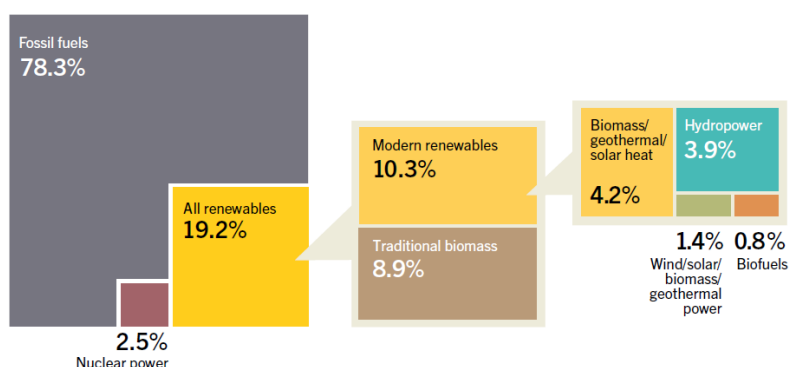


Figure 1 : place des énergies renouvelables dans le bilan énergétique mondial de 2014 [6]

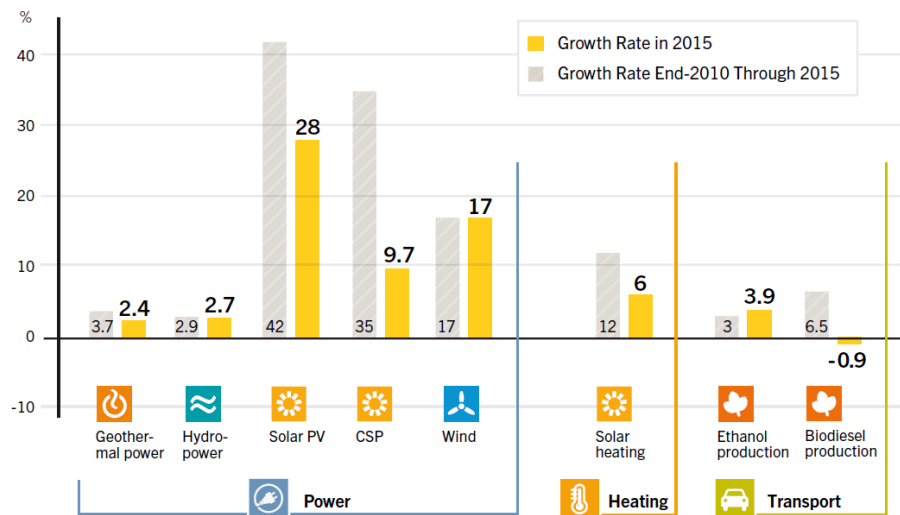


Figure 2 : Croissance individuelle des énergies renouvelables depuis 2010 ainsi qu'en 2015 [6]

Si le coût du photovoltaïque a beaucoup diminué depuis plusieurs années, notamment grâce à la chute du prix du silicium [13], il reste particulièrement coûteux comparé aux énergies fossiles. Pour autant, son utilisation dans les pays d'Afrique où l'électricité manque serait idéale : le soleil y est présent particulièrement souvent [14], et permettrait ainsi de fournir en électricité une population en croissance constante qui n'y a pas suffisamment accès.

La recherche mondiale autour du photovoltaïque est ainsi particulièrement focalisée sur la diminution des coûts de l'énergie solaire [6].

Le photovoltaïque est ainsi de plus en plus considéré comme une alternative énergétique viable à condition qu'il soit couplé à une gestion intelligente du réseau, notamment via la domotique par la mise en route automatique d'équipements électriques lors des pics de production, via des systèmes intelligents de gestion de l'électricité afin de faire appel à des sources alternatives lorsqu'un incident arrive, et à un stockage conséquent et intelligent pour conserver l'excès de production [6].

I.2. Les trois générations du photovoltaïque

L'industrie du photovoltaïque cherche continuellement à évoluer dans deux directions principales : la diminution des coûts et l'amélioration du rendement. Ainsi, les différentes technologies du photovoltaïque sont traditionnellement représentées par trois générations principales. La première génération est celle du silicium cristallin : des cellules simples sont réalisées à partir de couches relativement épaisses de silicium cristallin, autour de 200µm d'épaisseur. La deuxième génération, cherchant à réduire la consommation de ce silicium, est ainsi celle des couches minces : les couches actives de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur ne sont plus découpées, mais déposées sur un substrat transparent. Pour finir, la troisième génération comprend deux technologies distinctes : d'une part les cellules solaires organiques, visant à réduire les coûts de fabrication de façon importante, et de l'autre les cellules solaires tandem, dont l'objectif est, au contraire, d'obtenir le rendement le plus haut possible. Comme illustré en Figure 3 [15], les matériaux utilisés dans chaque technologie possèdent des coefficients d'absorption différents. Ainsi, les matériaux utilisés dans les cellules à couches minces (CdTe, a-Si) ont des absorptions assez élevées entre 300 et 800-900nm, ce qui est adapté pour une utilisation en couches minces, contrairement au silicium cristallin qui nécessite une épaisseur plus importante afin d'obtenir une absorption intéressante. Les matériaux utilisés dans les multijonctions quant à eux

(GaAs, Ge, InP) ont des hautes absorptions couplées à des bandes interdites variées (la faible bande interdite du Ge entraîne une excellente absorption jusqu'à 1400nm), qui en font des matériaux de choix pour une association dans des cellules solaires à très haut rendement.

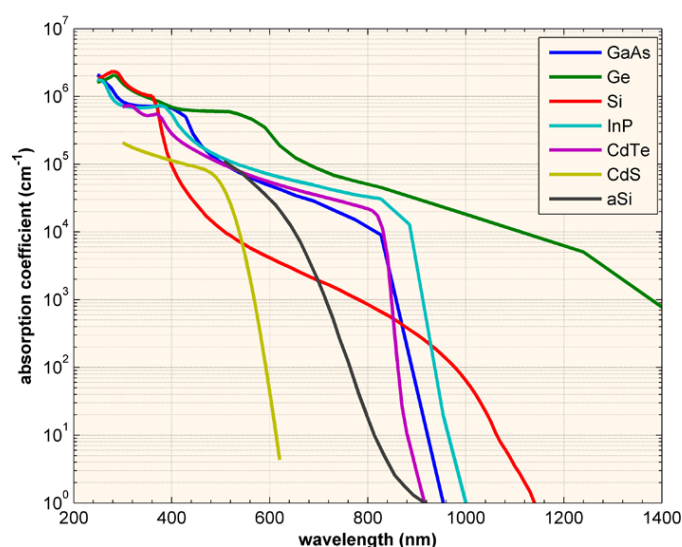


Figure 3 : Coefficients d'absorption des différentes technologies du photovoltaïque entre 200 et 1400nm. [15]

Les différents aspects de ces générations de cellule solaires sont résumés dans le Tableau 1.

Génération	Matériaux utilisés	Procédé d'élaboration	Avantages	Inconvénients
1 ^{ère} génération	c-Si	Utilisation d'une couche de matériau cristallin	Longévité, Rendements élevés, Structures simples, Technologie mature	Silicium : consommation et coût élevés
2 ^{ème} génération	a-Si:H, CIGS, CdTe	Dépôt des matériaux actifs	Bas coûts, Faible consommation de matériaux, Résistance à la chaleur, Substrats flexibles	Faibles rendements, Toxicité (Cd)
3 ^{ème} génération : organique	Polymères, petites molécules	Dépôt de solutions pour les matériaux actifs	Bas coûts, Substrats flexibles, <i>Roll to roll</i>	Faible longévité, Faibles rendements
3 ^{ème} génération : Multijonctions	Semiconducteurs des colonnes III-V	Dépôts et utilisation de couches	Rendements très élevés	Très coûteux

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des principales technologies du photovoltaïque

Notre travail de thèse est surtout focalisé par la 1^{ère} génération qui va être présentée de façon détaillée.

I.2.i. Première génération : le silicium cristallin

La première génération de cellules solaires est la génération du silicium cristallin. Le matériau actif utilisé ici est une couche de silicium multi-cristallin ou monocristallin, dont la différence sera évoquée dans la troisième partie. Cette génération est considérée comme la plus aboutie, et, comme illustré en Figure 4 [16], est aujourd'hui largement dominante sur le marché du solaire, avec plus de 90% des panneaux installés en 2014.

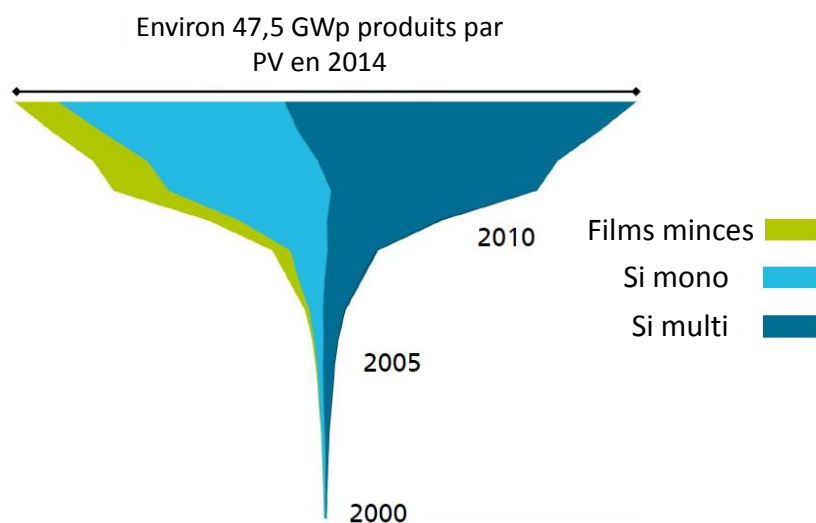


Figure 4 : Puissance photovoltaïque installée depuis 2000 selon le type de cellules [16]

Ces panneaux solaires sont particulièrement attractifs de par leur efficacité relativement importante, autour de 15 à 20% (avec des efficacités maximales obtenues en laboratoire autour de 25% [17]), ainsi que par leur longévité assez importante d'une vingtaine d'années minimum [18]. Le coût du silicium varie en fonction de sa pureté et de sa cristallinité. Ainsi, si le coût des panneaux solaires en silicium multi-cristallin tend à baisser depuis plusieurs années, avec des prévisions de coût à 0,36\$/Wp d'ici 2017 par les industriels Chinois [19], le silicium monocristallin reste très coûteux et un coût d'environ 0,65\$/Wp pour le silicium seul [20], avec des prix sur le marché de l'ordre de 100\$/kg [21]. A l'inverse, la silice peut être obtenue à des prix très concurrentiels, à moins de 0,10\$/kg, tandis que le silicium de qualité métallurgique, nécessitant un traitement important de la silice qui sera décrit dans la prochaine partie, peut être trouvé aux alentours de 1-2\$/kg [21]. Pour autant, la simplicité des structures de cette génération, comme illustrées en Figure 5 [22], en font toujours une structure de choix sur laquelle est toujours centrée la recherche.

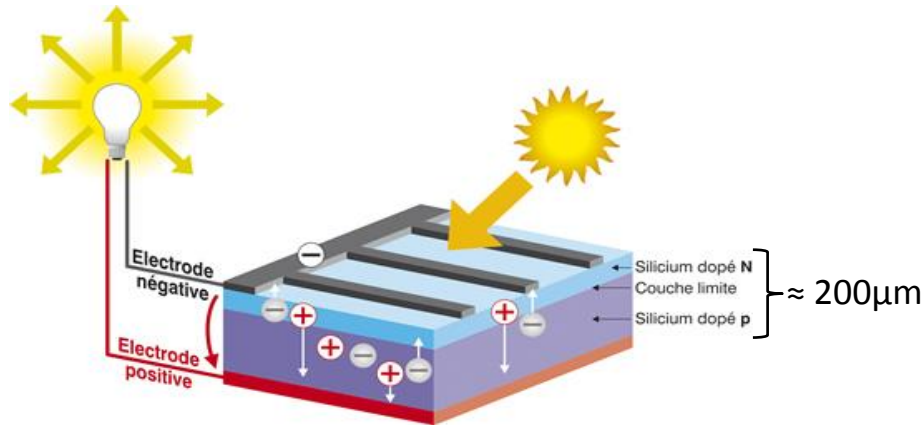


Figure 5 : Structure d'une cellule solaire simple en silicium cristallin [22]

Une cellule solaire en silicium cristallin « traditionnelle » est composée comme l'illustre la Figure 5 : d'une plaquette de silicium cristallin (généralement appelée *wafer*) de type p (c'est à dire dopé positivement, généralement par des ions bore trivalents). Un dopage de type n (dopée négativement, généralement par des ions phosphore pentavalents) est réalisé en surface soit par diffusion, soit par implantation d'ions, afin de créer une jonction p-n. La face arrière de la cellule solaire est entièrement métallisée, tandis que des contacts métalliques sont déposés grâce à un masque sur la surface avant de la cellule. Lorsque les photons incidents sont suffisamment énergétiques (lorsque leur énergie est supérieure à la bande interdite du silicium $E_{gSi} = 1,12\text{eV}$), ils ont une chance d'induire la séparation d'un électron sur un atome du cristal, créant ainsi une paire électron-trou. Le champ électrique interne induit par la jonction p-n va guider les charges ainsi créées vers les contacts extérieurs, induisant ainsi une différence de potentiel aux électrodes, donc un courant électrique.

Bien qu'efficaces et durables, la première génération du photovoltaïque n'est pas sans défauts : tout d'abord, l'efficacité maximale théorique de rendement d'un panneau solaire en silicium cristallin à simple jonction se situe aux alentours de 32% [23]. Bien que cet objectif n'ait toujours pas été atteint, il limite fortement le potentiel de la recherche autour du rendement des cellules. Une deuxième restriction est le coût : le silicium est un matériau particulièrement coûteux et utilisé en grande quantités dans la fabrication de panneaux solaires. Pour finir, un dernier inconvénient de ces cellules solaires est leur sensibilité à la chaleur : une utilisation dans une région trop chaude peut endommager les panneaux et réduire leur efficacité sur le long terme. Ce sont ces défauts qui ont mené à la mise en œuvre des différentes générations de cellules solaires.

I.2.ii. Choix d'une technologie de panneau solaire

Dans l'objectif de créer une méthode accessible pour une utilisation de masse dans le monde, l'utilisation de procédés à bas coût est indispensable. Cependant, l'utilisation d'une technologie efficace, mature et à la longévité assurée est aussi importante : l'investissement de base lors de l'achat d'un panneau solaire étant toujours particulièrement important, la qualité est indispensable. L'idée est alors de combiner deux approches de deux technologies de cellules solaires : l'utilisation du silicium monocristallin, permettant de hauts rendements dans les cellules de première génération, mais en couches minces de plusieurs centaines de

nanomètres comme dans les cellules de seconde génération, afin d'en limiter la consommation et de réduire les coûts. Une couche d'une telle épaisseur peut être utilisée pour la croissance d'une couche de silicium monocristallin d'une épaisseur souhaitée : sur un tel germe, une couche de silicium peut être épitaxiée ou cristallisée. Une telle méthode permet l'utilisation d'une couche de silicium d'épaisseur souhaitée : comme il sera observé dans la partie suivante, le silicium utilisé dans les cellules solaires de première génération l'est en trop grandes quantités.

I.2.iii. Objectifs de l'étude

L'objectif de cette étude est ainsi de déterminer une méthode de détachement d'un germe de silicium tel qu'illustré en Figure 6. Idéalement, afin de simplifier le procédé de production des cellules solaires, un tel germe de silicium pourrait se trouver sur une couche métallique : l'utilisation de ce germe cristallin ou de la couche crûe par-dessus dans une cellule solaire pourrait être directe, avec le substrat métallique directement utilisé en tant qu'électrode en face arrière.

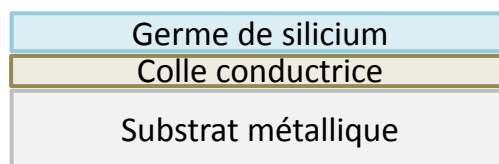


Figure 6 : Schéma du germe que l'on souhaite obtenir

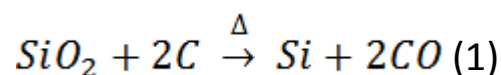
Afin de mener à bien cet objectif, une étude bibliographique des propriétés du silicium sera réalisée. Par la suite, les différentes méthodes existantes pour le détachement de germes minces de silicium monocristallin seront décrites. Ces différentes technologies nous permettront d'envisager et d'élaborer une technique inédite afin de détacher des germes ultra-minces de silicium. Ce procédé sera décrit au chapitre 3.

II. Photovoltaïque et silicium : les avantages et les faiblesses

II.1. Les différents types de silicium

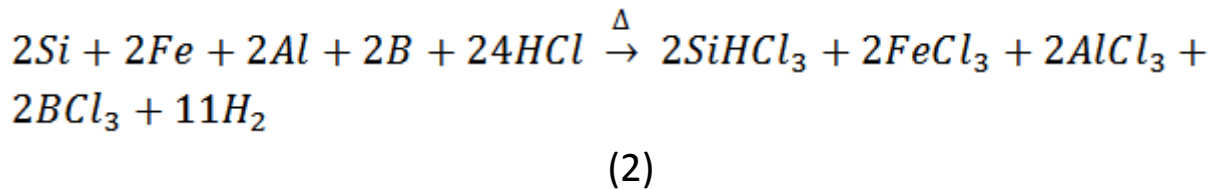
Aujourd'hui, 92% des panneaux solaires du marché sont composés de silicium cristallin [16]. Celui-ci se divise en deux catégories principales : le silicium polycristallin et le silicium monocristallin, qui se différencient de leur fabrication à leur utilisation.

La fabrication du silicium cristallin commence par la carboréduction de la silice SiO_2 : cette dernière est fondue dans un four à arc électrique avec électrodes de graphite C. L'interaction entre la silice et le graphite à une telle température (autour de $2000^{\circ}C$) entraîne une carboréduction, et résulte en l'obtention de silicium métallurgique en présence de monoxyde de carbone gazeux CO (1).

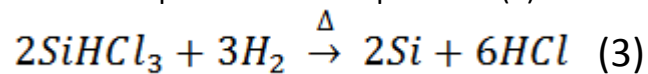


Ce silicium métallurgique est ensuite purifié, par exemple par le procédé Siemens [24]: le

silicium réagit avec de l'acide chlorhydrique anhydre HCl à 300°C pour former du SiHCl₃ et former des composés avec les impuretés (2).



Les impuretés majoritaires (Fe, Al, B) réagissent aussi et forment FeCl₃, AlCl₃ et BCl₃, dont le point d'ébullition est plus haut que celui du SiHCl₃ à 31,8°C. SiHCl₃ est ainsi distillé, puis chauffé pendant 200 à 300 heures à 1100°C en présence de dihydrogène afin de former une barre de silicium polycristallin de pureté électronique selon (3).



Ce silicium est ensuite cristallisé en fonction de l'utilisation qui en sera faite. Ce procédé est illustré en Figure 7.

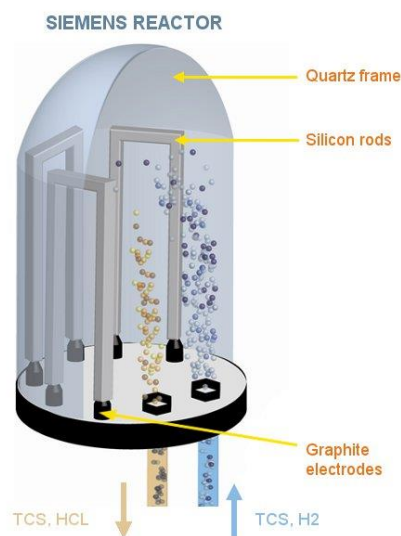


Figure 7 : Schéma représentant le procédé Siemens

II.1.i. Silicium polycristallin

Afin d'obtenir des lingots de silicium polycristallin, le silicium fondu est coulé dans des creusets de graphite, puis est refroidi plusieurs dizaines d'heures à température ambiante. Le silicium obtenu est polycristallin : on y trouve collés ensemble des cristallites d'orientation différentes appelés « grains », séparés les uns des autres par des « joints de grains ». Ces joints de grains sont des centres de recombinaison importants : les électrons de la bande de conduction peuvent s'y recombinaison, diminuant les charges arrivant aux électrodes, et donc l'efficacité du panneau (généralement autour de 10 à 15%). Une cellule solaire en silicium polycristallin est illustrée en Figure 8 [25] : les différents grains peuvent y être observés.



Figure 8 : photographie d'une cellule solaire en silicium polycristallin [25].

II.1.ii. Silicium monocristallin

Les lingots de silicium monocristallin sont eux obtenus à partir d'un germe : un morceau de silicium monocristallin préexistant. En effet : la croissance d'un monocristal à partir d'un matériau amorphe ou polycristallin requiert l'apport d'une énergie considérable, généralement fournie par de hautes températures (la cristallisation d'une couche amorphe en une couche polycristalline peut requérir jusqu'à 25 heures à 500°C [26]). A contrario, la présence d'un germe cristallin entraînera la cristallisation du matériau dans la même orientation que le germe utilisé, menant ainsi à la formation d'un seul gros grain. Une cellule solaire réalisée à partir de silicium monocristallin peut être observée en Figure 9 [27].



Figure 9 : photographie d'une cellule solaire en silicium monocristallin [27]

Les deux principales méthodes de fabrication de lingots monocristallins utilisent des germes : La méthode de croissance Czochralski (CZ) consiste en une croissance lente d'un lingot par « tirage » et est illustrée en Figure 10(a) [28] : le germe de silicium d'orientation souhaitée est fixé sur une tige et trempé dans un creuset en quartz rempli de silicium polycristallin fondu. En tirant la tige vers le haut à une vitesse fixée, le silicium fondu va solidifier et cristalliser, en suivant l'orientation cristalline du germe initial. Une partie du quartz (SiO_2) du creuset va fondre pendant le tirage, implémentant dans le silicium final une grande quantité d'oxygène. La présence de cet oxygène n'est pas nécessairement négative, car les précipités d'oxygène

permettent par exemple le piégeage d'impuretés métalliques.

La méthode de croissance *float-zone* (FZ) commence elle aussi par la présence d'un germe de silicium, et est illustrée en Figure 10(b). Un lingot de silicium polycristallin est chauffé et fondu zone par zone par un convecteur mobile. Un germe, situé à l'extrémité du lingot, permet la cristallisation du silicium lors de sa solidification. Le déplacement du convecteur entraîne finalement la cristallisation totale du lingot. L'absence de creuset lors de la cristallisation entraîne la production d'un silicium plus pur, ne contenant qu'une faible quantité d'oxygène. Ce silicium est ainsi de meilleure qualité pour la production de cellules solaires, mais cette absence d'oxygène rend aussi le matériau plus fragile et cassant que le silicium produit par la méthode Czochralski : la présence d'oxygène réduisant la dureté du silicium, augmentant par la même son élasticité [29]. Le silicium Czochralski est ainsi plus résistant à la contrainte que le silicium Float Zone, qui sera plus cassant. Cette fragilité peut cependant être intéressante dans l'optique du détachement de couches minces de silicium.

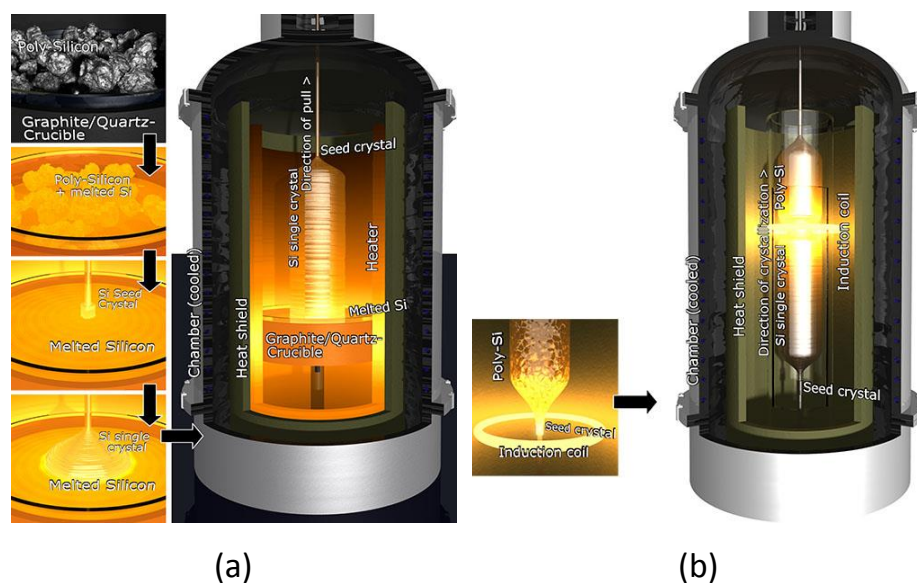


Figure 10 : schémas représentant (a) la croissance Czochralski (b) la croissance Float-zone. [28]

Le cristal de silicium est caractérisé par une structure cristalline cubique diamant, comme représentée dans la Figure 11. Ainsi, selon le germe de silicium utilisé pour la croissance cristalline des lingots, la direction de découpe pourra être différente. Les principales directions de découpe sont les orientations (100), (111) et (110), comme illustrées dans la Figure 12. L'orientation du silicium utilisé est une information primordiale, et chaque orientation possède ses propriétés spécifiques : module de Young, densité, comportement face à l'implantation d'ions, etc.

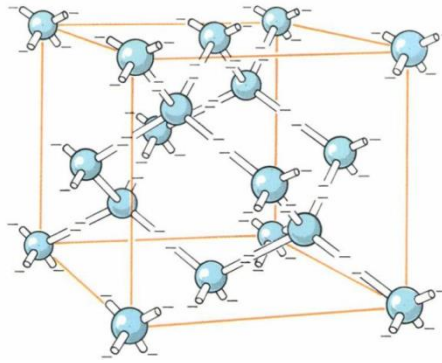


Figure 11 : Cristal de structure cubique diamant

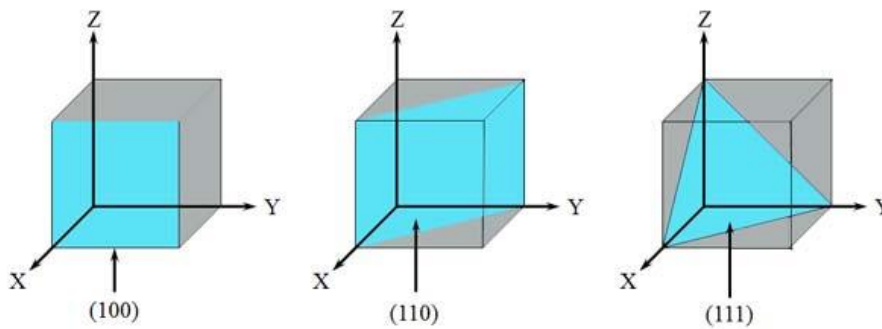


Figure 12 : Plans de découpe principaux des wafers de silicium

II.2. Wafers de silicium

Communément, le silicium est utilisé sous forme de plaquettes de diamètres divers généralement nommés *wafers*, d'épaisseur 180-200 μ m. Comme indiqué précédemment, l'orientation des wafers utilisés dépend de l'orientation du germe ayant mené à la cristallisation du lingot. L'orientation correspond à l'axe selon lequel les wafers sont découpés, et correspond ainsi au plan de Miller parallèle à la surface du wafer : un wafer d'orientation (111) a ainsi tous les plans de la famille (111) parallèle à la surface. Cette information est importante dans les travaux qui vont suivre.

II.2.i. Influence de l'orientation du silicium

Comme spécifié précédemment, les différentes orientations du silicium possèdent des propriétés spécifiques, et peuvent ainsi être utilisées dans différentes industries. Ainsi, l'industrie du photovoltaïque et de l'électronique utilise plus communément du silicium d'orientation (100) que (111) : en effet, la gravure chimique est une technique particulièrement utilisée en industrie, pour la création de structures, de masques, ou pour la réduction de l'épaisseur des matériaux par exemple. Or, les gravures habituelles (KOH ou TMAH par exemple) étant bloquées par les plans $\langle 111 \rangle$, le silicium (111) n'est pas affecté de la même façon que le silicium (100), voire pas affecté du tout par certaines techniques de gravure [30]. La raison de cette différence est supposée être liée à la plus grande densité atomique du plan $\langle 111 \rangle$, créant une sorte de « bouclier » résistant à la gravure KOH [31].

II.2.ii. Méthodes de découpe usuelles

L'industrie du silicium utilise principalement la scie à fil comme méthode de découpe,

illustrée dans la Figure 13 : des bobines parallèles de fil diamanté tournent de façon continue contre la surface du lingot de silicium. Le silicium au contact de ce fil va ainsi se désagréger, et des tranches de silicium seront découpées. Un lubrifiant mélangé à un liquide abrasif est utilisé afin d'éviter l'échauffement du silicium et l'usure du fil ainsi que pour faciliter et accélérer la découpe. Cette méthode est rapide et efficace : le lingot est entièrement découpé en une fois, et permet ainsi la production d'un grand nombre de wafers simultanément.

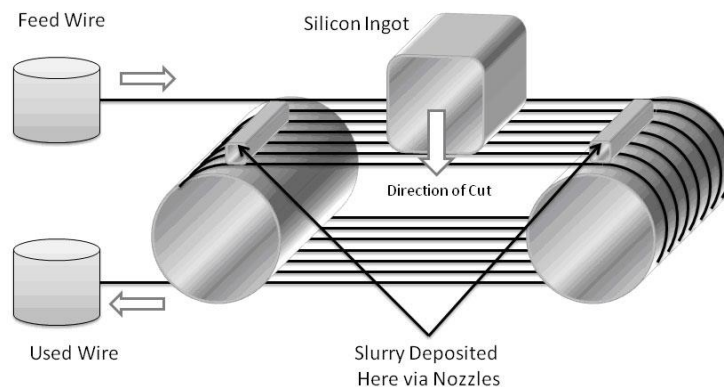


Figure 13 : Schéma du sciage d'un lingot par scie à fil

Cependant, cette méthode possède deux principales faiblesses. Tout d'abord, le silicium réduit en poudre se mêle au liquide dans ce qu'on appelle le *slurry*. Il est très difficile et très coûteux de récupérer cette poudre, qui est donc perdue. En fonction des épaisseurs du fil de scie (aux alentours de $200\mu\text{m}$) et du wafer à découper, jusqu'à 50% du silicium est perdu de façon définitive lors de cette étape [32]. Compte tenu du coût du matériau initial, puis de celui de la cristallisation, une telle perte est particulièrement pénalisante pour le prix de vente total des dispositifs produits. La seconde faiblesse de cette méthode vient de l'épaisseur qu'il est possible d'atteindre avec la scie à fil. En effet, le sciage des wafers est toujours soumis aux contraintes mécaniques du fil : un fil trop fin sera trop fragile pour être utilisé dans un procédé de découpe industriel, alors que la réduction de l'épaisseur des wafers découpés nécessite la réduction de l'épaisseur du fil. Ainsi, aujourd'hui, il est difficile de produire de façon industrielle des wafers d'épaisseur inférieure à $150\mu\text{m}$ [32]. L'épaisseur standard utilisée dans le photovoltaïque est quant à elle de $180\mu\text{m}$, alors que les études théoriques indiquent qu'une épaisseur de 50 à $80\mu\text{m}$ suffirait à collecter la grande majorité des photons incidents [33] [34], comme illustré en Figure 14 : seuls les photons de longueur d'onde supérieure à 1000nm ne sont plus totalement absorbés par une couche de $50\mu\text{m}$, influant peu sur le rendement de la cellule finale [35]. Ces valeurs sont à mettre en relation avec le coefficient d'absorption du silicium (visible dans la Figure 3) ainsi qu'à la longueur de diffusion des porteurs de charges : plus le silicium sera épais, et plus il pourra absorber les photons des longueurs d'ondes où son coefficient d'absorption est bas. Cependant, les longueurs de diffusion des porteurs de charges doivent être adaptées : si une paire électron-trou est formée, celle-ci doit pouvoir diffuser jusqu'aux électrodes afin d'être collectée.

On peut donc noter qu'une méthode de production de couches de silicium de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur sans perte entraînerait l'utilisation de jusqu'à 7 fois moins de silicium que la production de wafers de $180\mu\text{m}$ d'épaisseurs découpés à la scie.

De même, le détachement d'un germe de silicium (à partir de quelques nanomètres

d'épaisseur) permettrait la croissance puis la cristallisation d'une couche de silicium monocristallin d'excellente qualité, tout en utilisant une quantité de matériau très faible.

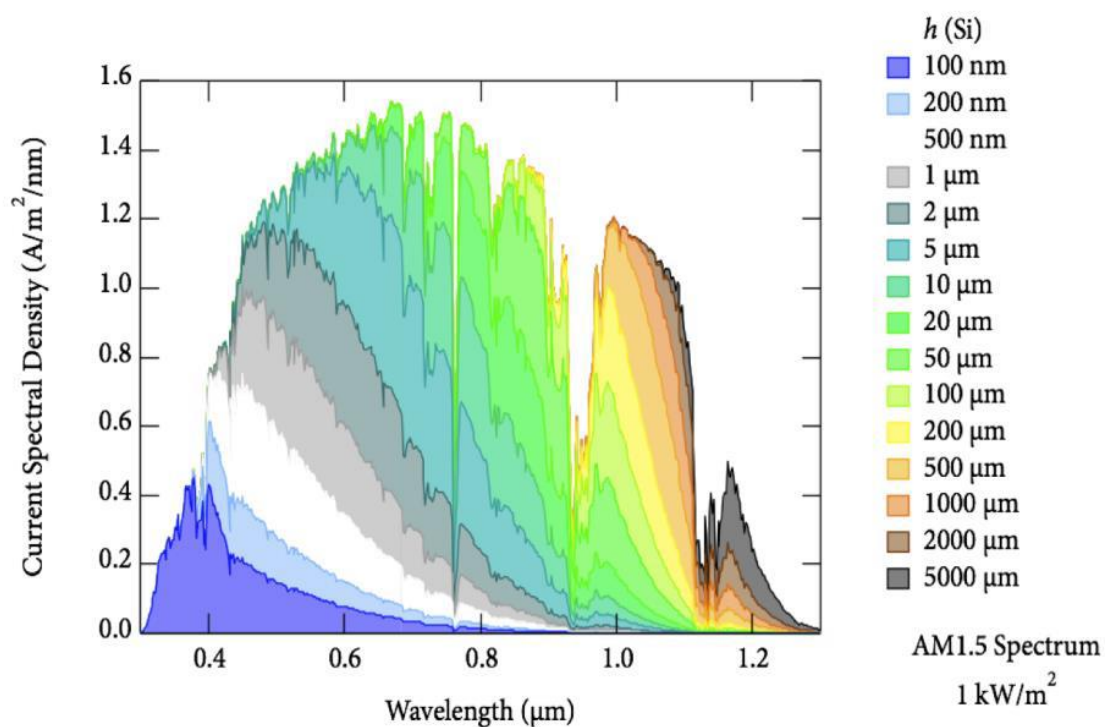


Figure 14 : Fraction du spectre solaire absorbée dans une couche de silicium d'épaisseur variable entre 100nm et 5mm. [35]

Conclusion partielle : état de l'art du photovoltaïque

Dans cette partie, les différentes technologies du photovoltaïque ainsi que leurs limites ont été présentées.

Dans un premier temps, les contextes et les enjeux inhérents à la technologie du photovoltaïque ont été présentés : le besoin mondial en énergies renouvelables, les avancées technologiques encore nécessaires, ainsi que les différentes technologies déjà existantes. Les trois générations du photovoltaïque ont ainsi été évoquées : la première utilisant des wafers de silicium cristallin, la seconde basée sur le dépôt de couches minces de matériaux actifs, et la troisième génération séparée en deux approches parallèles : la production de cellules à faible coût avec les cellules en matériaux organiques, et la production de cellules à très haut rendement avec les cellules en multijonctions.

Dans un second temps, le contexte de l'étude a été évoqué : l'élaboration d'une méthode de production de cellules solaires à bas coût a été envisagée. Le but de ce travail de thèse a ainsi été défini : déterminer une méthode à bas coût d'obtention d'un germe de silicium monocristallin de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur sur un substrat métallique : un tel germe pourra être utilisé pour la croissance et la cristallisation de silicium d'épaisseur souhaitée, pour une technologie de cellules solaires sans utilisation excessive de silicium.

Enfin, les différents avantages et inconvénients inhérents à l'utilisation du silicium ont été présentés : si le rendement permis par des cellules classiques en silicium cristallin est particulièrement intéressant, l'utilisation excessive de celui-ci, notamment à cause de la technique de sciage à fil, ne permet le détachement que de couches de 200 μm d'épaisseur avec près de 50% de pertes, entraînant un coût final bien trop élevé.

La prochaine partie évoquera alors différentes méthodes existantes permettant de détacher sans pertes des couches ultra-minces de silicium : ces méthodes vont ainsi nous donner des éléments nécessaires pour introduire une méthode de détachement de germes ultra-minces de silicium de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.

III. Méthodes de production de couches ultra-minces alternatives

L'économie de matériau est une des priorités dans la recherche actuelle sur le photovoltaïque. Ainsi, dans l'optique d'économiser le silicium monocristallin coûteux, de nombreuses méthodes alternatives de découpe ont vu le jour. L'intérêt de ces méthodes repose sur deux principaux critères : d'une part, l'épaisseur détachée se doit d'être contrôlable et plus faible que les méthodes classiques de découpe, d'autre part, le détachement se doit d'entraîner des pertes minimales de matériau : un procédé « *kerf-less* » ou « *kerf-free* » (littéralement « sans pertes ») permettrait ainsi l'utilisation d'un maximum de matériau. Dans cette partie, différentes méthodes de détachement de couches ultra-minces de silicium seront décrites. Dans un premier temps, des techniques simples de détachement par contrainte induite seront décrites : ces procédés sont basés sur les contraintes mécaniques appliquées sur le silicium par un matériau aux propriétés différentes. Par la suite, une technique sera mise en avant de par son intérêt dans notre étude : le procédé Smart-Cut™, utilisant les défauts créés par l'implantation d'hydrogène dans le silicium afin d'entraîner le détachement de la couche d'épaisseur souhaitée. Pour finir, nous verrons deux méthodes plus spécifiques reposant sur la porosité induite ainsi que sur la gravure anisotrope d'oxyde : dans les deux cas, une couche est épitaxiée sur un substrat cristallin, et une couche enterrée est utilisée pour le détachement : dans un cas une couche très poreuse, et dans l'autre une couche d'oxyde à graver par de l'acide fluorhydrique HF.

III.1. Détachements par contrainte induite

La méthode de détachement par contrainte inclut en réalité de nombreuses méthodes différentes se basant sur un concept similaire : une couche contraignante est collée ou déposée sur le silicium à exfolier. Cette couche, aux propriétés thermomécaniques (telles que le Coefficient de Dilatation Thermique ou CDT) différentes de celles du silicium, va entraîner une contrainte en tension lors de l'application d'un gradient thermique sur l'assemblage. Si la contrainte en tension est supérieure à la résistance à la fracture du silicium, la couche sera fracturée. Ce type de méthode est illustré en Figure 15 [36]. L'étape d'initiation de la fracture (ici au laser) y est optionnelle.

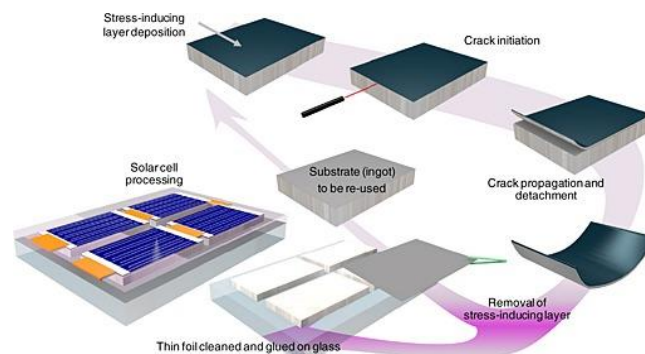


Figure 15 : schéma représentant la méthode de détachement par contrainte induite [36].

III.1.i. SLIM Cut

La méthode SLIM-cut a été créée en 2008 par Dross *et al.* [37] et se positionne comme un procédé simple à mettre en œuvre, comme illustré sur la Figure 16 : une pâte métallique est

déposée par sérigraphie sur un substrat de silicium monocristallin, qui est ensuite recuit à haute température puis refroidi à température ambiante.

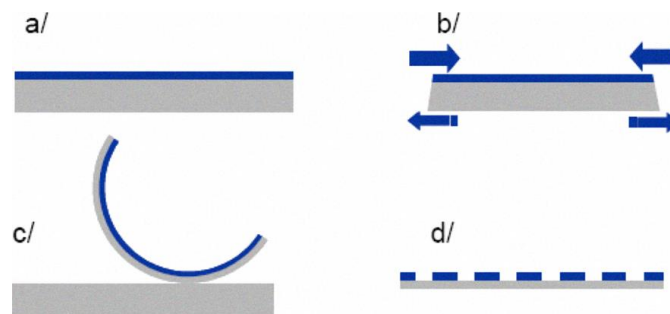


Figure 16 : Schéma représentant les différentes étapes du SLIM-cut : a/ dépôt métallique b/ réduction en température entraînant la contrainte c/ détachement de la couche d/ nettoyage et relaxation de la contrainte par bain chimique

Ce recuit a deux intérêts : premièrement celui de sécher la pâte métallique afin d'en faire évaporer les solvants, et deuxièmement d'entraîner la contrainte. En effet : la couche métallique et le silicium sont ainsi dans un état de faible contrainte à haute température. Lors du refroidissement à température ambiante, les deux matériaux se rétractent suivant leurs valeurs respectives de CDT. Le silicium ayant une valeur de CDT bien inférieure à celle de la plupart des métaux ($2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le silicium contre $23,1 \cdot 10^{-6}$ ou $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'aluminium ou l'acier respectivement par exemple [38]), la rétractation de la couche métallique sera bien plus importante que celle du silicium, entraînant une forte contrainte en tension à l'interface métal-silicium. Afin de relaxer cette contrainte, le silicium casse et entraîne le détachement d'une couche d'environ 40-50 μm d'épaisseur (Figure 17).

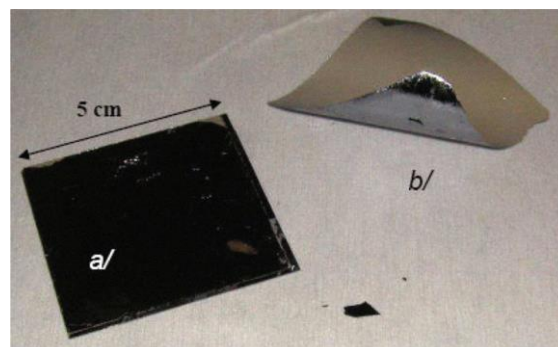


Figure 17 : photographie des résultats obtenus par SLIM-cut : a/ substrat initial b/ couche métallisée exfoliée.

Cette méthode est particulièrement intéressante pour sa simplicité d'application ainsi que pour la rapidité de sa mise en œuvre, mais possède plusieurs limites : les couches détachées semblent limitées à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur (généralement 40 à 50 μm) et restent particulièrement rugueuses (3 à 4 μm de rugosité en moyenne quadratique). Des méthodes approfondies sont tout de même parvenues à contrôler de façon encore plus précise la rugosité de la couche détachée grâce à un recuit halogène à balayage [39] [40], et des cellules solaires d'efficacité allant jusqu'à 14,9% ont été réalisées sur de telles couches [41].

III.1.ii. Cold Split

Le procédé *Cold Split* (littéralement « fendage à froid ») a été mis en œuvre par l'entreprise

allemande SILTECTRA [42], et repose sur le dépôt d'une couche sacrificielle puis de couches épaisses de polymère sur chaque face d'une plaquette de silicium comme illustré en Figure 18. Le silicium est ensuite refroidi à très basse température - environ -195°C , probablement atteinte via un bain dans de l'azote liquide -, créant ainsi une contrainte intense sur le bord du wafer, à l'interface polymère/silicium (Figure 19). La fracture se propage ainsi à partir de ce point d'intense contrainte, et conduit au détachement de couches d'épaisseurs inférieures à $100\mu\text{m}$ à la rugosité assez importante. Une étape optionnelle de conditionnement laser permet l'obtention de wafers d'excellente qualité ainsi qu'une diminution de la rugosité. Ce procédé a tout de même des limites : les couches obtenues sont épaisses au minimum de quelques dizaines de micromètres, et l'initiation de la fracture au laser n'empêche pas l'existence d'une certaine rugosité en surface des couches détachées.

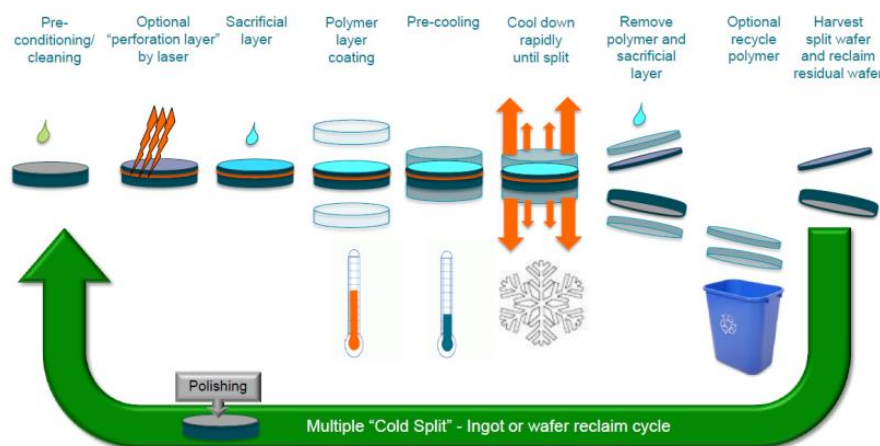


Figure 18 : description étape par étape du procédé *Cold Split*

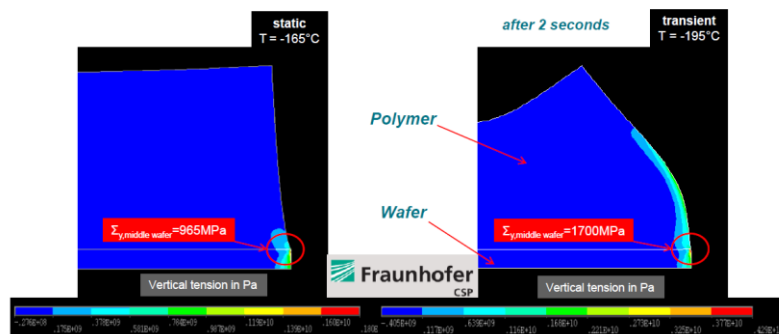


Figure 19 : Contrainte appliquée durant le refroidissement du procédé *Cold Split*

III.1.iii. Glue-cleave

Le procédé *Glue-cleave* (littéralement « collage-clivage ») a été mis en œuvre par Schoenfelder et al. [43]. Ce procédé se démarque par sa simplicité de mise en œuvre, comme illustré sur la Figure 20 : de la poudre de verre SCHOTT à la composition inconnue est déposée sur une plaque d'acier invar qui est ensuite chauffée électriquement à l'aide d'un transformateur de fort courant. Lorsque la poudre de verre fond (approximativement vers 400°C), un bloc de silicium y est posé, puis l'ensemble est laissé à refroidir à température ambiante.

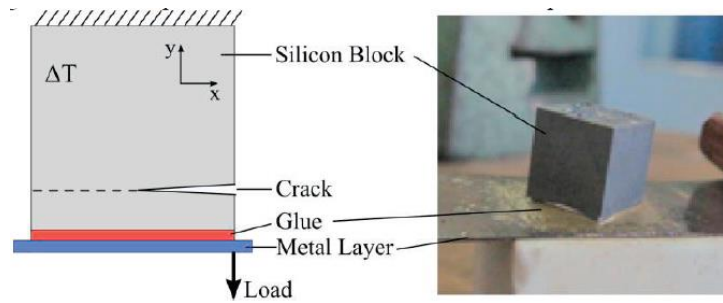


Figure 20 : Schéma et photographie du fonctionnement du procédé *Glue-cleave*

De la même façon que dans le procédé SLIM-cut, l'assemblage est dans un état relaxé à 400°C, et se contraint pendant le refroidissement, menant à une fracture spontanée du bloc de silicium. Comme visible sur la Figure 21, cette méthode permet le détachement de couches inhomogènes et rugueuses d'environ 200μm d'épaisseur – donc trop épaisses – mais qui, d'après l'auteur, pourraient être contrôlées en modifiant les épaisseurs de la couche de verre fondu et de l'acier invar.

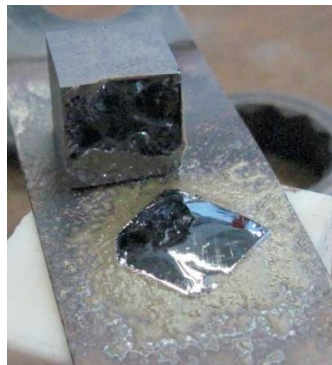


Figure 21 : Photographie d'une couche détachée par la méthode *Glue-cleave*

III.1.iv. Controlled spalling

Cette dernière méthode de détachement par contrainte est aussi la plus précise. Présentée par Bedell *et al.* [44] [45] en 2012, la méthode de « *controlled spalling* » (littéralement « écaillage contrôlé ») se démarque par sa possibilité de contrôler l'épaisseur des couches détachées. Comme illustré sur la Figure 22, deux couches sont déposées sur le semi-conducteur à exfolier : une couche contraignante en tension (ici du nickel, de CDT $13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [38], mais de nombreux autres matériaux peuvent être utilisés), puis une couche support adhésive flexible. La couche contraignante est déposée par galvanoplastie ou pulvérisation cathodique dans des conditions spécifiques dont la contrainte est connue, et permet donc l'application de contraintes similaires à chaque fois.

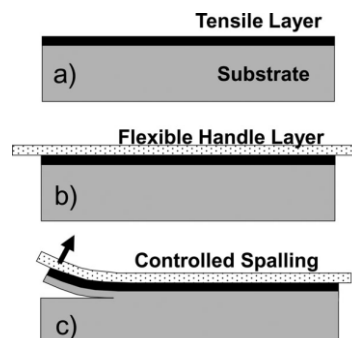


Figure 22 : schéma illustrant le procédé "controlled spalling" : a) deposition d'une couche de contrainte contrôlée b) application d'une couche support adhésive c) détachement contrôlé

La tension appliquée par le nickel déposé ne suffisant pas à initier la fracture du matériau, le silicium se retrouve dans un état métastable jusqu'à la création d'une discontinuité sur le bord du matériau. La combinaison de la contrainte du dépôt et de la couche adhésive sur la discontinuité entraîne la propagation de la fracture et le détachement de couches dont l'épaisseur dépend de la contrainte induite par le métal déposée. Comme l'illustre la Figure 23, cette méthode a permis le détachement de couches de semi-conducteurs (silicium, germanium...) directement depuis le lingot. Les rugosités obtenues sont cependant assez élevées et dépendent directement de l'épaisseur détachée, puisque les valeurs de rugosité indiquées sont d'environ 6% de cette épaisseur.



Figure 23 : photographie d'une couche d'Arséniure de Gallium détachée depuis le lingot par Controlled Spalling

III.1.v. Conclusion sur les procédés de détachement par contrainte induite

Les différentes méthodes de détachement de couches ultra-minces par contrainte induite sont particulièrement intéressantes de par leur versatilité. En effet : si le Glue Cleave est extrêmement simple mais n'autorise le détachement que de couches assez épaisses, peu homogènes et avec une forte rugosité, le controlled spalling, plus complexe à mettre en œuvre, permet le détachement de larges gammes d'épaisseurs, de quelques microns à plusieurs centaines de micromètres. Ces différentes méthodes sont récapitulées dans le Tableau 2. Dans une considération « bas coût », s'il est difficile de comparer simplement de tels procédés par rapport à l'étape de sciage habituelle, il est possible de noter que le procédé Glue-Cleave permet le détachement rapide et sans pertes de couches d'épaisseurs similaires aux wafers habituellement utilisés. Ainsi, s'il était par exemple possible de détacher des couches de 70 μ m d'épaisseur avec un tel procédé, près de 6 fois moins de silicium monocristallin serait utilisé pour la réalisation de cellules solaires, engendrant forcément une baisse des coûts de production.

Procédé	Matériau contraignant	Gamme d'épaisseurs détachées	Températures du procédé	Initiation de la fracture	Limites
SLIM Cut	Pâte métallique	40-50µm	« haute température »	Aucune	Peu de contrôle de l'épaisseur Rugosité
Cold Split	Polymère	<100µm	-195°C	Laser, optionnelle	Peu de contrôle de l'épaisseur Rugosité
Glue Cleave	Acier invar + poudre de verre	200µm	400°C	Aucune	Couches épaisses Aucun contrôle Rugosité
Controlled Spalling	Nickel	Large gamme	Température ambiante	« Discontinuité »	Plus difficile à mettre en œuvre Rugosité

Tableau 2 : récapitulatif des différentes méthodes de détachement de couches minces de silicium par contrainte induite

Les épaisseurs détachées à l'aide de ces méthodes semblent beaucoup trop importantes pour l'objectif final fixé d'obtenir un germe ultra-mince de quelques centaines de nanomètres. Cependant, la très grande diversité des méthodes et des épaisseurs obtenues à l'aide de ces procédés, ainsi que la possibilité de guider la fracture par une initiation au bord du wafer semblent encourageantes : dans des conditions adaptées, le détachement de germes ultra-minces de silicium cristallin à l'aide d'un procédé similaire pourrait être possible.

Dans la mesure où ces méthodes, utilisées seules, ne permettent pas le détachement de germes ultra-minces de silicium, d'autres techniques doivent être étudiées. Le procédé suivant utilise une toute autre méthode pour le détachement : les défauts étendus induits par une implantation d'hydrogène permettent, dans les conditions adéquates, de causer la fracture d'une couche d'épaisseur déterminée seulement par l'énergie d'implantation : c'est la technique de découpe ionique, ou ion-cut.

III.2. Détachement par implantation ionique : ion-cut

Dans cette partie, une deuxième technique de détachement est présentée : le détachement par implantation ionique, autrement appelé « *ion-cut* » ou découpage ionique. Ce procédé est particulièrement important dans le cadre de cette thèse : l'implantation d'hydrogène est en effet la méthode sélectionnée pour le détachement des germes ultra-minces. De ce fait, cette technique sera étudiée d'une façon particulièrement exhaustive.

Cette méthode fonctionne par l'implantation d'ions (généralement hydrogène et/ou hélium) dans la matrice du matériau. L'énergie avec laquelle ces ions sont implantés détermine

précisément la profondeur à laquelle ils seront stoppés par la matrice cristalline, et ainsi l'épaisseur de la couche de silicium qui sera détachée. Un recuit thermique permettra ensuite aux ions d'hydrogène de diffuser dans les défauts créés durant l'implantation dans lesquels ils précipiteront en dihydrogène gazeux, dont la pression va entraîner la croissance de cavités plates couramment appelées *platelets*. Dans de bonnes conditions qui seront présentées dans cette partie, ces *platelets* vont croître jusqu'à entraîner l'apparition de microfissures qui, en se répandant sous toute la surface implantée vont causer la fracture pleine plaque de la couche implantée. D'apparence simple, cette méthode repose sur des mécanismes micro et nanométriques en réalité particulièrement complexes qui seront étudiés et décrits dans cette partie.

III.2.i. Implantation d'hydrogène basse énergie : cas du Smart-Cut™

Le Smart-Cut™ est une méthode de détachements de couches minces de semi-conducteurs (d'abord du silicium, puis du Ge [46], GaN [47], GaAs [48], SiC [49], InP [50]...) cristallins créée en 1997 par M. Bruel *et al.* au CEA-LETI [51], puis déposée et utilisée depuis lors par l'entreprise SOITEC pour la fabrications de couches SOI décrites précédemment, dont ils fournissent aujourd'hui plus de 80% de la production mondiale. Le fonctionnement du procédé Smart-Cut™ est illustré en Figure 24 [52]:

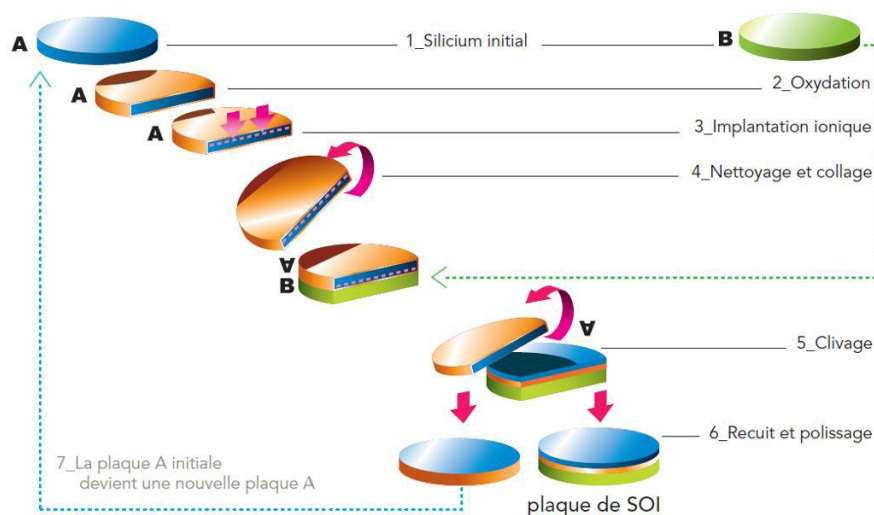


Figure 24 : Schéma des différentes étapes du Smart-Cut™ [52]

- Oxydation (Figure 25): une couche d'oxyde entre 50nm et 1,5µm est déposée sur toute la surface du wafer, soit par croissance thermique d'oxyde (le silicium est chauffé sous oxygène ou sous vapeur d'eau), soit par déposition d'oxyde d'excellente qualité par exemple par CVD [53]. C'est cette couche d'oxyde qui, après détachement, sera la couche d'oxyde enterrée (couramment appelée BOX pour « *Burried Oxide* »).



Figure 25 : Schéma du wafer A oxydé

- Implantation (Figure 26): l'étape d'implantation est la plus importante du procédé. Des ions légers (généralement de l'hydrogène, parfois associé à de l'hélium) sont accélérés puis dirigés vers la surface du silicium à implanter. L'énergie d'implantation (de quelques dizaines à quelques centaines de keV dans le contexte du Smart-Cut™) détermine la vitesse à laquelle seront propulsés ces ions, et ainsi la zone du matériau dans laquelle ils seront stoppés. Par exemple, une implantation d'hydrogène menée à 50keV conduira à une sursaturation en hydrogène située à environ 490 nanomètres sous la surface implantée, et correspond à l'épaisseur de silicium qui sera ainsi détachée.



Figure 26 : Schéma de l'implantation d'hydrogène dans le wafer A

- Nettoyage et collage (Figure 27) : l'étape de collage est la seconde plus importante du procédé Smart-Cut™. Comme nous le verrons par la suite, si cette étape n'est pas réalisée correctement, le détachement n'aura pas lieu. Le wafer implanté et le wafer support (généralement appelé raidisseur) qui seront collés ensemble doivent être parfaitement nettoyés, puis la face implantée à détacher doit être mise en contact avec la surface du raidisseur. Des liaisons moléculaires se créent entre les deux wafers qui se collent alors. Cette méthode est appelée collage moléculaire.



Figure 27 : Schéma du collage du wafer A sur le wafer B

- Clivage (Figure 28) : un recuit thermique entre 300 et 600°C entraîne deux effets simultanés : tout d'abord le renforcement de l'adhésion entre les deux wafers, mais aussi la croissance de défauts nanométriques, puis micrométriques, entraînant la fracture de la couche d'épaisseur souhaitée. Le mécanisme simplifié est le suivant : le recuit thermique entraîne la diffusion des ions hydrogène implantés dans les défauts lacunaires induits par l'implantation, puis leur précipitation en dihydrogène gazeux. La pression dans ces défauts augmente et mène à leur croissance en défauts planaires (appelés « *platelets* »), suivant les plans de moindre énergie. Ces défauts vont continuer à croître jusqu'à entraîner la croissance de microfissures qui à leur tour vont croître et mener à la fracture pleine plaque de la couche implantée. D'une part est ainsi obtenue une couche SOI : la couche détachée précédemment oxydée, puis collée au raidisseur, et d'autre part le substrat initial, libéré de sa couche implantée, et pouvant être nettoyé puis réutilisé pour un nouveau détachement.



Figure 28 : Schéma du clivage du wafer A dans la zone implantée d'hydrogène

- Recuit et polissage : un dernier recuit thermique à haute température (environ 1100 °C) est réalisé sur le SOI obtenu afin de consolider une nouvelle fois l'adhésion entre couche détachée et raidisseur et d'en éliminer les dernières traces d'hydrogène. Le SOI et le substrat détaché réutilisable sont ensuite polis mécaniquement afin d'améliorer l'état de surface.

III.2.i.a L'implantation d'hydrogène dans le silicium

Comme indiqué précédemment, les procédés de détachement par implantation ionique utilisent généralement de l'hydrogène parfois associés à de l'hélium ou à d'autres ions plus massifs. L'implantation ionique est communément utilisée dans le milieu du photovoltaïque ou de la microélectronique où elle est utilisée couramment comme méthode de dopage [54]. Nous nous intéressons à l'utilisation de l'hydrogène, et c'est donc cette technique qui sera principalement étudié. L'énergie d'implantation va déterminer la profondeur d'implantation autour de laquelle les ions seront répartis, ce qui permet un contrôle précis de l'épaisseur des couches dopées ainsi que de leur concentration en dopants, contrairement aux techniques par diffusion. Le fonctionnement d'un implanteur sera décrit dans le chapitre suivant.

- Configuration de l'hydrogène dans le silicium

Lors d'une implantation, les collisions entre l'hydrogène implanté et la matrice cristalline de silicium créent des défauts : les lacunes, qui sont des défauts ponctuels dans la matrice cristalline, l'absence d'un atome de silicium là où il y en avait auparavant un. Cette absence entraîne l'existence de liaisons pendantes : les électrons utilisés pour la liaison avec l'atome de silicium maintenant déplacé sont libres et très instables. La présence d'ions d'hydrogène en sursaturation à proximité de ces liaisons pendantes va rapidement permettre de réduire l'énergie du système : des atomes d'hydrogènes vont ainsi prendre la place du silicium manquant et ainsi former une lacune dont les parois sont composées de 4 atomes d'hydrogène : un complexe mono-lacunaire VH_4 illustrée en Figure 29 (a) [55]. En plus de ces complexes mono-lacunaires, l'hydrogène en sursaturation dans la matrice cristalline peut être présent sous trois formes différentes : ionique, atomique, et moléculaire [56]. Les ions sont la forme la plus stable, et peuvent être présents dans différents sites interstitiels d'habitat, comme illustré en Figure 29 (b).

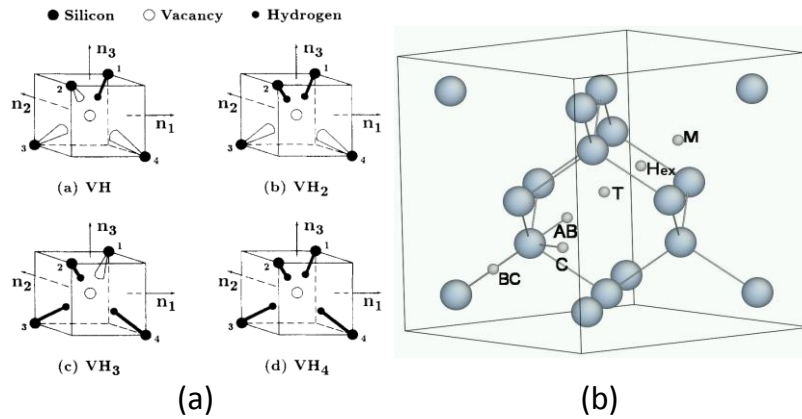


Figure 29 : (a) insertion des atomes d'hydrogènes dans des complexes mono-lacunaires (b) différents sites interstitiels d'habitat des ions d'hydrogène

De plus, la présence d'impuretés au sein du cristal du silicium peut entraîner la formation de multi-lacunes, dans lesquelles l'hydrogène peut diffuser pour y combler les liaisons pendantes [57].

- Solubilité et diffusion de l'hydrogène dans le silicium

Les valeurs de solubilité de l'hydrogène dans le silicium varient énormément dans la littérature, et sont généralement déterminées à haute température. Un exemple de relation cohérent avec plusieurs résultats expérimentaux est décrit dans l'équation (6), valable entre 900 et 1200°C [58] :

$$S_H = 9,1 \times 10^{21} \exp\left(-\frac{1,8\text{eV}}{kT}\right) \text{ atoms.cm}^{-3} \quad (6)$$

Une extrapolation à plus basse température (400°C) indique des valeurs de solubilité du silicium dans l'hydrogène autour de $3.10^8 \text{ H}^+/\text{cm}^{-3}$. Les concentrations d'hydrogène induites par implantation sont beaucoup plus importantes, et cette sursaturation va favoriser la précipitation des ions d'hydrogène implantés.

La diffusion de l'hydrogène est plus difficile à quantifier dans le cadre de l'implantation d'hydrogène. En effet : la diffusion d'hydrogène dans le silicium est fortement dépendante de nombreux facteurs que fait grandement varier l'orientation : concentration en hydrogène et inhomogénéités dans la concentration, nature et concentration des défauts du cristal, nature et concentration en dopants, etc. [59].

La mesure de diffusion se rapprochant le plus des conditions du Smart-CutTM est ainsi celle de Laven et al. [60], correspondant à une mesure après une implantation haute énergie de 2 MeV à $4.10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. Le coefficient ainsi mesuré est indiqué dans (7), où l'énergie d'activation de 1,22 eV est cohérente avec les mécanismes de piégeage et de dépiégeage de l'hydrogène [61].

$$D_H = 2,3.10^{-2}. \exp\left(-\frac{1,22}{kT}\right) \text{cm}^2/\text{s} \quad (7)$$

Pour une température de 500°C, la valeur de diffusion de l'hydrogène dans ces conditions est ainsi de $2,5.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Les valeurs réelles dans le cadre du Smart-Cut™ sont probablement du même ordre de grandeur, mais les concentrations d'hydrogène et de défauts, bien plus importantes, ne permettent d'utiliser ce résultat que de manière qualitative.

Pour conclure, si les configurations de l'hydrogène dans la matrice cristalline du silicium sont connues, et si la sursaturation en hydrogène est avérée, les conditions expérimentales particulières du procédé Smart-Cut™ sont trop spécifiques et trop extrêmes pour être quantifiées de façon précise en utilisant la littérature.

III.2.i.b Défauts étendus induits : les *platelets*

La technique de découpe par implantation ionique repose principalement sur les défauts induits par l'implantation, puis par le recuit subséquent. En effet, l'intérêt de cette technique repose sur les propriétés de ces défauts étendus : d'une part, leur aplatissement (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) entraîne une perte de matériau minime lors du détachement. D'autre part, leur croissance parallèlement à la surface implantée permet, lors de leur transformation en microfissures une propagation suivant ces défauts, et donc parallèle à la surface. Ces défauts sont appelés « *platelets* », qui peut être traduit littéralement par « plaquette », en raison de leur aspect plat. Une étude de leur formation, de leur croissance et de leurs propriétés sera réalisée dans cette partie.

- Formation des *platelets*

La formation des *platelets* commence par la création de défauts dans la matrice cristalline du silicium. Comme décrit précédemment, ces défauts sont créés durant l'implantation par les collisions élastiques des ions implantés sur les atomes de silicium. Un recuit est ensuite nécessaire pour entraîner la formation des *platelets* : si l'échantillon est refroidi à l'azote liquide lors de l'implantation, aucun *platelet* n'est formé [62], alors qu'une implantation à refroidissement à eau, moins efficace, entraîne la formation de *platelets* avant même le recuit thermique [63].

Après implantation, si la quantité d'hydrogène implantée est largement supérieure aux limites de solubilité dans le silicium (négligeables à température ambiante), le système composé de la matrice cristalline de silicium et des ions d'hydrogène implantés se trouve dans un état métastable. Par l'apport d'une énergie à ce système, par exemple à l'aide d'un recuit thermique, le système va évoluer pour tenter de minimiser son énergie. Deux sources principales de déséquilibre énergétique sont alors présentes dans le silicium : d'une part les défauts créés lors de l'implantation, et d'autre part les ions d'hydrogène, en forte sursaturation. Les défauts pouvant servir de germe à la nucléation d'une phase gazeuse grâce à la présence d'hydrogène, c'est de cette façon que le système va minimiser son énergie : les ions d'hydrogène vont diffuser dans les défauts, puis nucléer sous forme de précipités gazeux [64]. Le recuit thermique va entraîner la diffusion d'une quantité croissante d'ions d'hydrogène, entraînant l'augmentation de la pression dans les complexes lacunaires, puis leur croissance en tant que défauts étendus plats : les *platelets* [62]. Une image au

microscope électronique à transmission TEM d'un platelet peut être observée en Figure 30 [65].

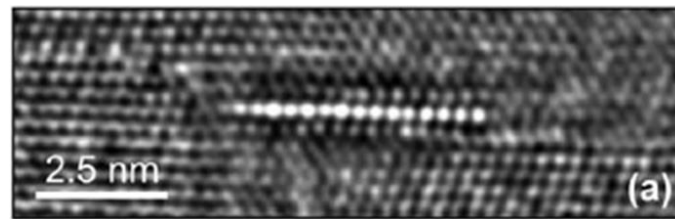


Figure 30 : Observation MET d'un platelet induit par l'implantation d'hydrogène dans du silicium [65]

- Caractéristiques des *platelets*

Les *platelets* sont des défauts étendus observés depuis plusieurs dizaines d'années au sein du silicium implanté d'hydrogène après traitement thermique [66]. Leurs caractéristiques sont assez inédites et particulièrement intéressantes dans le cadre du détachement ionique : ce sont des défauts étendus plats et circulaires remplis de gaz. Dans les conditions d'implantation et de recuit habituels du Smart-Cut™, leur diamètre se trouve en moyenne entre 5 et 20nm, et leur épaisseur a été observée au Microscope Electronique à Transmission comme étant d'environ 3 à 6 angströms, soit quelques plans atomiques seulement [67]. Cette géométrie permet ainsi leur croissance dans une seule direction.

- Orientation des *platelets*

Höchbauer *et al.* [68] ont démontré la corrélation entre concentration de défauts et orientation des *platelets*. Dans les cas du silicium orienté (111) et (100), les plans d'habitat de moindre énergie des *platelets* sont les plans (111) [62]. Dans le silicium (111), cette situation est intéressante : les *platelets* se forment naturellement dans le plan parallèle à la surface. Dans le cas du silicium (100), l'orientation (111) des *platelets* peut être problématique : lorsque la fracture se propage en suivant les microfissures issues des *platelets*, une trop grande quantité de *platelets* non parallèles à la surface peut entraîner la cassure de l'échantillon à détacher [69]. Cependant, Höchbauer *et al.* [68] ont montré qu'en augmentant la fluence d'hydrogène implanté, et par conséquent la concentration d'hydrogène à Rp, la contrainte planaire résultante entraînait la croissance de *platelets* majoritairement parallèles à la surface, même dans le cas du silicium orienté (100), tel qu'illustré dans la Figure 31 [69].

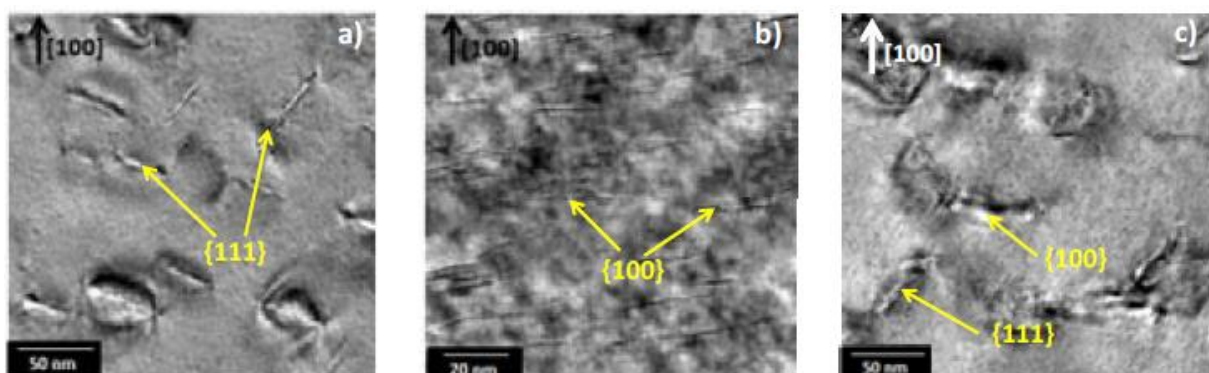


Figure 31 : Observations des *platelets* de différentes orientations dans le silicium (100) avec des concentrations de (a) $4,3 \cdot 10^{20} \text{ H}^+/\text{cm}^3$ (b) $8,6 \cdot 10^{20} \text{ H}^+/\text{cm}^3$ (c) $6,2 \cdot 10^{20} \text{ H}^+/\text{cm}^3$ [69].

- Croissance des *platelets*

Avant d'entraîner la formation de microfissures, les *platelets* croissent sous l'influence d'un recuit thermique. Le passage des *platelets* à des microfissures menant à la fracture pendant le traitement thermique se fait par la progression parallèle de deux phénomènes : tout d'abord le mûrissement d'Ostwald, plus tard accompagné par la coalescence, tous deux illustrés en Figure 32 [70].

- Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène complexe, basé sur la compétition de croissance entre les *platelets* de taille différente [63]. Le système cherche à minimiser son énergie totale en diminuant la surface totale des *platelets*. Pour se faire, les plus petits *platelets*, à forte concentration d'hydrogène, vont se dissoudre dans la matrice, et leur hydrogène va diffuser via les complexes lacunaires vers les plus gros *platelets*, de concentration d'hydrogène plus faible. S'ensuit alors une croissance compétitive des *platelets* les plus gros, qui vont absorber le plus d'hydrogène possible venant de *platelets* environnants. Ce phénomène conduit donc à une diminution de la quantité des défauts étendus dans la matrice ainsi qu'à une augmentation de leur taille, comme l'avait noté Aspar *et al.* [71] et Grisolia *et al.* [72] et comme illustré en Figure 33 : l'augmentation de la température et/ou de la durée du recuit thermique entraîne une augmentation de la taille des défauts observés au dépens de leur densité. C'est donc un phénomène thermiquement activé.
- La coalescence est quant à elle un phénomène simple à décrire : lorsque deux défauts très proches l'un de l'autre entrent en contact, la paroi qui les sépare va s'ouvrir et ces deux défauts vont se rassembler en un seul. La surface totale du défaut résultant étant inférieure à celle de la somme des surfaces des deux défauts initiaux, ce phénomène permet de diminuer l'énergie libre du système.

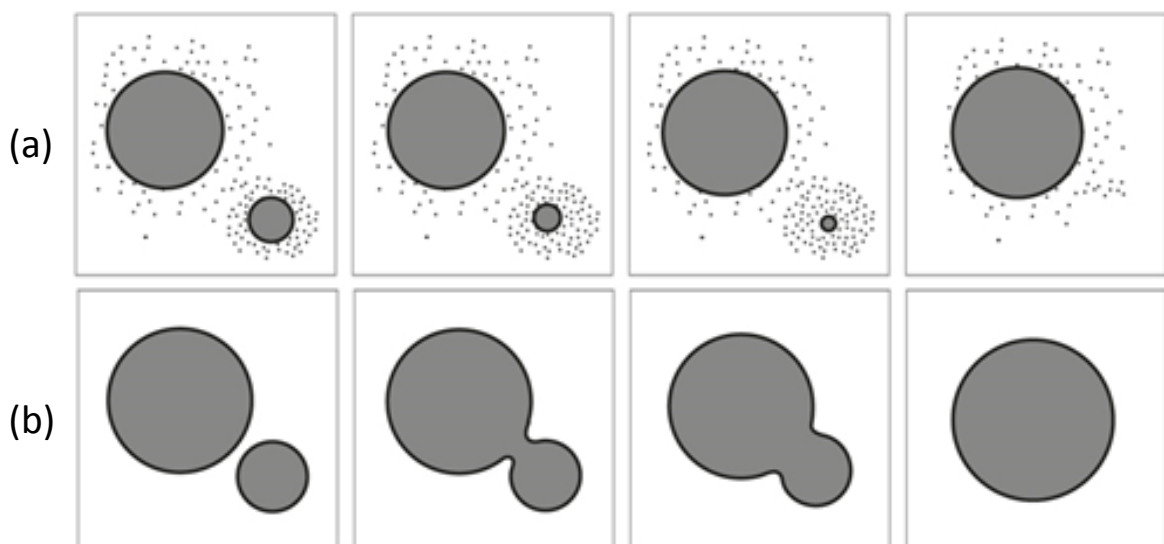
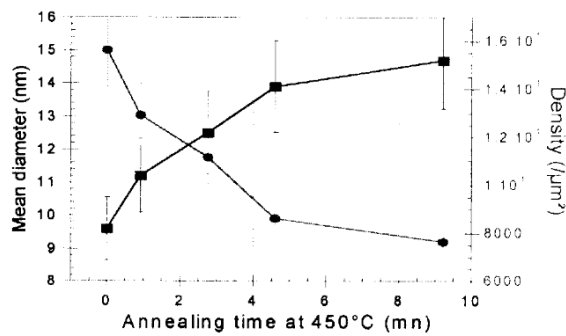
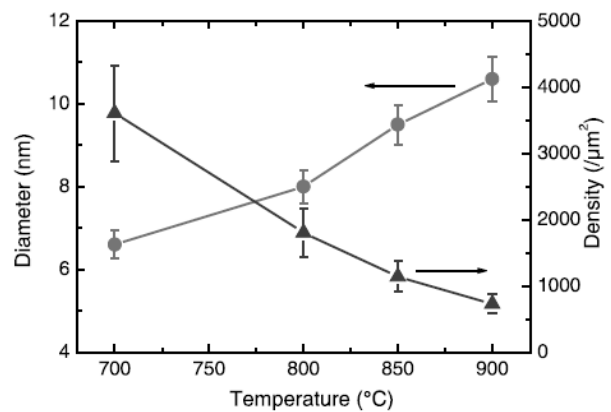
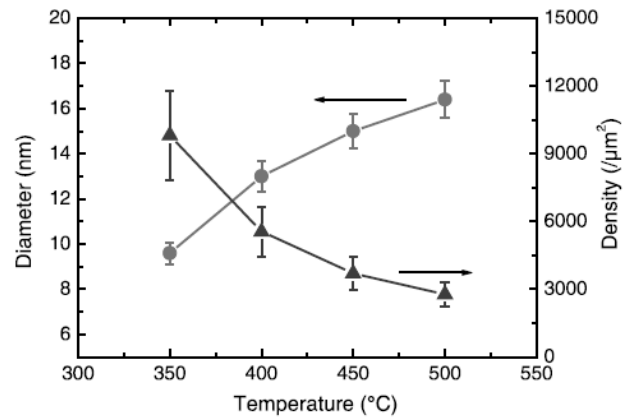


Figure 32 : Représentation schématique des phénomènes de croissance des défauts (a) par mûrissement d'Ostwald (b) par coalescence [70]



(a)



(b)

Figure 33 : Evolution (a) en fonction du temps de recuit [71] et (b) de la température du recuit [72] de la taille et de la densité des *platelets*. La taille des particules augmente avec la température et la durée de recuit, tandis que leur densité diminue.

L'évolution du diamètre des *platelets* avec le budget thermique semble cohérente avec la théorie du mûrissement d'Ostwald, qui donne une évolution de ce diamètre sous une forme $R^2 = A.t$ ou $R^3 = A.t$, où A est une constante incluant la température de recuit, et t est le temps de recuit [73]. L'allure des courbes de la Figure 33 correspond parfaitement à ce type d'évolution. Ce phénomène ne peut s'appliquer que si l'on considère un système conservatif : la quantité d'hydrogène au sein du matériau est considérée comme constante, et il n'y a pas d'exo-diffusion.

III.2.i.c Mécanisme de la fracture

Sous l'influence du recuit thermique, les *platelets* se sont formés et croissent par diffusion d'hydrogène en leur sein. A partir d'un certain budget thermique, des microfissures vont faire leur apparition et se propager sous la surface du semi-conducteur implanté avant d'en entraîner la fracture pleine plaque.

- Formation des microfissures

La formation des microfissures reste encore aujourd'hui très floue. Des études TEM présentent cependant l'hypothèse que la croissance des *platelets* suite au recuit thermique va, d'une façon ou d'une autre entraîner la formation de microfissures qui vont se propager au sein de la couche implantée pour entraîner la fracture. Feng et Yu [74] considèrent que la

formation de ces microfissures est un phénomène de coalescence : les *platelets* croissent de façon compétitive, puis finissent par être suffisamment proches les uns des autres pour coalescer et entraîner la formation d'un défaut micrométrique. Ces microfissures vont ensuite initier la fracture.

- Initiation et propagation de la fracture

Le recuit étant toujours en cours, les microfissures continuent à s'alimenter en hydrogène environnant. Leur pression augmente donc progressivement et entraîne une propagation mécanique de la pointe de fissure, menant ainsi à une croissance continue de ces microfissures, telle qu'illustrée en Figure 34 [75]. La fracture pleine plaque se produit alors sous deux conditions :

- La surface des fissures est suffisamment importante.
- Le champ de contrainte de l'échantillon est suffisant.

Si la première condition se remplit durant le recuit thermique dans des conditions standard de concentration d'hydrogène, c'est la présence du raidisseur qui va entraîner le champ de contrainte, et donc permettre la fracture pleine plaque.

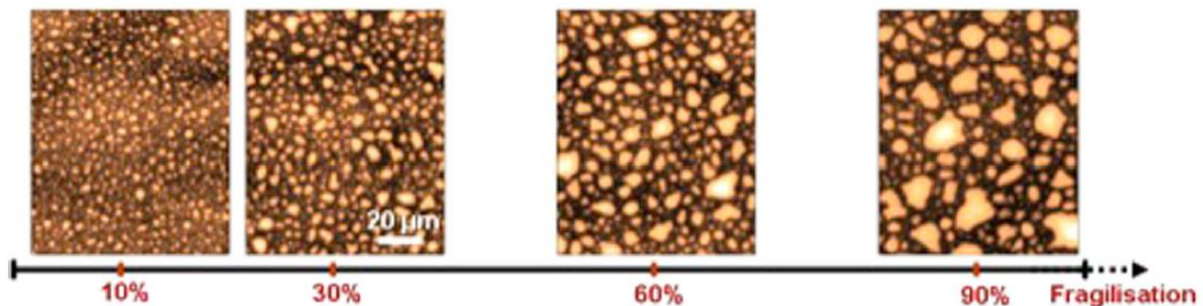


Figure 34 : Observations au microscope électronique à balayage de la croissance continue des microfissures durant le recuit thermique.

En l'absence de ce raidisseur, un autre phénomène a lieu : à partir d'une pression seuil, et tel qu'illustré en Figure 35, les microfissures se propagent soudainement verticalement, sous forme de demi-sphères déformant la surface du silicium implanté : des cloques. Si ces cloques sont soumises à un traitement thermique plus important, elles finissent par se détacher et mener à des exfoliations locales micrométriques de silicium : des cloques détachées ou blisters.

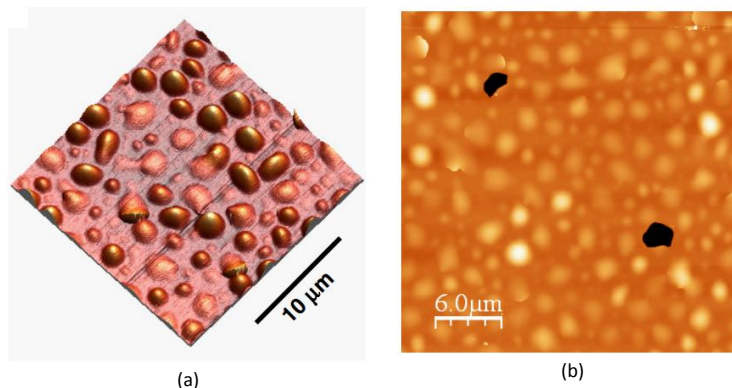


Figure 35 : Images topographiques AFM de (a) cloques non détachées en surface d'un échantillon implanté puis recuit et (b) cloques détachées (ou *blisters*) à la surface d'un échantillon implanté et recuit

- Rugosité des surfaces transférées

Après la propagation de la fracture pleine plaque, le substrat SOI est détaché du raidisseur, et la rugosité résultante de la fracture peut donc être mesurée sur ces deux surfaces. La rugosité classique d'une couche SOI détachée par Smart-Cut™ est de 5nm en RMS [76]. Une rugosité basse fréquence, appelée marbrures, est visible à la surface des surface séparées, et correspondent aux microfissures ayant mené à la fracture [77], comme illustré en Figure 36 [78].

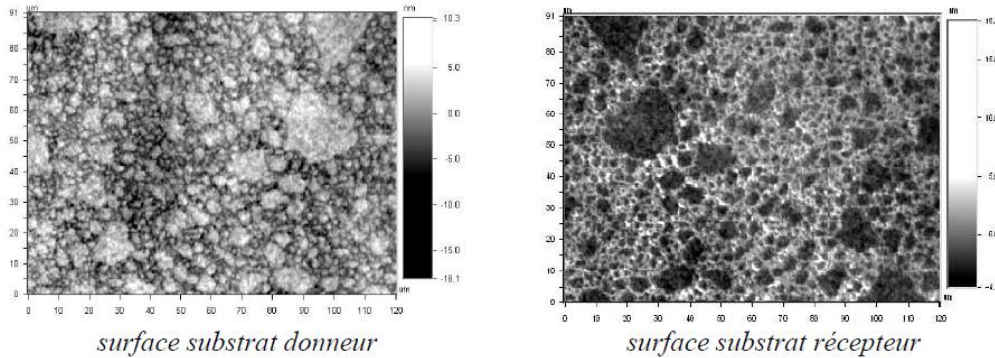


Figure 36 : Observations par microscopie optique de la surface d'un échantillon transféré par Smart-Cut(tm) et de son substrat mère [78].

Si, dans le contexte du détachement par le procédé Smart-Cut, on considère que la fluence minimale pour parvenir au transfert est autour de $3,5 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ [66], une étude indique que l'influence de la fluence est en fait plus complexe que cela [79]. Comme illustré sur la Figure 37, la fluence minimale de transfert dépend en fait de l'énergie d'implantation : dans la « *blistering window* » ou fenêtre de cloquage, si l'on recuit l'échantillon après implantation sans raidisseur, il y aura formation de cloques. Cette formation de cloque est un signe que la fluence est suffisante pour obtenir le transfert du SOI dans les bonnes conditions. De plus, il est intéressant de noter qu'au-delà de cette fenêtre de cloquage, une implantation à une fluence trop intense mènera au cloquage avant même le recuit, ce qu'il faut donc éviter.

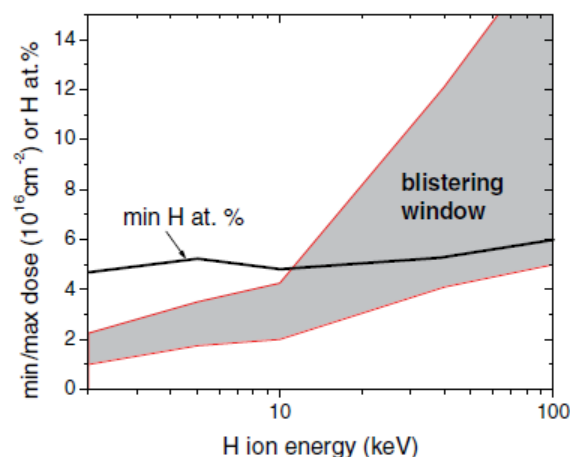


Figure 37 : Fenêtre de fluence menant au cloquage, et donc au transfert dans les conditions du Smart-Cut™ [80]

III.2.i.d Mécanisme du raidisseur

Dans le procédé Smart-Cut™, la présence d'un raidisseur est indispensable au fonctionnement du procédé. En effet : la profondeur d'implantation étant relativement faible, la fracture d'une si faible épaisseur n'autoriserait pas son détachement et entraînerait sa destruction. De la même façon, une épaisseur si faible ne permet pas aux *platelets* de croître naturellement parallèlement à la surface : sans raidisseur, les *platelets* peuvent croître en trois dimensions et créer des bulles déformant la surface du silicium implanté : c'est ce qu'on appelle le cloquage, illustré en Figure 38 [81].

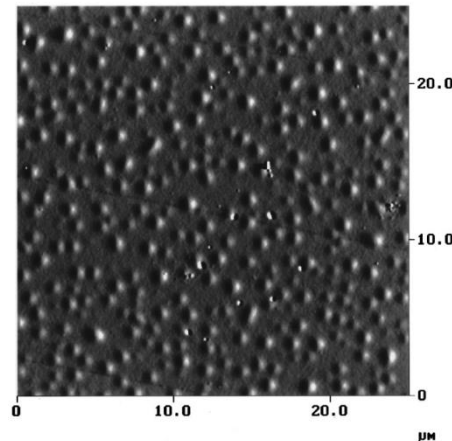


Figure 38 : Observation au Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface cloquée d'un échantillon de silicium implanté d'hydrogène à 38keV - $5.10^{16} \text{H}^+/\text{cm}^2$ et après un recuit de 17s à 350°C [81].

La présence d'un raidisseur est ainsi indispensable, aussi bien en tant que support pour la couche détachée qu'en tant que raidisseur, afin de permettre aux *platelets* de croître seulement parallèlement à la surface, et ainsi entraîner la fracture pleine plaque. En général, le rôle de raidisseur est rempli par un wafer de silicium, de quartz ou une plaque de verre. Plusieurs études ont été faites sur l'influence du raidisseur [82] [83], et il a été noté que le mécanisme de raidisseur repose principalement sur deux paramètres :

- Qualité de l'adhésion :

Comme décrit précédemment, le substrat raidisseur est collé à la couche de silicium à détacher par collage moléculaire, c'est-à-dire par contact parfait entre deux couches parfaitement propres, polies et planes orientées parfaitement. La moindre faille dans le collage peut effectivement mener à des problèmes lors du transfert de couche mince [82] : si une faille de petite taille ne peut qu'entraîner une augmentation de la rugosité de la couche détachée, des failles de grandes tailles peuvent causer le non-détachement ainsi que le cloquage de certaines zones. La bonne qualité de l'adhésion entre raidisseur et couche implantée est ainsi indispensable pour la bonne conduite du procédé.

- Propriétés mécaniques du raidisseur

Si plusieurs matériaux sont déjà utilisés comme raidisseurs et/ou comme semi-conducteur à détacher, tels que le Ge, le GaN ou l'InP, [46] [47] [48] [49] [50] il existe des limites en dehors desquelles un matériau ne peut être utilisé en tant que raidisseur pour le procédé Smart-Cut™ [83]. En effet : dans la mesure où le procédé Smart-Cut™ nécessite un traitement thermique afin de conduire à la croissance des *platelets* puis des microfissures qui mèneront

à la fracture, une trop grande différence entre les propriétés thermomécaniques du semi-conducteur à détacher et celles du raidisseur peuvent poser problème. Une différence trop importante du coefficient de Poisson, du module de Young ou du coefficient de dilatation thermique peut en effet ralentir la croissance des défauts, voire modifier l'angle de la fracture ou contraindre le film mince détaché après le détachement. L'utilisation de couches contraignantes dans les exemples de détachement par contrainte induite décrits plus tôt le démontre : si l'on chauffe un wafer de silicium avec un matériau trop contraignant, la fracture peut être toute autre. Les matériaux utilisés habituellement en tant que raidisseurs sont généralement des substrats de silicium, de verre, ou de quartz.

III.2.i.e Détachement de films minces

La méthode Smart-CutTM a fait ses preuves depuis plusieurs dizaines d'années : l'entreprise SOITEC est aujourd'hui le premier fournisseur mondial de substrats Silicium sur Isolant. Des couches de silicium de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres [51] ont été détachées en pleine plaque, et les substrats initiaux sont réutilisés plusieurs fois. La qualité de ces substrats SOI leur permet une utilisation dans l'industrie microélectronique.

III.2.i.f Récapitulatif sur l'ion-cut

La technique de détachement par ion-cut est une méthode ayant fait ses preuves depuis plusieurs dizaines d'années, notamment par l'utilisation commerciale du Smart-CutTM par Soitec pour la production de SOI. Malgré tout, les mécanismes le régissant, même si connus, restent peu quantifiés en dehors des bornes du procédé en lui-même. Au-delà du fonctionnement fondamental du procédé, cette méthode est idéale pour la production de germes de silicium : l'épaisseur détachée est entièrement dépendante de l'énergie d'implantation qui est donc totalement modulable. Il est ainsi possible de détacher par le procédé Smart-CutTM des couches de quelques centaines de nanomètres de silicium monocristallin, parfaites pour une utilisation en tant que germe.

Cependant, ces détachements nécessitent l'utilisation d'un wafer entier en tant que raidisseur par une méthode de collage lourde. Ainsi, si la précision du procédé est idéale pour l'objectif souhaité, sa mise en œuvre est trop lourde et l'utilisation d'un wafer entraîne des pertes trop importantes.

Pour clore ce chapitre, un dernier type de méthode sera présentée : la gravure d'oxyde anisotrope.

III.3. Autres procédés de détachement

D'autres procédés de détachement existent et sont notamment utilisés pour le détachement de couches de silicium pour le photovoltaïque :

- Procédés de détachement par porosité induite [84] [85] [86] [87] [88] : Ces procédés reposent sur la fragilisation électrochimique d'une couche de silicium monocristallin. Deux couches de porosité différentes sont créées : une couche de faible porosité en surface, et de forte porosité en dessous. Un recuit thermique entraîne la réorganisation de cette porosité : la couche supérieure perd en porosité et devient quasi-cristalline, tandis que la couche inférieure devient extrêmement poreuse et fragile. La couche supérieure permet ainsi l'épitaxie de couche monocristalline

d'excellente qualité, tandis que la couche inférieure peut être rompue au moment souhaité pour détacher la couche épitaxiée du substrat qui peut être réutilisé. Ce type de procédé a permis la production de cellules solaires de rendement jusqu'à 19,1%.

- Procédés de détachements par gravure anisotrope [89] [90] [91] [92] : ces procédés reposent sur un tout autre principe : la gravure chimique de silicium ou d'oxyde dans le but de détacher une couche. Par ces méthodes, une couche de silicium cristallin est épitaxiée en surface d'une couche d'oxyde. Par gravure anisotrope, des trous sont réalisés dans le silicium jusqu'à la couche d'oxyde, qui est ensuite gravée par une solution d'acide fluorhydrique HF, entraînant le détachement des couches. Ce type de méthodes a permis la production de cellules solaires de rendement jusqu'à 19,2%.

III.4. Bilan des méthodes de détachement de couches ultra-minces de silicium

De nombreuses méthodes de détachements de films ultra-minces de silicium existent. Chacune possède ses caractéristiques propres et peut s'adapter à des usages spécifiques. Un récapitulatif des différentes méthodes étudiées peut être trouvé dans le Tableau 3.

Méthode de détachement	Epaisseurs détachées	Avantages	Inconvénients	Cellules solaires réalisées
Par contrainte induite	12-200 μ m	Procédés très simples Large gamme d'épaisseurs, Sans pertes	Couches trop épaisses, Rugosité, Contrôle de l'épaisseur difficile	14%
Par Smart-Cut	0,5-1,5 μ m	Contrôle de l'épaisseur, sans pertes, Couches homogènes	Procédé lourd, Raidisseur	Aucune
Par porosité induite	12-43 μ m	Contrôle de l'épaisseur Peu de pertes, couches homogènes	Procédé long, Epitaxie	Jusqu'à 19,1%
Par gravure anisotrope	50-77 μ m	Sans pertes, Contrôle de l'épaisseur	Epitaxie, structures particulières	Jusqu'à 19,2%

Tableau 3 : Récapitulatif des différentes méthodes de détachement étudiées

Dans le cadre de l'objectif de ce travail, où l'on souhaite détacher un germe de silicium monocristallin, les méthodes par porosité ou par gravure anisotrope sont inadaptées, puisque requérant une épitaxie. Dans cette optique, le procédé Smart-CutTM semble par contre idéal : les couches détachées par ce procédé sont contrôlables par l'énergie

d'implantation et peuvent être aussi fines que quelques centaines de nanomètres. Ce procédé requiert cependant l'utilisation de méthodes lourdes telles que le collage moléculaire ainsi que d'un wafer en tant que raidisseur, ce qui est assez loin des objectifs d'économie de matériaux et de bas coûts fixés au départ. D'un autre côté, les procédés de détachement par contrainte induite permettent au contraire des détachements bas coûts à l'aide de procédés simples, et ne requièrent pas d'utilisation excessive de matériaux, mais ne permettent le détachement que de couches relativement épaisses, au minimum de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur.

La suite de ce travail va ainsi mener à la combinaison de ces deux méthodes : un procédé simple et bas coût de détachement par contrainte induite sera combiné à l'implantation d'hydrogène : les défauts créés par l'implantation d'hydrogène puis recuit thermique vont permettre le guidage de la fracture mécanique, d'une façon similaire au guidage laser utilisé dans plusieurs méthodes de détachement par contrainte induite. Cependant, dans l'optique de réalisation de cellules solaires, une dernière problématique se doit d'être étudiée : l'optimisation de l'absorption dans les cellules solaires en couches minces.

IV. Méthodes d'optimisation de l'absorption lumineuse dans le photovoltaïque en couches minces

Le piégeage de la lumière est une méthode communément utilisée dans l'industrie du photovoltaïque : il s'agit de déposer une couche antireflet et/ou de graver la surface afin de la texturer, pour augmenter l'absorption lumineuse et réduire au maximum la réflexion de la lumière par la surface. Ces méthodes, déjà particulièrement populaires dans les cellules solaires classiques de première génération, deviennent indispensables lorsque l'on travaille avec des couches minces : l'absorption lumineuse étant de base plus faible qu'avec des couches plus épaisses, des méthodes d'optimisation de l'absorption lumineuses sont nécessaires.

IV.1. Couches antireflets

Une méthode classique d'optimisation de l'absorption, généralement associée à la texturation (décrite plus bas) est le dépôt d'une couche antireflets (souvent abrégée ARC pour *Anti-Reflection Coating*) en face avant de la cellule solaire. Le fonctionnement d'une telle couche est décrit en Figure 39 [93] : une couche d'épaisseur d_1 et d'indice de réfraction n_1 est déposée sur la surface de la cellule. L'épaisseur est ici le critère primordial : à la bonne épaisseur, définie en (8), les photons incidents réfléchis sur la surface de la couche antireflet interféreront de façon destructive avec les photons réfléchis sur la surface du silicium, menant ainsi à l'absence de réflexion. Par exemple, l'utilisation d'une couche de SiO_2 d'indice 1,43 nécessiterait, pour empêcher la réflexion d'un photon de longueur d'onde 600nm, une épaisseur d'environ 105nm. L'indice de réfraction de la couche a aussi une influence pour réduire le taux de réflexion sur le silicium [93].

$$d_1 = \frac{\lambda}{4n_1} \quad (8)$$

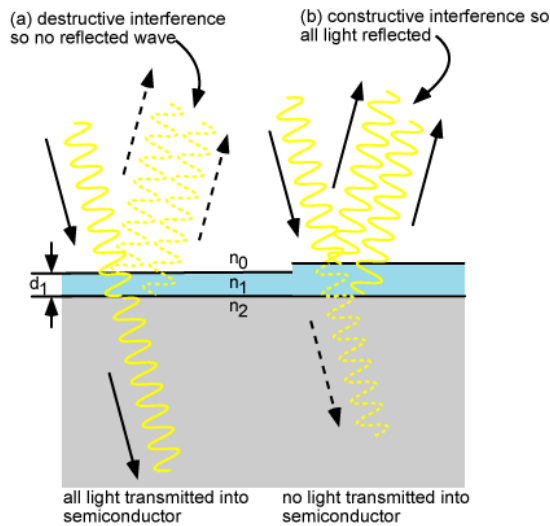


Figure 39 : Schéma représentant l'influence de la couche antireflet

Ce type de méthode est utilisé de façon classique dans la majorité des cellules solaires. Les matériaux les plus souvent utilisés sont le Si_3N_4 , le SiO_2 , l'ITO ou le TiO_2 [94].

IV.2. Texturation

Une autre méthode souvent utilisée de concert avec la couche antireflet est la texturation, c'est-à-dire la création d'une texture (généralement des pyramides) en surface de l'échantillon. Communément, une gravure chimique à base d'hydroxyde de potassium KOH est utilisée pour graver de façon anisotrope la surface du silicium, comme illustré en Figure 40 [95]. Ce type de gravure permet d'améliorer l'absorption lumineuse de l'échantillon : comme illustré en Figure 41 [96], la lumière incidente aura moins de chance d'être reflétée sur la surface anguleuse des pyramides inversées sur la surface plane du silicium. Une telle couche, combinée au dépôt d'une couche antireflet telle celle de nitrure de silicium déposée durant la fabrication des cellules, permettra une augmentation du nombre de photons absorbés, et donc du rendement de ces cellules

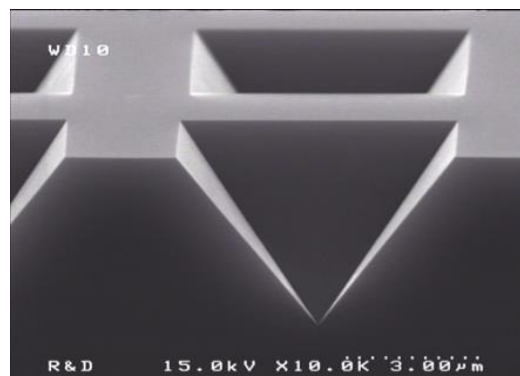


Figure 40 : exemple de pyramides inversées obtenues par gravure KOH sur du silicium [95]

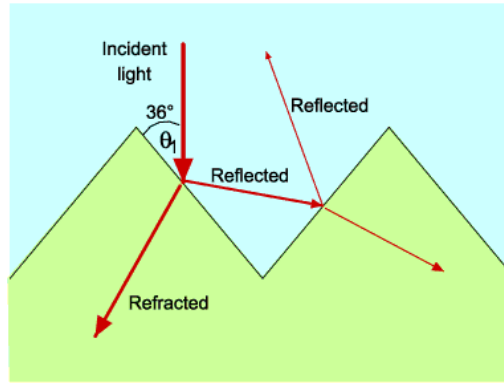


Figure 41 : phénomène du piégeage de la lumière dans les pyramides inversées gravées par KOH [96]

La dernière possibilité qui sera évoquée dans ce travail est encore au stade de développement. De plus en plus populaire, l'utilisation de nanoparticules métalliques peut permettre, grâce aux interactions lumière/nanoparticules, d'entraîner la diffusion des photons et ainsi d'augmenter leur chemin lumineux aux longueurs d'onde où l'absorption du matériau est la plus faible.

IV.3. Utilisation de nanoparticules métalliques

L'utilisation de nanoparticules métalliques est de plus en plus utilisée dans le milieu photovoltaïque pour la gestion de la lumière. Des exemples d'utilisation sont illustrés en Figure 42 [97] : la diffusion induite par les interactions des photons sur les nanoparticules permet leur rétrodiffusion : si un photon traverse la cellule solaire sans y être absorbé, il sera alors rétrodiffusé à l'intérieur de la cellule où il aura une nouvelle chance d'y être absorbé. Généralement, ce type de procédés utilise des nanoparticules d'argent, sur lesquelles nous nous focaliserons donc.

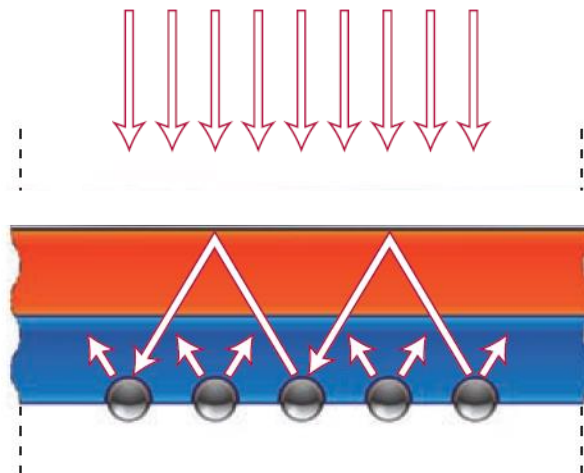


Figure 42 : Effets de l'inclusion de nanoparticules sur les photons incidents par diffusion [97]

Lorsqu'une onde lumineuse est incidente sur une nanoparticule métallique dans un milieu défini, des interactions ondulatoires ont lieu. En fonction de la taille de la nanoparticule, la lumière va diffuser, rétrodiffuser, ou être absorbée de différentes manières. En fonction de la taille de cette particule, et comme illustré en Figure 43, cette nanoparticule interagira

différemment avec la lumière : une petite nanoparticule n'aura qu'un seul mode de résonance, tandis qu'une plus grosse particule pourra en avoir plusieurs. La Figure 44 [98] illustre la différence de diffusion en fonction de la taille de nanoparticules : une particule de petite taille par rapport à la longueur d'onde entraîne une diffusion de Rayleigh, sans dépendance angulaire. Quand la particule est plus grande, la diffusion est expliquée par la théorie de Mie : il y a dépendance angulaire de la diffusion.

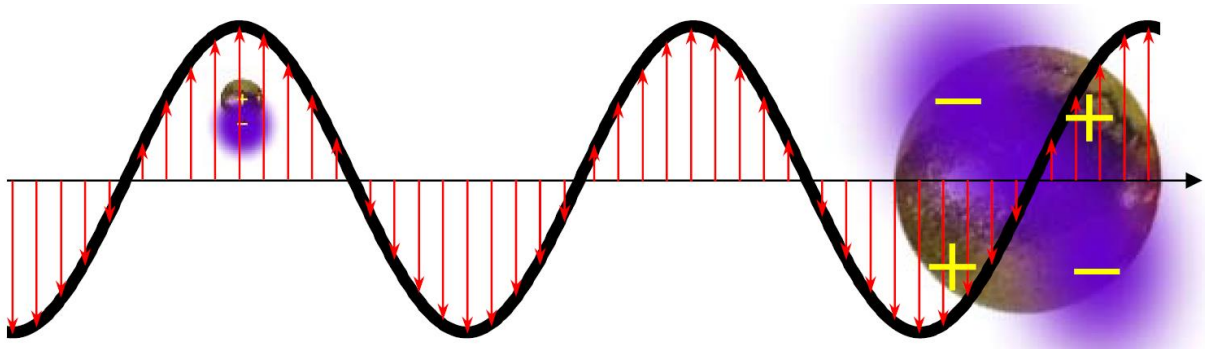
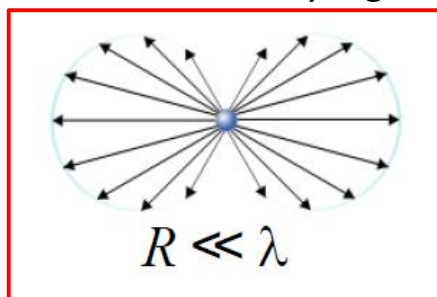


Figure 43 : Influence de la taille d'une nanoparticule sur les interactions d'un photon.

Il est possible de simuler l'incidence des propriétés de la nanoparticule et de son milieu dans le programme BHMie. Ce programme, basé sur la théorie de Mie pour la diffusion de la lumière incidente sur les nanoparticules de grande taille, permet de simuler la dépendance angulaire de la diffusion sur une nanoparticule à définir, dans un milieu d'indice donné, et pour une longueur d'onde choisie. Le programme se base sur les propriétés du solide massif, telle que celles déterminées par Palik [99] ou Johnson et Christy [100]. Il est aussi possible de compiler grâce à ce programme les sections efficaces d'absorption et de diffusion de la lumière en fonction de sa longueur d'onde pour une nanoparticule donnée dans un milieu d'indice donné. La section efficace est la probabilité d'absorption ou de diffusion d'un photon par la nanoparticule dans les conditions définies. Il est ainsi possible de déterminer la section efficace d'extinction grâce à la relation (8), c'est-à-dire la probabilité pour un photon d'être soit absorbé, soit diffusé par la nanoparticule

Diffusion de Rayleigh



Diffusion de Mie

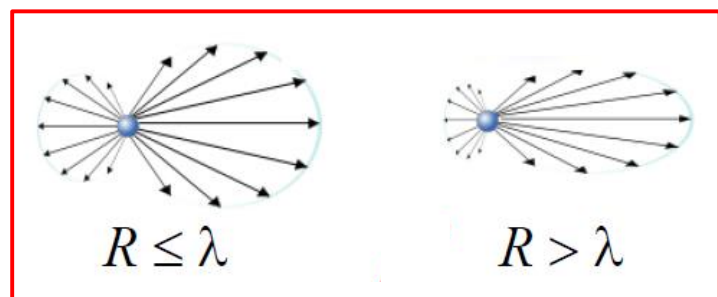


Figure 44 : Influence de la taille de nanoparticule sur la diffusion. [98]

$$Q_{ext} = Q_{diff} + Q_{abs} \quad (8)$$

Le coefficient d'absorption du silicium entraînant généralement une baisse de l'absorption à

partir de 800nm, l'intérêt de ces nanoparticules serait de diffuser les photons incidents à de telles longueurs d'ondes. L'influence de l'indice de réfraction dans lequel se trouvent les nanoparticules, ainsi que le diamètre de ces dernières ont tous deux une influence sur les longueurs d'onde de diffusion. Les sections efficaces de diffusion ont alors été simulées pour différents milieux et différentes tailles de nanoparticules afin d'en observer l'influence. L'influence du milieu, que nous avons simulée pour une nanoparticule d'argent de 100nm, peut être observée en Figure 45, tandis que l'influence de la taille des nanoparticules, simulée dans un milieu choisi arbitrairement d'indice 3, est visible en Figure 46.

Sections efficaces de diffusion en fonction de l'indice du milieu environnant

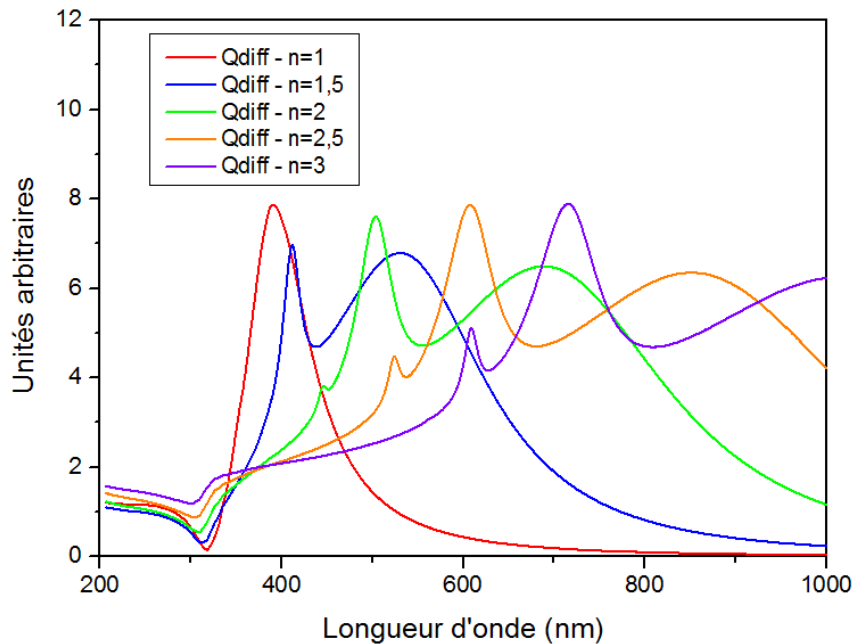


Figure 45 : Simulations de l'efficacité d'extinction et de diffusion d'une nanoparticule d'argent de 100nm de diamètre dans un milieu d'indice variant entre 1 et 3.

Sections efficaces de diffusion en fonction de la taille des nanoparticules dans un milieu d'indice n = 3

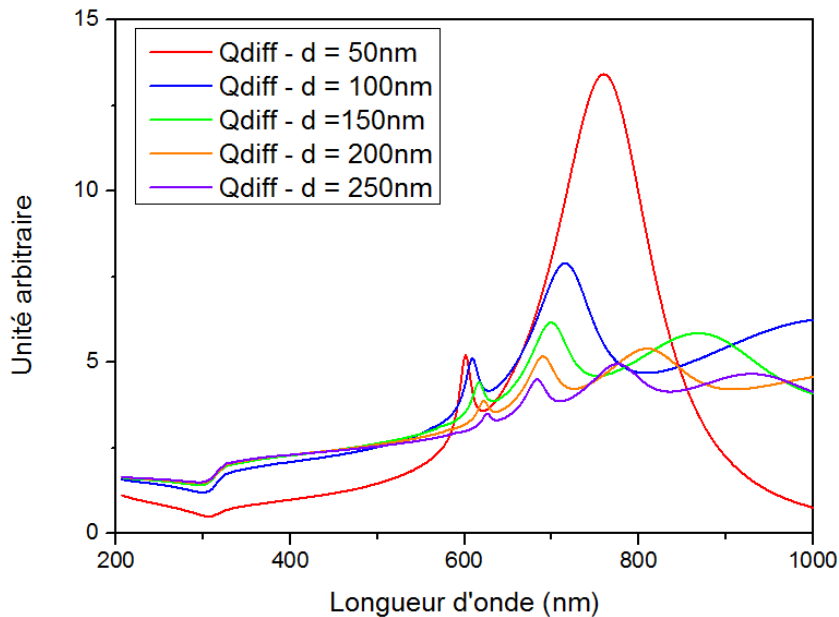


Figure 46 : Simulations des sections efficaces d'extinction et de diffusion d'une nanoparticule d'argent de diamètre variant entre 50 et 250nm de diamètre dans un milieu d'indice 3.

Ces simulations permettent plusieurs observations :

- L'influence de l'indice de réfraction du milieu ainsi que celui de la taille des nanoparticules est flagrant. La modulation des longueurs d'ondes de résonance passera ainsi forcément par l'optimisation de ces paramètres.
- Une augmentation de l'indice de réfraction du milieu entraîne un décalage dans le rouge des longueurs d'onde de diffusion, ainsi que l'apparition de pics plus larges. L'utilisation d'un milieu à grand indice semble intéressante dans le but de diffuser à des longueurs d'ondes supérieures à 800nm.
- L'augmentation de la taille de la nanoparticule entraîne un décalage vers les plus petites longueurs d'ondes des pics existants, mais aussi l'apparition de pics moins intenses et plus larges vers les grandes longueurs d'ondes.
- L'augmentation du diamètre de la nanoparticule a aussi une incidence sur l'intensité des pics, donc sur la longueur de diffusion des photons. Une trop grosse nanoparticule risque ainsi de réduire la diffusion, même si elle permet d'en moduler la longueur d'onde de résonance.
- Le but est ainsi de trouver le compromis idéal afin d'obtenir la longueur d'onde de résonance la plus intense possible à la longueur d'onde souhaitée.

Par ailleurs, la dépendance angulaire de la diffusion d'un photon sur une particule a aussi été simulée. La Figure 46 a été utilisée pour simuler la dépendance angulaire d'un photon à la résonance plasmon de deux nanoparticules. La dépendance angulaire de diffusion d'un photon d'une longueur d'onde de 760nm a ainsi été simulée sur une nanoparticule de 50nm de diamètre, tandis qu'un photon de longueur d'onde 715nm a été simulée sur une nanoparticule de 100nm de diamètre, les deux dans un milieu d'indice 3. Ces simulations peuvent être observées en Figure 47.

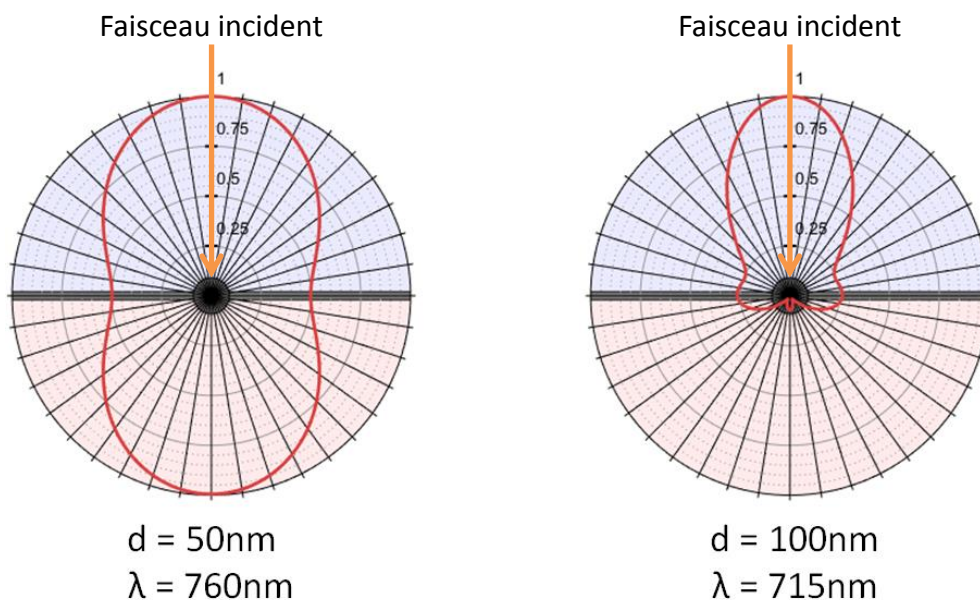


Figure 47 : Dépendance angulaire de la diffusion d'une onde lumineuse de (a) 760nm de longueur d'onde sur une nanoparticule de diamètre 50nm et (b) 715nm sur une nanoparticule de diamètre 100nm dans un milieu d'indice 3.

Ces simulations permettent ainsi d'observer que, si une nanoparticule de 50nm diffuse aussi bien vers l'avant que vers l'arrière, une nanoparticule de 100nm rétrodiffuse

majoritairement : ce type de nanoparticule peut ainsi être utilisée en face arrière de cellules solaires, où la rétrodiffusion permettra aux photons diffusés de pénétrer à nouveau dans la cellule solaire pour y être absorbés.

Une autre possibilité existe pour décaler les longueurs d'ondes de résonance vers l'infrarouge : le couplage. Comme illustré en Figure 48 [101], l'espace entre deux nanoparticules a un impact considérable sur ses longueurs d'ondes de résonance. Ainsi, deux nanoparticules très proches auront un décalage de presque 100nm vers l'infrarouge par rapport à une nanoparticule isolée.

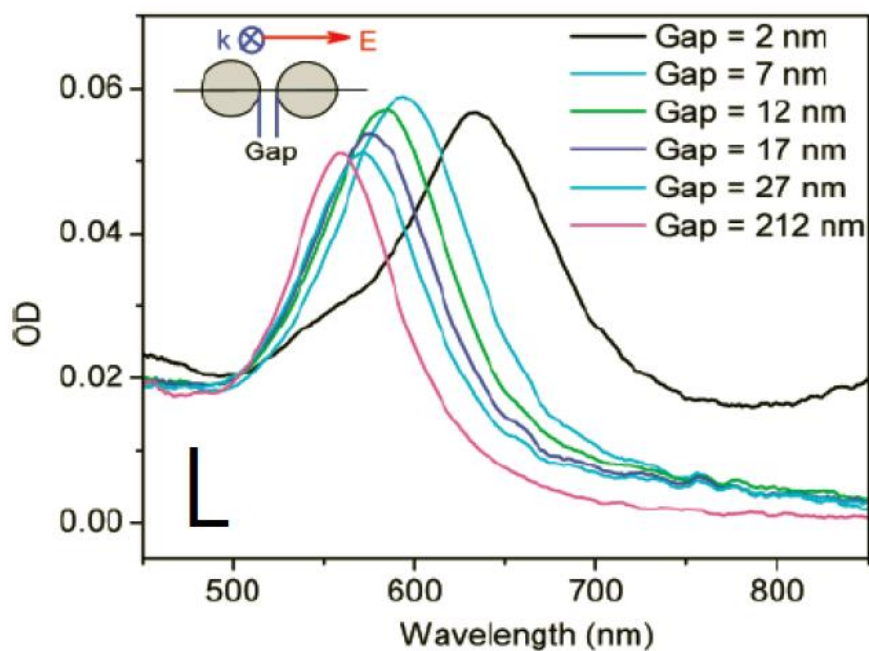


Figure 48 : influence de l'espace entre deux particules sur leur longueur d'onde de résonance [101].

Toutefois, la disposition régulière de nanoparticules afin d'en contrôler l'espacement nécessite des équipements considérables et ne semble pas adapté à une approche bas coût. Certaines techniques de dépôt de nanoparticules, telles la PECVD ou la pulvérisation plasma, permettent tout de même de jouer sur l'effet de couplage des nanoparticules [102] : en effet, l'utilisation de substrats texturés permet, dans certaines conditions, le rapprochement de certaines cellules. Un effet de couplage est ainsi observé, permettant un décalage vers le rouge des longueurs d'onde de résonance. Cet effet de couplage reste cependant délicat à maîtriser, et n'est pas homogène sur toute la surface.

Trois paramètres jouent ainsi un rôle dans les longueurs d'ondes de résonance de nanoparticules d'argent : la taille des nanoparticules, l'indice du milieu environnant, et la distance entre chaque particule. Ces trois paramètres doivent ainsi être étudiés afin de pouvoir utiliser ce type de nanoparticules dans des cellules solaires en silicium cristallin.

Conclusion sur les procédés de détachement et d'optimisation de l'absorption lumineuse

De nombreuses méthodes de détachement de couches ultra-minces ont été étudiées afin de déterminer la méthode idéale pour atteindre l'objectif fixé : le détachement simple et bas coût d'un germe ultra-mince de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur de silicium monocristallin. Quatre méthodes principales ont été observées :

- Le détachement par contrainte induite permet le détachement simple et rapide de couches assez épaisses et rugueuses par induction d'une contrainte mécanique appliquée par le dépôt d'une couche extérieure.
- Le détachement par porosité induite permet, par épitaxie sur une couche quasi-monocristalline, l'obtention de couches d'épaisseur souhaitée par fracture d'une couche fortement poreuse créée électrochimiquement. L'épitaxie, indispensable pour ce procédé, est cependant limitante pour l'objectif fixé de cette étude.
- La méthode ion-cut permet de détacher une couche d'épaisseur souhaitée par un procédé relativement lourd incluant implantation d'hydrogène, collage moléculaire et recuit thermique : après collage moléculaire d'un wafer extérieur sur le silicium implanté, un recuit thermique mène à la croissance de défauts étendus à la profondeur d'implantation, menant ainsi à la fracture pleine plaque et au détachement d'une couche de silicium d'épaisseur souhaitée.
- La méthode par gravure anisotrope d'une couche d'oxyde permet le détachement de couches et de cellules solaires dans des conditions spécifiques, en gravant par HF une couche d'oxyde permettant le détachement du silicium cristallin. Là encore, l'utilisation de l'épitaxie est limitante, et les structures obtenues sont trop spécifiques pour l'objectif de cette étude.

Ces études ont permis de réduire les méthodes adaptées à notre étude à deux : l'ion-cut, dont la précision est particulièrement souhaitable, et le détachement par contrainte induite, dont la simplicité et le bas coût sont recherchés.

Enfin, des techniques d'optimisation de cellules en couches minces ont été présentées, car elles seront nécessaires dans le but de fabriquer des cellules solaires à bon rendement en utilisant des couches minces de silicium.

- L'utilisation de couches antireflets est connue et mature, et sera utilisée lors de la production de cellules solaires.
- La texturation de la surface est aussi largement utilisée, mais n'est pas compatible avec l'utilisation de silicium (111).
- L'utilisation de nanoparticules métalliques pour l'amélioration de l'absorption dans la cellule solaire est prometteuse, mais nécessite une étude complète de la structure à réaliser afin d'intégrer intelligemment cette couche supplémentaire.

Par la suite, les méthodes et équipements utilisés pour combiner ces deux méthodes seront présentés, et les résultats obtenus ainsi que les cellules solaires fabriquées seront détaillés.

Bibliographie

- [1] «Universal COP21 agreement - a victory for the planet,» 14 Décembre 2015. [En ligne]. Available: <http://www.gouvernement.fr/en/universal-cop21-agreement-a-victory-for-the-planet>.
- [2] United Nations - Department of Economic and Social Affairs, «World Population Prospects, the 2015 Revision,» 2015.
- [3] Sieminski, «International Energy Outlook 2016,» U.S. Energy Information Administration, 2016.
- [4] World Bank, *Sustainable Energy for All database*, 2012.
- [5] «Cost of Solar Panels Over Time,» 2015. [En ligne]. Available: <http://understandsolar.com/cost-of-solar/>.
- [6] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21), «Renewable 2016 Global Status Report,» 2016.
- [7] International Renewable Energy Agency, «Renewable Capacity Statistics 2016,» 2016.
- [8] V. Pandit, «Adani dedicates to nation world's largest solar power plant in TN,» The Hindu Business Line, 21 Septembre 2016. [En ligne]. Available: <http://m.thehindubusinessline.com/companies/adani-dedicates-to-nation-worlds-largest-solar-power-plant-in-tn/article9131623.ece>. [Accès le 13 Octobre 2016].
- [9] D. Sengupta, «Tata Power Solar commissions India's largest solar plant in Andhra Pradesh,» The Economic Times, 16 Août 2016. [En ligne]. Available: <http://economictimes.indiatimes.com/industry/energy/power/tata-power-solar-commissions-indias-largest-solar-plant-in-andhra-pradesh/articleshow/53721882.cms>. [Accès le 13 Octobre 2016].
- [10] S. Mahapatra, «Enel Commissions Its Largest Solar PV Project In Chile,» Clean Technica, 1 Juin 2016. [En ligne]. Available: <http://cleantechnica.com/2016/06/01/enel-commissions-largest-pv-solar-project-chile/>. [Accès le 13 Octobre 2016].
- [11] T. Noda III, «Singapore's Equis Fund opens SE Asia's largest solar project in Philippines,» Deal Street Asia, 5 Mars 2016. [En ligne]. Available: <http://www.dealstreetasia.com/stories/singapores-equis-fund-opens-se-asias-largest-solar-project-philippines-33125/>. [Accès le 13 Octobre 2016].
- [12] Mortenson, «ALAMO 5 SOLAR,» Mortenson, 2016. [En ligne]. Available: <https://www.mortenson.com/solar/projects/alamo-5-solar>. [Accès le 13 Octobre 2016].
- [13] Solar Energy Industries Association, *Solar Industry Data*, 2016.
- [14] Agence Française de Développement et Banque Africaine de Développement, «L'énergie en Afrique à l'Horizon 2050,» 2009.
- [15] PVEducation.org, «Absorption Coefficient : Overview,» [En ligne]. Available: <http://pveducation.org/pvcdrom/absorption-coefficient>. [Accès le 17 Octobre 2016].
- [16] Fraunhofer ISE, «Photovoltaics Report,» 2016.
- [17] National Renewable Energy Laboratory, «Best research-cell efficiencies,» 12 Août 2016. [En ligne]. Available: http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg. [Accès le 12 Octobre 2016].
- [18] A. Sherwani, J. Usmani et Varun, «Life cycle assessment of solar PV based electricity

- generation systems: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 17, pp. 540-544, 2010.
- [19] F. Carus, «PV module costs to fall to 36c per watt by 2017: GTM Research,» 19 Juin 2013. [En ligne]. Available: http://www.pv-tech.org/news/pv_module_costs_to_fall_to_36c_per_watt_by_2017_gtm_research.
 - [20] PV Insights, «Solar PV Wafer Weekly Spot Price,» 2016. [En ligne]. Available: <http://pvinsights.com/>. [Accès le 10 Octobre 2016].
 - [21] Alibaba, «Alibaba.com,» [En ligne]. Available: <https://www.alibaba.com>. [Accès le 18 Octobre 2016].
 - [22] Energie Plus, «Les types de cellules,» [En ligne]. Available: <http://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=16678>.
 - [23] W. Shockley et H. Queisser, «Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,» *Journal of applied physics*, vol. 32, n° 1510, 1961.
 - [24] «Refining Silicon,» [En ligne]. Available: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/manufacturing/refining-silicon>.
 - [25] IES-SOLAIRE, «Les principales technologies : silicium cristallin,» IES-SOLAIRE, [En ligne]. Available: <http://www.ies-solaire.fr/les-principales-technologies-2/>. [Accès le 17 Octobre 2016].
 - [26] J. Jang, J. Oh, S. Kim, Y. Choi, S. Yoon et C. Kim, «Electric-field-enhanced crystallization of amorphous silicon,» *Nature*, vol. 395, pp. 481-483, 1998.
 - [27] Wikipedia, «Solar Cell,» [En ligne]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell. [Accès le 20 Octobre 2016].
 - [28] Microchemicals, «Silicon Ingot Production: Czochralski- and Float-Zone Technique,» Microchemicals, [En ligne]. Available: http://www.microchemicals.com/products/wafers/silicon_ingot_production.html. [Accès le 17 Octobre 2016].
 - [29] M. Shi, G. Rozgonyi et K. Youssef, «Impact of Oxygen, Carbon, and Nitrogen on the Mechanical Properties and Crack Initiation/Propagation in Silicon PV Wafers,» 2010.
 - [30] MicroChemicals, «Wet-Chemical Etching of Silicon,» 2007.
 - [31] MEMS Exchange, «Fabricating MEMS and Nanotechnology,» MEMS Exchange, [En ligne]. Available: <https://www.mems-exchange.org/MEMS/fabrication.html>. [Accès le 18 Octobre 2016].
 - [32] South Bay Technology Inc., «Kerf Loss Comparisons».
 - [33] M. Kerr, P. Campbell et A. Cuevas, «Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells,» chez *29th Photovoltaic Specialists Conference*, 2002.
 - [34] M. Green, *Silicon solar cells: advanced principles & practice*, chapitre 7, 1995.
 - [35] V. Ferry, «Light Trapping in Plasmonic Solar Cells,» Pasadena, 2011.
 - [36] F. Dross, K. Baert, T. Bearda et J. Poortmans, «Crystalline thin-foil silicon solar cells: Where crystalline quality meets thin-film processing,» *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, vol. 20, n° 16, 2012.
 - [37] F. Dross, A. Milhe, J. Robbelein, I. Gordon, P-O. Bouchard, G. Beaucarne et J. Poortmans, «Stress-Induced Lift-off Method For Kerf-Loss-Free Wafering of Ultra-Thin (~50µm) Crystalline Si Wafers,» chez *33rd Photovoltaic Specialists Conference*, 2008.

- [38] Y. Touloukian, «Thermal Expansion,» chez *Thermophysical Properties of Matter, Volume 12*, New York, IFI/Plenum, 1975.
- [39] P. Bellanger, A. Masolin, M. Brito, D. Pera, I. Costa, J. Poortmans, R. Merens et J. Serra, «Thin Wafers by the SLIM-Cut Process Using a Halogen Lamp Furnace,» chez *27th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, 2012.
- [40] P. Bellanger et J. Serra, «Room Temperature Spalling of Thin Silicon Foils Using a Kerfless Technique,» chez *4th International Conference on Silicon Photovoltaics*, 2014.
- [41] R. Rao, L. Mathew, S. Saha, S. Smith, D. Sarkar, R. Garcia, R. Stout, A. Gurmu, D. Ahn, D. Xu, D. Jawarani, E. Onyegam, M. Hilali, S. Banerjee et J. Fossum, «A Novel Low Cost 25µm Thin Exfoliated Monocrystalline Si Solar Cell Technology,» chez *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2011.
- [42] C. Beyer, «Cold Split - A New Technology for Kerf-Less Wafering of Silicon,» chez *Freiberg Silicon Days*, 2015.
- [43] S. Schoenfelder, O. Breitenstein, S. Rissland, R. De Donno et J. Bagdahn, «Kerfless wafering for silicon wafers by using a reusable metal layer,» chez *Silicon PV*, 2013.
- [44] S. Bedell, D. Shahrjerdi, B. Hekmatshoar, K. Fogel, P. Lauro, J. Ott, N. Sosa et D. Sadana, «Kerf-Less Removal of Si, Ge, and III-IV Layers by Controlled Spalling to Enable Low-Cost PV Technologies,» *Journal of Photovoltaics* 2, 2, 2012.
- [45] S. Bedell, K. Fogel, P. Lauro, D. Shahrjerdi, J. Ott et D. Sadana, «Layer transfer by controlled spalling,» *Journal of Physics D : Applied Physics* 46, 2013.
- [46] F. Letertre, C. Deguet, C. Richtarch, B. Faure, J. Hartmann, F. Chieu, A. Beaumont, J. Dechamp, C. Morales, F. Allibert, P. Perreau, S. Pocas, S. Personnic, C. Lagahe-Blanchard, B. Ghyselen, Y. Le Vaillant et N. Jalaguier, «Germanium-On-Insulator (GeOI) structure realized by the Smart Cut technology,» chez *MRS Spring Meeting 809*, 2004.
- [47] A. Tauzin, T. Akatsu, M. Rabarot, J. Dechamp, M. Zussy, H. Moriceau, J. Michaud, A. Charvet, L. Di Cioccio, F. Fournel, J. Garirone, B. Faure, F. Letertre et N. Kernevez, «Transfers of 2-inch GaN films onto sapphire substrates using Smart Cut technology,» *Electronic Letters* 41,11, pp. 1-2, 2005.
- [48] H. Woo, H. Choi et J. Kim, «Hydrogen Ion Implantation Mechanism in GaAs-on-insulator Wafer Formation by Ion-cut Process,» *Journal of Semiconductor Technology and Science* 6, 2, pp. 95-100, 2006.
- [49] L. Di Cioccio, F. Letertre, Y. Le Tiec, A. Papon, C. Jaussaud et M. Bruel, «Silicon carbide on insulator formation by the Smart-Cut process,» *Materials Science and Engineering B* 46, pp. 349-356, 1997.
- [50] E. Jalaguier, B. Aspar, S. Pocas et J. Michaud, «Transfer of thin InP films onto silicon substrate by proton implantation process,» chez *11th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, 1999.
- [51] M. Bruel, B. Aspar et A. Auberton-Hervé, «Smart-Cut: A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding,» *Japanese Journal of Applied Physics* 36, 1, 1997.
- [52] Soitec, «Smart Cut,» [En ligne]. Available: https://www.soitec.com/media/upload/Soitec_SmartCut_FR.pdf.
- [53] K. Srikrishnan.Etats-Unis Brevet 5882987, 1999.
- [54] H. Hieslmair, I. Latchford, L. Mandrell, M. Chun et B. Adibi, «Ion implantation for silicon

- solar cells,» [En ligne]. Available: <http://www.intevac.com/wp-content/uploads/2012/10/Intevac%20authored%20paper.pdf>. [Accès le 08 Novembre 2016].
- [55] H. Xu, «Electronic structure of hydrogen-vacancy complexes in crystalline silicon: A theoretical study,» *Physics Review B* 46, 1403, 1992.
 - [56] L. Bileanu, M. Posselt et J. Crocombette, «Hydrogen Diffusion in Silicon - An ab initio Study of Hydrogen Kinetic Properties in Silicon,» *Condensed Matter*, 2011.
 - [57] T. Mori, K. Otsuka, N. Umehara, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Hishita et K. Murakami, «Multivacancies trapping hydrogen molecules,» chez *Physica B: Condensed Matter* 308-310, 2001.
 - [58] M. Stavola, c-Si, Hydrogen diffusion and solubility in Silicon, 1999.
 - [59] C. Herrero, M. Stutzmann, A. Breitschwerdt et P. Santos, «Trap-limited hydrogen diffusion in doped silicon,» *Physical Review B* 41, 1054, 1990.
 - [60] J. Laven, H. Schulze, V. Häublein, F. Niedernostheide, H. Schulze, H. Ryssel et L. Frey, «Dopan profiles in silicon created by MeV hydrogen implantation: Influence of annealing parameters,» chez *Physica Status Solidi C* 8, 3, 2011.
 - [61] V. Zavodinsky, A. Gnidenko, A. Misiuk et J. Bak-Misiuk, «Effects of Pressure and Hydrogen on the Formation of Vacancies and Divacancies in Crystalline Silicon,» *Semiconductors* 28, 11, pp. 1241-1244, 2004.
 - [62] M. Nastasi, T. Höchbauer, J. Lee, A. Misra, J. Hirth, M. Ridgway et T. Laffort, «Nucleation and growth of platelets in hydrogen-ion-implanted silicon,» *Applied Physics Letters* 86, 2005.
 - [63] J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe et L. Laanab, «A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si,» *Applied Physics Letters* 75, 852, 2000.
 - [64] F. Reboledo, M. Ferconi et S. Pantelides, «Theory of the Nucleation, Growth, and Structure of Hydrogen-Induced Extended Defects in Silicon,» *Physics Review Letters* 82, 4870, 1999.
 - [65] S. Reboh, A. de Mattos, J. Barbot, A. Declémy, M. Beaufort, R. Papaléo, C. Bergmann et P. Fichtner, «Localized exfoliation versus delamination in H and He coimplanted (001) Si,» *Journal of Applied Physics* 105, 2009.
 - [66] B. Aspar, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. Poumeyrol, A. Papon, A. Claverie et G. Bennisayag, «Basic mechanisms involved in the Smart-Cut process,» *Microelectronic Engineering* 36, 1-4, pp. 233-240, 1997.
 - [67] J. Wang, Q. Xiao, H. Tu, B. Shao et A. Liu, «Microstructure evolution of hydrogen-implanted silicon during the annealing process,» *Microelectronic Engineering* 66, 1-4, pp. 314-319, 2003.
 - [68] T. Höchbauer, A. Misra, R. Verda, M. Nastasi, J. Mayer, Y. Zheng et S. Lau, «Hydrogen-implantation induced silicon surface layer exfoliation,» *Philosophical Magazine Part B* 80, 11, pp. 1921-1931, 2000.
 - [69] P. Pokam Kuisseu, T. Pingault, E. Ntsoenzok, G. Regula, F. Mazen, A. Sauldubois et C. Andreazza, «Wafering of ultra-thin silicon substrates by MeV hydrogen implantation : effects of fluence and energy,» chez *Physica Status Solidi C*, 2016.
 - [70] A. Zotov et A. Saranin, «island coarsening,» [En ligne]. Available:

<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article5246>.

- [71] B. Aspar, H. Moriceau, E. Jalaguier, C. Lagahe, A. Soubie, B. Biasse, A. Papon, A. Claverie, J. Grisolia, G. Benassayag, F. Letertre, O. Rayssac, T. Barge, C. Maleville et B. Ghyselen, «The generic nature of the Smart-Cut process for thin film transfer,» *Journal of Electronic Materials* 30, 7, pp. 834-840, 2001.
- [72] J. Grisolia, F. Cristiano, G. Ben Assayag et A. Claverie, «Kinetic aspects of the growth of platelets and voids in H implanted Si,» *Nuclear instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 178, pp. 160-164, 2001.
- [73] I. Lifshitz et V. Slyozov, «THE KINETICS OF PRECIPITATION FROM SUPERSATURATED SOLID SOLUTIONS,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 19, n° 11-2, pp. 35-50, 1961.
- [74] X. Feng et S. Yu, *Damage micromechanics of quasi-brittle solids*, 2002.
- [75] J.-D. Penot, D. Massy, F. Rieutord, F. Mazen, S. Reboh, F. Madeira, L. Capello, D. Landru et O. Kononchuk, «Development of microcracks in hydrogen-implanted silicon substrates,» *Journal of Applied Physics*, vol. 114, 2013.
- [76] C. Richtarch, «Procédé de préparation de surface épitaxiale sur films minces de SiC». France Brevet WO2005009684 A1, 3 février 2005.
- [77] C. Maleville, B. Aspar, T. Poumeyrol, H. Moriceau et M. Bruel, «Physical Phenomena Involved in the Smart-Cut Process,» chez *7th International Symposium on Silicon-on-Insulator Technology and Devices*, 1996.
- [78] M. Argoud, «Mécanismes de collage et de transfert de films monocristallins dans des structures à couches de polymères,» Thèse, 2012.
- [79] A. Giguère et B. Terreault, «Hydrogen blistering of silicon: Effect of implantation temperature, isotope dependence, and key role of dynamic annealing,» *Journal of Applied Physics* 102, 10, 2007.
- [80] B. Terreault, «Hydrogen blistering of silicon: progress in fundamental understanding,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 204, 7, pp. 2129-2184, 2007.
- [81] L. Huang, Q. Tong, Y. Chao, T. Lee, T. Martini et U. Gösele, «Onset of blistering in hydrogen-implanted silicon,» *Applied Physics Letters* 74, 982, 1999.
- [82] B. Gu, H. Liu, Y. Mai, X. Feng et Q. Yu, «Fracture mechanics analysis on Smart-Cut technology. Part 2: Effect of bonding flaws,» *Acta Mechanica Sinica* 25, 197, 2008.
- [83] B. Gu, H. Liu, Y. Mai, X. Feng et S. Yu, «Fracture mechanics analysis of the effects of temperature and material mismatch on the Smart-Cut technology,» *Engineering Fracture Mechanics* 75, 17, pp. 4996-5006, 2008.
- [84] C. Solanki, R. Bilyalov, H. Bender et J. Poortmans, «New Approach for the Formation and Separation of a Thin Porous Silicon Layer,» *Physica Status Solidi A*, pp. 97-101, 2000.
- [85] T. Yonehara et K. Sakagushi, «Eltran (SOI-Epi Wafer) Technology,» chez *Progress in SOI Structures and Devices Operating at Extreme Conditions*, 2000.
- [86] H. Tayanaka et T. Matsushita, «Separation of thin epitaxial Si film on porous Si for solar cells,» chez *6th Sony Research Forum*, 1996.
- [87] T. Rinke, R. Bergmann, R. Brüggemann et J. Werner, «Ultrathin Quasi-Monocrystalline Silicon Films for Electronic Devices,» *Solid State Phenomena* 67-68, pp. 229-234, 1999.

- [88] C. Solanki, R. Bilyalov, J. Poortmans, J. Nijs et R. Mertens, «Porous silicon layer transfer processes for solar cells,» *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83, 1, pp. 101-113, 2004.
- [89] M. Deguchi, Y. Kawama, Y. Matsuno, Y. Nishimoto, H. Morikawa, S. Arimoto, H. Kumabe et T. Murotani, «Prospect of the high efficiency for the VEST (via-hole etching for the separation of thin films) cell,» chez *24th Photovoltaic Energy Conversion Conference*, 1994.
- [90] H. Morikawa, Y. Nishimoto, H. Naomoto, Y. Kawama, A. Takami, S. Arimoto, T. Ishihara et K. Namba, «16.0% Efficiency of large area (10 cm×10 cm) thin film polycrystalline silicon solar cell,» *Solar Energy Materials and Solar Cells* 53, 1-2, pp. 23-28, 1998.
- [91] K. Weber, A. Blakers et K. Catchpole, «The Epilift technique for Si solar cells,» *Applied Physics A* 69, pp. 195-199, 1999.
- [92] C. Hebling, A. Eyer, F. Faller, A. Hurre, R. Lüdemann, S. Reber et W. Wettling, «The crystalline silicon thin-film solar cell—The high temperature approach,» *Advances in Solid State Physics* 38, pp. 607-622, 2007.
- [93] PVEducation, «Anti-Reflection Coatings,» PVEducation, [En ligne]. Available: <http://pveducation.org/pvcdrom/design/anti-reflection-coatings>. [Accès le 18 Octobre 2016].
- [94] D. Wright, «Anti-reflection coatings for silicon solar cells,» 2008.
- [95] GREMAN, «Development of anisotropic structures by electrochemical etching for 3D devices,» [En ligne]. Available: <http://greman.univ-tours.fr/uk/development-of-anisotropic-structures-by-electrochemical-etching-for-3d-devices-276485.kjsp>.
- [96] PV Education, «Light Trapping,» [En ligne]. Available: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/design/light-trapping>.
- [97] H. Atwater et A. Polman, «Plasmonics for improved photovoltaic devices,» *Nature Materials*, vol. 9, pp. 205-213, 2010.
- [98] Wikipédia, «Théorie de Mie,» [En ligne]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_Mie. [Accès le 2016 octobre 19].
- [99] E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Elsevier, 1985.
- [100] P. Johnson et R. Christy, «Optical Constants of the Noble Metals,» *Physical Review B*, vol. 6, 1972.
- [101] B. Palpant, *Cours de plasmonique : 2. Le plasmon localisé*, CentraleSupélec.
- [102] P. Yu, «Performances enhancement of thin-film a-Si:H photovoltaic (PV) devices by incorporating Ag nanoparticles (Ag NPs),» chez *ECM4*, Aberdeen, 2015.

Chapitre 2 : Réalisations expérimentales

Table des Matières

INTRODUCTION DE CHAPITRE.....	58
I. Dispositifs expérimentaux.....	59
I.1. Implantation ionique.....	59
I.1.i. Description des implanteurs.....	59
I.1.ii. Récapitulatif sur l'implantation.....	62
I.2. Equipements de dépôt.....	62
I.2.i. Pulvérisation Cathodique magnétron.....	63
I.2.ii. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.....	64
I.2.iii. Récapitulatif des équipements de dépôt.....	64
I.3. Equipements de caractérisation.....	65
I.3.i. Microscope Electronique à Balayage.....	65
I.3.ii. Microscopie Électronique à Transmission.....	67
I.3.iii. Microscope à Force Atomique.....	70
I.3.iv. Diffractométrie des Rayons X.....	70
I.3.v. Récapitulatif des méthodes de caractérisations utilisées.....	72
II. Echantillons, matériaux utilisés et protocoles de collage.....	73
II.1. Silicium cristallin.....	73
II.2. Choix du meilleur matériau raidisseur.....	74
II.3. Matériaux utilisés pour le collage.....	74
III. Procédures de fabrications de cellules solaires.....	76
III.1. Procédure de réalisation des cellules solaires à homojonctions.....	76
III.1.i. Nettoyage.....	77
III.1.ii. Dépôt et diffusion du back surface field.....	78
III.1.iii. Dopage face avant.....	79
III.1.iv. Métallisation.....	80
III.1.v. Dépôt de la couche antireflets.....	80
III.2. Procédure de réalisation des cellules solaires à hétérojonctions.....	82
III.2.i. Nettoyage des substrats.....	82
III.2.ii. Dépôt PECVD.....	82
III.2.iii. Métallisation.....	83
CONCLUSION DE CHAPITRE.....	84
BIBLIOGRAPHIE :	85

Introduction de chapitre

Ce chapitre est dédié à la présentation des méthodes expérimentales utilisées tout au long de mes travaux. Dans un premier temps, le fonctionnement des équipements d'implantation seront décrits, puis les équipements de dépôt ayant été utilisés durant ces travaux. L'implantation sera utilisée dans le but de créer une sursaturation d'ions hydrogène à une épaisseur définie dans le matériau, de façon similaire au procédé Smart-CutTM décrit dans le chapitre précédent. Cette sursaturation permettra le développement de défauts qui pourront nous aider à détacher des germes d'épaisseur souhaitée. Les méthodes de dépôt seront, elles, utilisées de deux façons différentes : d'une part, elles pourront, le cas échéant, servir au dépôt de matériau raidisseur. D'autre part, des dépôts de silicium sont indispensables dans le but d'utiliser le germe cristallin pour la cristallisation de couches déposées. Dans un second temps, les équipements de caractérisation seront passés en revue : d'une part, les techniques permettant la caractérisation structurale et morphologique seront détaillées : Microscopie Electronique à Balayage et en Transmission (MEB et MET) et Microscopie à Force Atomique (AFM), d'autre part, une méthode de caractérisation de la structure cristalline du matériau sera décrite : la diffraction des rayons X (DRX). Toutes ces techniques seront étudiées dans ce chapitre.

Par ailleurs, des cellules solaires photovoltaïques ont été réalisées dans le cadre de cette thèse. Les étapes de fabrication de ces cellules solaires seront donc décrites dans une dernière partie.

I. Dispositifs expérimentaux

I.1. Implantation ionique

Dans cette étude, l'implantation ionique vise à induire une sursaturation en hydrogène à une épaisseur définie par l'énergie d'implantation. Cette sursaturation va créer des défauts, qui vont croître avec la température et induire des défauts étendus et des nano- et microfissures. Ces défauts seront alors utilisés dans le but de guider la fracture. Cette méthode étant ainsi indispensable à l'utilisation des procédés qui seront présentés au chapitre 3, elle sera décrite en détail.

I.1.i. Description des implantateurs

Les implantations basse énergie réalisées pour cette étude l'ont été grâce à trois implantateurs différents : l'implanteur IRMA du CSNSM à Orsay, permettant d'implanter quasiment tous les éléments à des énergies comprises entre 5 et 570 keV, et l'implanteur EATON200MC de l'installation ACACIA d'iCube, à Strasbourg, permettant d'implanter des ions jusqu'à la masse 115 correspondant à l'Indium entre 10 et 200 keV, et un implantateur basse énergie du CEA Leti qui ne sera ici pas présenté. Comme indiqué en Figure 1, un implantateur est composé de trois éléments principaux : la source d'ions, l'accélérateur, et la cible. Chaque élément sera ici décrit plus précisément.

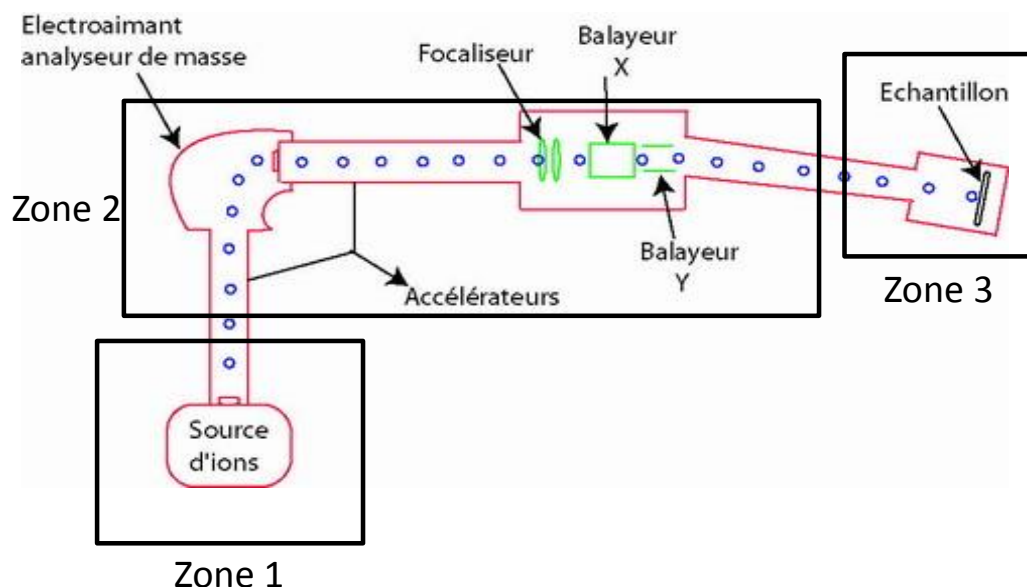


Figure 1 : Schéma représentant les éléments principaux d'un implantateur ionique

I.1.i.a Zone 1 : la source d'ions

Comme son nom l'indique, la source d'ions sert à créer les ions qui seront implantés. Elle se compose de trois parties, comme illustré dans la Figure 2 [1] : la source plasma, l'extracteur, et le faisceau d'ions. Les deux implantateurs utilisés dans cette étude utilisent des sources d'ions différentes : IRMA utilise une source d'ions Nier-Bernas, tandis que la plateforme ACACIA utilise une source d'ions Freeman.

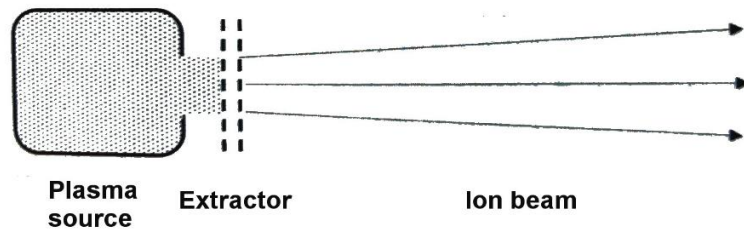


Figure 2 : Représentation schématique des trois éléments principaux d'une source d'ion

Dans tous les cas, la source d'ions crée un plasma contenant les atomes à implanter dans la chambre contenant le gaz à ioniser. Une tension d'extraction entre 20 et 40 kV est utilisée afin d'extraire ces ions de la source plasma, qui sont ensuite accélérés grâce à l'accélérateur qui sera décrit ensuite.

- La source d'ions Nier-Bernas

Une source d'ions Nier-Bernas est visible en Figure 3 [2]. Comme illustré, les ions à implanter sont injectés sous forme de gaz ou de vapeur, et une cathode chaude émet des électrons. Ces électrons, en entrant en collision avec le gaz introduit, vont en entraîner l'ionisation et la création d'un plasma. Le faisceau d'ions produit a un courant initial de 20 mA, et sa valeur varie entre quelques dizaines et quelques centaines de μA pendant l'implantation et selon les espèces implantées. L'électrode d'extraction est ensuite soumise à une haute tension de 40kV afin de créer un champ électrique qui va guider les espèces chargées du plasma en un faisceau qui sera ensuite accéléré.

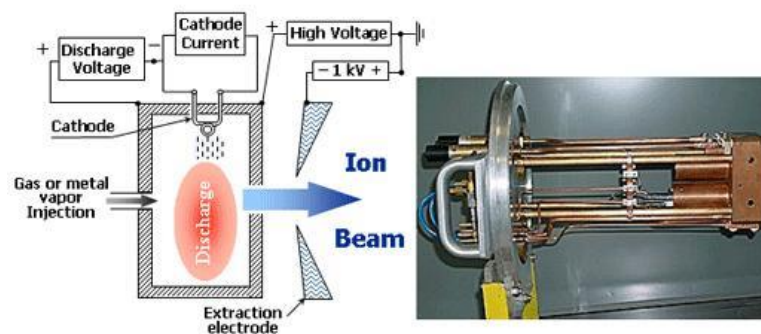


Figure 3 : Schéma et photographie d'une source d'ions Nier-Bernas

- La source d'ions Freeman

La source d'ions Freeman est utilisée dans le cadre de l'implantation dans les semi-conducteurs depuis plusieurs décennies et représente une très grande majorité des implanteurs industriels [3].

Un schéma de la source d'ion Freeman peut être observé en Figure 4 [3]. L'espèce à implanter est introduite dans un four sous forme de gaz, ou de vapeur de liquide ou de solide préalablement chauffé, et est introduite dans une chambre. Le plasma d'ions que l'on souhaite implanter est créé entre les murs de la chambre (anode) et le filament de tungstène (cathode). De la même façon qu'avec la source Nier-Bernas, des électrodes

d'extractions situées après le filament permettent l'extraction des ions créés avec une tension de 20 kV, qui sont ensuite accélérés.

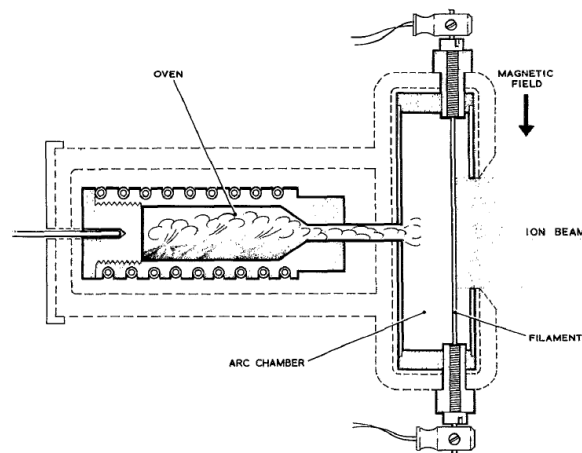


Figure 4 : Schéma représentant une source d'ions Freeman

I.1.i.b Zone 2 : Accélérateur et séparateur

L'accélérateur de l'implanteur a deux fonctions : d'une part, et comme son nom l'indique, il accélère les ions à implanter à l'énergie souhaitée. D'autre part, comme illustré sur la Figure 1, la ligne d'accélération contient un ou plusieurs virages permettant de trier les ions souhaités.

- Accélération des ions

La tension d'extraction ayant déjà accéléré les ions à une certaine tension, celle-ci doit être complétée afin d'atteindre l'énergie d'implantation souhaitée. Pour se faire, un tube d'électrodes haute tension est situé en sortie de la source d'ions, permettant de compléter l'accélération des ions : si les ions sont déjà accélérés avec une tension de 40 kV, leur énergie pour des ions mono chargés est de 40 keV. Une accélération supplémentaire de 40 kV est ainsi nécessaire pour obtenir une implantation à 80 keV par exemple. La ligne d'accélération contient en réalité de nombreuses électrodes supplémentaires afin de s'assurer de la bonne direction du faisceau.

- Séparation magnétique

Le tri des ions se fait grâce à l'utilisation d'un électroaimant. En effet : sous l'effet d'un champ magnétique, une particule chargée sera déviée de façon circulaire de sa trajectoire en fonction de sa charge et de sa masse. Ainsi, lorsque les ions accélérés sont soumis à un champ magnétique, ils seront déviés et seuls les ions de masse et de charge souhaitée parviendront à suivre la ligne après le virage. Le champ magnétique induit est ainsi spécifique à chaque espèce à implanter. La relation entre le rayon de la déviation R en cm, la masse de l'ion M en unités de masse atomique unifiée (c'est-à-dire $1/12$ fois la masse d'un atome de ^{12}C), le champ magnétique H en Gauss, et la tension d'accélération U en Volt est décrite en (1). n correspond à l'état de charge de l'ion implanté, et est donc égal à 1 pour l'hydrogène.

$$R = \frac{143.95}{H} \sqrt{\frac{M.U}{n}} \quad (1)$$

I.1.i.c Zone 3 : cible

Le faisceau d'ions est ensuite focalisé sur la cible à planter, sur laquelle il est balayé de façon électrostatique afin de permettre une implantation homogène. Le diamètre du faisceau d'ion est environ 5 mm. Une lentille électrostatique permet la focalisation du faisceau sur l'échantillon, tandis que deux paires d'électrodes, placées perpendiculairement l'une à l'autre en fin de ligne, sont soumises à une différence de potentielle variable à une fréquence de 400 Hz à la verticale, et 80 Hz à l'horizontale entraînant la déflexion du faisceau, et ainsi le balayage de l'échantillon pour une homogénéité de balayage supérieure à 99 %. Un ampèremètre, branché sur le porte-échantillon, mesure le courant reçu et l'intègre afin de déterminer le nombre de charges arrivant sur l'échantillon afin de déterminer la fluence totale implantée. La puissance reçue par l'échantillon en cours d'implantation n'entraîne, dans des conditions normales, aucun échauffement.

I.1.ii. Récapitulatif sur l'implantation

Deux implantateurs ont été utilisés dans cette étude : l'implanteur IRMA et l'implanteur EATON200MC. Chacun de ces deux implantateurs ont des particularités résumées en Tableau 1.

Implanteur	Source d'ions	Energies disponibles (keV)	Courant d'implantation (μA)	Implantations réalisées
IRMA	Nier-Bernas	5-570	Quelques dizaines à quelques centaines	Si (111) et (100) 20 et 80 keV $7.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$
EATON200MC	Freeman	10-200	Quelques centaines	Si (111) 80 keV $5.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$

Tableau 1 : récapitulatif des caractéristiques des deux implantateurs

Dans le cadre de cette thèse, les implantations ont eu lieu à des énergies de 20 et 80 keV pour de l'hydrogène dans du silicium. Les deux implantateurs en sont ainsi capables.

I.2. Equipements de dépôt

Dans ce travail, les équipements de dépôt ont été majoritairement utilisés pour deux utilisations : premièrement le dépôt d'une couche métallique en tant que raidisseur, et deuxièmement le dépôt d'une couche de silicium amorphe sur les germes détachés pour obtenir, après traitement thermique, une couche cristalline de silicium d'épaisseur souhaitée. Ces dépôts ont été effectués respectivement par deux méthodes distinctes : la pulvérisation cathodique magnétron et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Ces deux méthodes utilisent un plasma de manière différente pour déposer une couche mince du matériau désiré.

I.2.i. Pulvérisation Cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) basée sur la création par un phénomène physique (chauffage, pulvérisation...) de la vapeur du matériau à déposer. Une atmosphère contrôlée (généralement d'argon) dans un réacteur est soumise à une différence de potentiel entre la cible et les parois de ce réacteur, entraînant son ionisation et ainsi la formation d'un plasma. Le champ électrique ambiant entraîne l'accélération des ions d'argon vers la cathode (qui est aussi la cible). Lorsque ces ions entrent en collision avec la cible, leur énergie et leur quantité de mouvement peuvent être transférées à un atome de la cible qui est ainsi éjecté en direction du substrat. Les forces d'interactions entre les atomes et le substrat vont ensuite mener à la création d'un film mince du matériau cible sur la surface du substrat. Ce mécanisme est schématisé en Figure 5 (a) [4]. Dans notre cas, le dispositif de pulvérisation cathodique a été utilisé au laboratoire SINTEF à Oslo, en Norvège pour déposer une couche d'aluminium. L'enceinte en question peut être observée en figure 5 (b) [5].

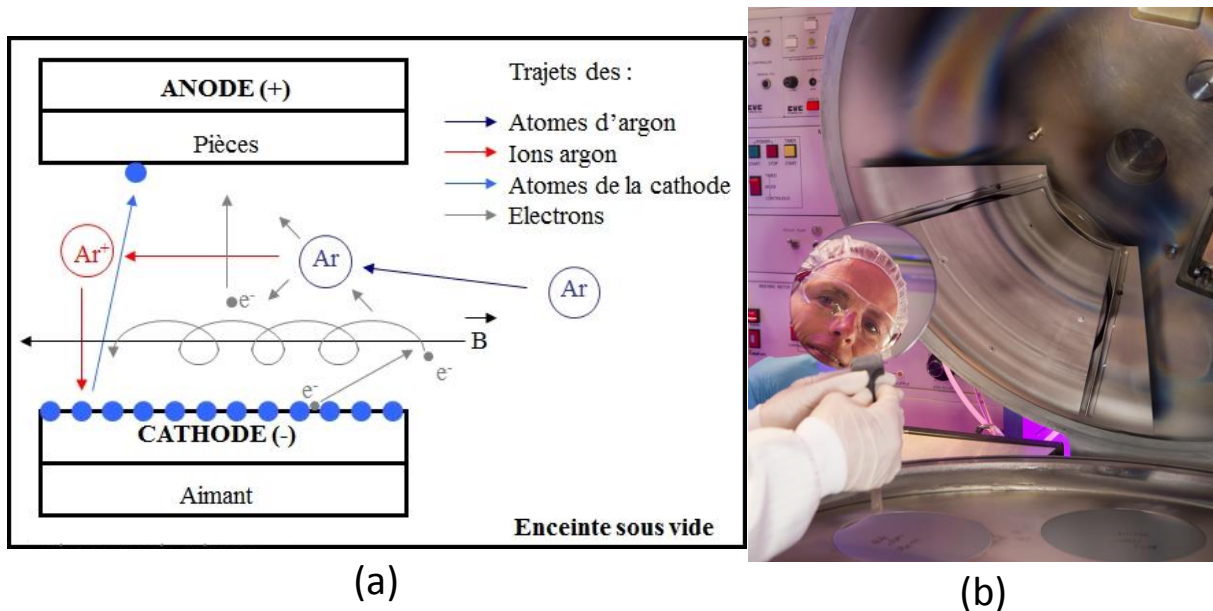


Figure 5 : (a) Schéma du fonctionnement de la pulvérisation cathodique magnétron [4] (b) image de l'équipement utilisé à SINTEF, Oslo [5].

Dans notre cas précis, l'équipement utilisé fait appel à des porte-échantillons adaptés pour des wafers entiers. Nos échantillons étant nettement plus petits, de l'ordre de quelques millimètres à quelques centimètres de largeur, ceux-ci ont dû être fixés sur un wafer test grâce à du ruban adhésif double-face. Une fois la cible du matériau souhaité insérée, les échantillons sont placés dans l'enceinte qui est mise sous vide ($P = 3,05 \text{ mTorr}$ durant la pulvérisation, avec une pression de base de $5 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$). Le gaz d'argon est ensuite inséré, puis une puissance électrique d'environ 300W est appliquée entre la cible et l'anode afin de démarrer le dépôt. Les échantillons tournent afin d'assurer un dépôt homogène. La vitesse de dépôt étant ici d'environ 5 nm/min, environ 5 heures de dépôt ont été nécessaires à un dépôt de 1,5 μm d'épaisseur, le tout à une température d'opération à l'ambiante. Cet équipement n'est ainsi pas idéal pour le dépôt de couches plus épaisses, pour lesquelles l'adhérence peut par ailleurs ne pas être idéale.

I.2.ii. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

Le dépôt par PECVD utilise aussi un plasma pour le dépôt, comme illustré sur la Figure 6 [6]. Plusieurs gaz contenant les espèces à déposer sont insérés dans le réacteur, au-dessus du substrat, puis une tension alternative radiofréquence (13,56 MHz) est appliquée entre une électrode et l'enceinte conductrice du réacteur ou le porte-objet, dépendamment du modèle de l'équipement. Ce courant entraîne l'ionisation des espèces gazeuses, et la formation d'un plasma. Une fois les gaz précurseurs ionisés, des réactions chimiques dépendant des espèces introduites vont mener à la production de l'espèce que l'on souhaite déposer, ainsi qu'à son dépôt sur le substrat. Ici, la réaction chimique est la décomposition du silane SiH_4 en $\text{Si} + 2\text{H}_2$. L'enceinte de PECVD utilisée dans le cadre de ces travaux est une enceinte du laboratoire GREMI à Orléans, en France, pour déposer des couches de silicium amorphe sur les germes détachés.

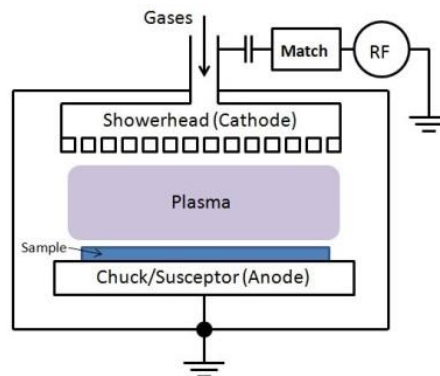


Figure 6 : Schéma d'une enceinte de dépôt PECVD [6].

Dans le cadre de ces expériences au laboratoire GREMI, les conditions expérimentales spécifiques sont toujours les mêmes : le dépôt a lieu à une pression de 22 Pa, avec deux gaz précurseurs : l'argon Ar, à 30 sccm (soit 30 cm³/s), permettant d'entretenir le plasma sans intervenir dans les réactions chimiques, et le silane SiH_4 à 1, 2 sccm. Une puissance de 10 W à basse fréquence est appliquée entre les deux électrodes, et le dépôt a lieu en 4 heures pour une épaisseur finale déposée d'environ 1 μm . Il est possible d'utiliser cette enceinte de dépôt à différentes températures : à température ambiante, le silicium déposé sera nanocristallin, c'est-à-dire contenant des cristaux nanométriques dans la matrice amorphe. Si le silicium est déposé à 100 °C, il sera totalement amorphe. Le dépôt est effectué avec une vitesse d'environ 4,16 nm/min. Dans le cadre de cette thèse, seul le dépôt à température ambiante a été utilisé.

I.2.iii. Récapitulatif des équipements de dépôt

Dans le cadre de cette thèse, deux équipements de dépôt ont été utilisés : la PECVD pour le dépôt de silicium amorphe à cristalliser, et la pulvérisation cathodique pour le dépôt d'aluminium pour des essais de raidisseur. Un résumé de ces deux méthodes de dépôt peut être observé dans le Tableau 2.

Equipement	Matériau déposé	Matériau précurseur	Temps de dépôt	Température de dépôt
Pulvérisation cathodique	Al (1,5 μm)	Cible d'Al	10 h25 min	20 °C
PECVD	a-Si:H (1 μm)	SiH ₄	6h	Température ambiante

Tableau 2 : Récapitulatif des caractéristiques des deux méthodes de dépôt

Si les équipements qui ont été présentés ont été utilisés pour l'obtention ou l'utilisation de couches ultra-minces de silicium, celles-ci ont aussi été caractérisées au cours de ce travail de thèse. Les équipements ayant été utilisés pour ces caractérisations vont maintenant être présentés.

I.3. Equipements de caractérisation

Afin de caractériser les échantillons obtenus, différents équipements de caractérisation ont été utilisés. Les observations de surface ont été effectuées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), et des observations par Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont été réalisées aussi, dans le but d'observer les défauts étendus créés en profondeur dans le silicium. Des mesures de rugosité de surface ont été réalisées par Microscopie à Force Atomique (AFM), et des mesures de cristallinité ont été réalisées par Diffraction des Rayons X (DRX).

I.3.i. Microscope Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation très utilisé dans le cadre de l'observation de surfaces : un faisceau d'électrons est focalisé vers l'échantillon à observer avec lequel il interagit et entraîne différents effets, comme l'émission d'électrons rétrodiffusés (électrons réémis après collision avec l'échantillon), d'électrons secondaires (arrachés de la surface du solide grâce à l'apport des électrons du faisceau), ou de photons X. Les électrons secondaires sont ainsi collectés dans un détecteur soumis à une tension positive, attirant ainsi les électrons. Ces électrons entrent en contact avec un matériau scintillateur qui, couplé à un photomultiplicateur, permet d'observer la quantité d'électrons secondaires émise par la surface bombardée. Lorsque l'angle d'incidence des électrons augmente (par exemple sur un échantillon irrégulier), le nombre d'électrons secondaires émis augmente, et la luminosité reçue par le photomultiplicateur augmente. Il est ainsi possible d'observer l'échantillon dans une impression de trois dimensions grâce aux contrastes. Un schéma illustrant le principe de fonctionnement du MEB peut être observé en Figure 7 [7]. Les électrons ayant une longueur d'onde plus faible que la lumière, ils permettent l'observation d'objets avec une résolution bien meilleure qu'avec un microscope optique.

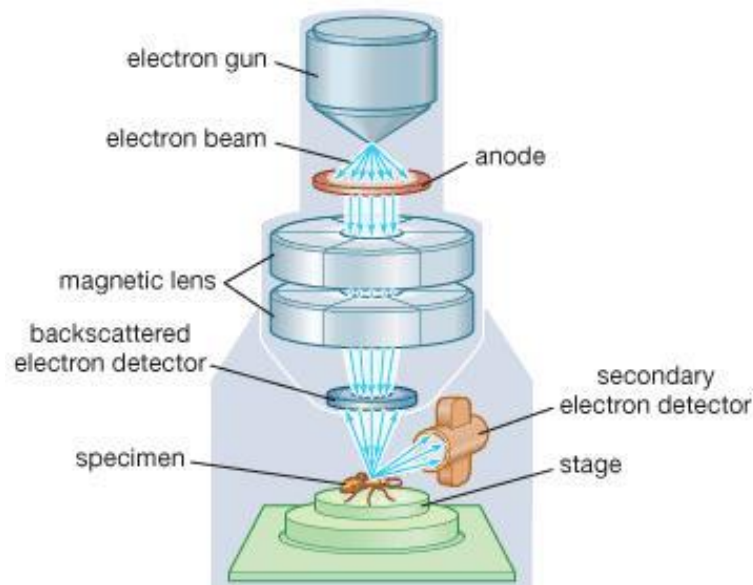


Figure 7 : Schéma du fonctionnement d'un Microscope Electronique à Balayage [7]

Sur un échantillon isolant ou semi-conducteur, les électrons du faisceau ne peuvent pas être évacués du matériau. Deux possibilités existent alors : l'utilisation du mode d'observation « environnemental », ou la métallisation de l'échantillon à observer. Si la métallisation permet une meilleure circulation et donc l'évacuation des électrons incidents, elle peut aussi être problématique en fonction des échantillons à observer. En contrepartie, le mode d'observation « environnemental » permet l'observation des échantillons isolants sans préparation préalable, mais avec une résolution assez faible, par l'introduction dans la chambre de l'échantillon de vapeur d'eau.

Dans le cadre de cette étude, le microscope utilisé était un modèle XL40 TMP de la marque FEI. Le mode environnemental a été utilisé la plupart du temps : les défauts à observer étant d'ordre micrométrique, la résolution nécessaire était suffisamment faible pour se satisfaire de ce mode, ne nécessitant pas ainsi de traitement préalable des échantillons. Un exemple de cliché MEB de pyramides réalisées en face avant de cellules solaires est illustré en Figure 8 [8].

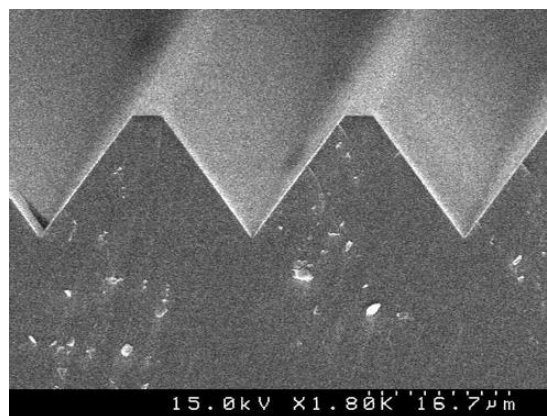


Figure 8 : Exemple de cliché MEB de pyramides réalisées en face avant de cellules solaires. [8]

I.3.ii. Microscopie Électronique à Transmission

Une autre technique d'observation utilisée est la Microscopie Électronique à Transmission (MET). De la même façon qu'avec le MEB, un faisceau d'électrons est dirigé vers l'échantillon à observer. Cependant, ce sont ici les électrons transmis qui sont observés, ce qui nécessite une préparation préalable importante de l'échantillon afin de le rendre suffisamment fin pour autoriser la transmission des électrons.

I.3.ii.a Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour la microscopie est assez délicate et se déroule en trois étapes : le collage et découpage des échantillons afin de créer des lames minces, le polissage mécanique de l'échantillon, et pour finir le polissage ionique.

- Collage et découpage

Les porte-objets du MET, illustrés en Figure 9 [9], ne supportent que des échantillons de petites dimensions, quelques millimètres carrés de surface seulement. De plus, puisque nous souhaitons observer la tranche des échantillons afin d'y observer la croissance des défauts induits par l'implantation, il est nécessaire de coller ensemble deux échantillons identiques, face implantée contre face implantée avant de les couper en lamelles d'environ 1x3 mm². De cette façon, non seulement l'épaisseur des échantillons est plus importante et ils sont alors manipulables plus facilement, mais la surface de l'échantillon (qui est donc la zone que l'on souhaite observer) est au centre des deux surfaces collées, ce qui lui permet d'être la zone trouée lors du polissage ionique.

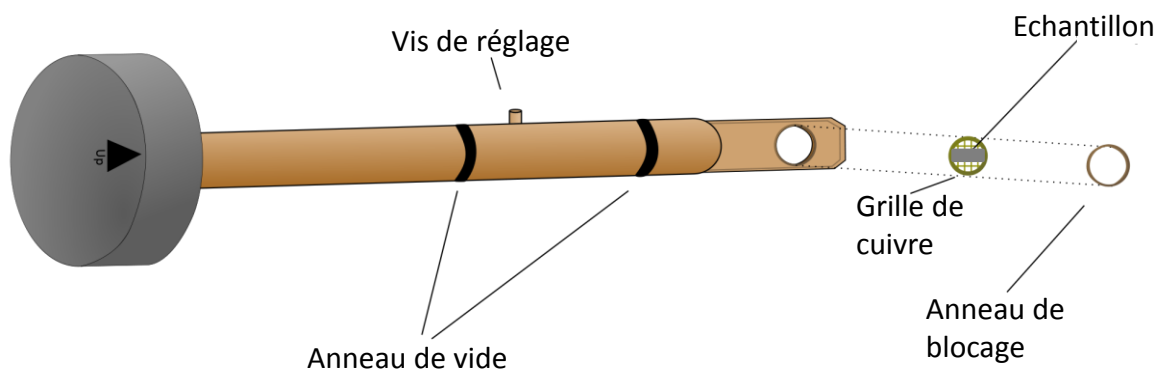


Figure 9 : représentation numérique d'un porte-objet pour le MET. L'échantillon est placé dans la zone circulaire au bout du porte-objet [9].

Le collage a lieu à l'aide d'une colle résine G1 en deux composants nécessitant un recuit à environ 100°C pendant une heure. Les échantillons sont ensuite découpés en lamelle à l'aide d'une scie à fil diamanté vertical de la marque ESCIL. Les lamelles d'environ 1x1x3 mm² sont ensuite polies mécaniquement afin d'en diminuer au maximum l'épaisseur.

- Polissage mécanique

Le polissage mécanique est l'étape la plus importante et la plus délicate de la préparation de

l'échantillon : afin de rendre le polissage ionique possible, il est nécessaire de polir l'échantillon le plus possible tout en évitant la cassure. Pour ce faire, des disques de polyester diamantés sont utilisés. L'échantillon à polir est collé grâce à une colle thermique sur un support tripode aux pieds réglables afin d'assurer un polissage uniforme sur toute la surface, puis des disques de particules diamantées de diamètres variant entre 15 μm et 0,1 μm sont utilisés jusqu'à l'obtention d'une couche d'épaisseur inférieure à 30 μm . L'épaisseur est estimée grâce à un microscope optique à platine inversée : en focalisant l'image sur l'échantillon puis sur le porte-échantillon, il est possible de déterminer la différence de focalisation, donc l'épaisseur de l'échantillon. L'échantillon est ensuite détaché du porte-objet du tripode par un chauffage léger à 100°C jusqu'à la fonte de la colle thermique, puis est collée sur un cercle en cuivre à l'aide de résine G1. Le cercle et l'échantillon sont ensuite laissés à sécher pendant un minimum de 24 heures à l'air libre, puis recuit à 100°C pendant 25 minutes. Une dernière étape est nécessaire avant de pouvoir observer les échantillons : celle du polissage ionique.

- Polissage Ionique

Une couche de silicium de 30 μm d'épaisseur est toujours trop épaisse pour une observation au microscope électronique en transmission. Le polissage ionique est donc utilisé, à l'aide d'un équipement de la marque Gatan appelé « *Precision Ion Polishing System* » (couramment appelé simplement PIPS). Deux faisceaux d'ions argon de courant variable sont focalisés sur le centre de l'échantillon à polir à un angle variable. Ce dernier tourne et les deux faisceaux d'ions fonctionnent alternativement afin d'en polir une zone précise au centre. Les collisions des ions argon sur l'échantillon à polir vont entraîner le détachement d'atomes, jusqu'à l'apparition d'un trou. Au voisinage de ce trou, le silicium est une fine membrane à travers laquelle la transmission d'électrons est possible. L'échantillon troué est ainsi utilisable pour une observation au microscope électronique à transmission.

I.3.ii.b Microscope Electronique à Transmission

Une nouvelle fois avec le microscope électronique à transmission (MET) un faisceau d'électrons est utilisé afin de créer une image de la morphologie de l'échantillon. Ici cependant, ce ne sont pas les électrons rétrodiffusés ni les électrons secondaires qui sont observés, mais les électrons transmis. Le fonctionnement du MET est illustré en Figure 10 [10]:

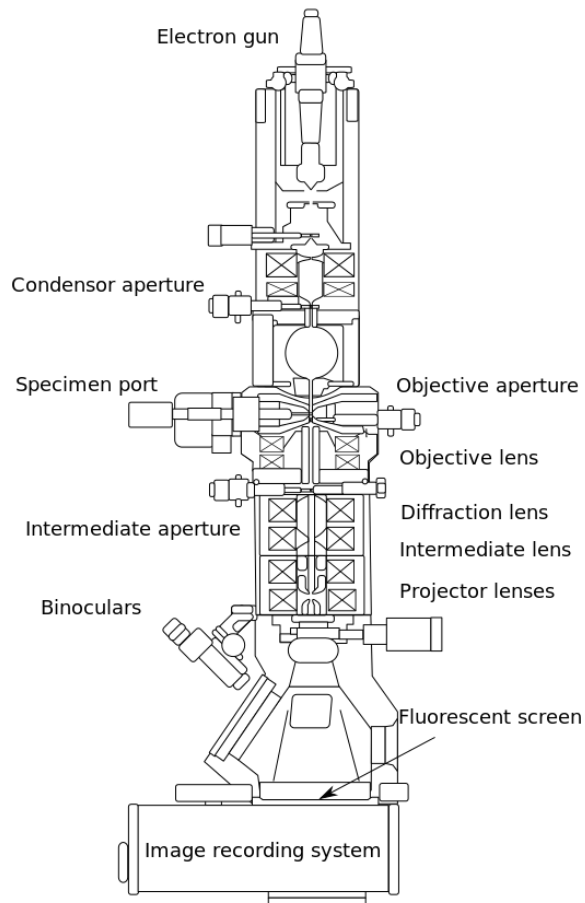


Figure 10 : Schéma du fonctionnement d'un microscope électronique à transmission [10].

Les électrons sont créés et accélérés par le canon, puis focalisés par un système de lentilles magnétiques sur l'échantillon à observer. Les électrons transmis sont ensuite projetés sur un écran fluorescent ou sont acquises par une caméra. Les zones de faible épaisseur et sans défaut transmettront mieux la lumière et seront donc plus brillantes, créant un contraste permettant d'observer la zone étudiée.

Cet outil de mesure a été utilisé dans le cadre de notre étude afin d'observer les défauts induits par l'implantation et le recuit thermique d'hydrogène. Le microscope utilisé est le modèle CM20 de la marque Phillips, appartenant au Centre de Microscopie Electronique de l'université d'Orléans. Un exemple d'observation TEM de l'interface de collage entre deux wafers peut être observé en Figure 11 [11].

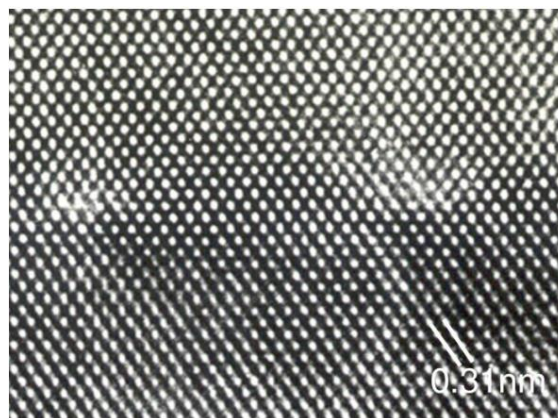


Figure 11 : Exemple d'observation MET de l'interface de collage entre deux wafers [11].

I.3.iii. Microscope à Force Atomique

La Microscopie à Force Atomique (communément appelée AFM) est un outil de mesure utilisant une pointe mobile à l'extrémité d'un micro-levier flexible permettant de réaliser une cartographie de certaines grandeurs physiques d'un matériau. Dans notre cas, l'AFM est utilisé comme un profilomètre : la pointe se déplace (soit de façon continue, en contact permanent avec l'échantillon – le mode contact –, soit en vibrant d'une fréquence propre – le mode *tapping* –) sur la surface de l'échantillon, et la rétroaction (la déviation du micro-levier dans le cas du mode contact, la variation de la fréquence de vibration dans le cas du mode *tapping*) permet de mesurer la topographie de l'échantillon mesuré. Cet outil est ainsi particulièrement utile pour la détermination de la rugosité induite par un procédé de détachement.

Dans notre cas, les observations par AFM n'ont été réalisées que dans le but d'observer la rugosité des couches détachées. Les observations ont été réalisées au laboratoire ICMN d'Orléans, sur des surfaces de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ et en mode *tapping*.

I.3.iv. Diffractométrie des Rayons X

La diffractométrie des rayons X (communément appelée DRX) est une méthode d'analyse de la matière cristalline. Elle permet d'observer la cristallinité et l'orientation cristalline des matériaux irradiés et peut ainsi être utilisée pour l'identification des matériaux mesurés. Comme son nom l'indique, cette méthode utilise un faisceau de rayons X focalisé sur les atomes de l'échantillon qui, en fonction de ses paramètres cristallographiques, va diffracter à un angle spécifique.

I.3.iv.a Production des rayons X

Les rayons X sont produits grâce à un tube à rayons X illustré en Figure 12 [12]. Sous vide, des électrons sont créés par chauffage d'un filament de tungstène, puis sont accélérés vers une anode par l'application d'une haute tension entre l'anode et le filament – servant donc ici de cathode –. Le bombardement de cette cathode va entraîner la production de rayons X de deux façons :

- D'une part, le freinage des électrons par leur collision avec l'anode métallique va entraîner ce qui s'appelle un rayonnement de freinage – Bremsstrahlung –, dont une partie sera dans le domaine des rayons X.
- D'autre part, l'énergie apportée par les électrons incidents sur les atomes de l'anode va en entraîner l'excitation. Lors de leur retour à l'état fondamental, ces atomes peuvent émettre des rayons X.

Ces rayons X sont ensuite bombardés sur l'échantillon pour en analyser la diffraction.

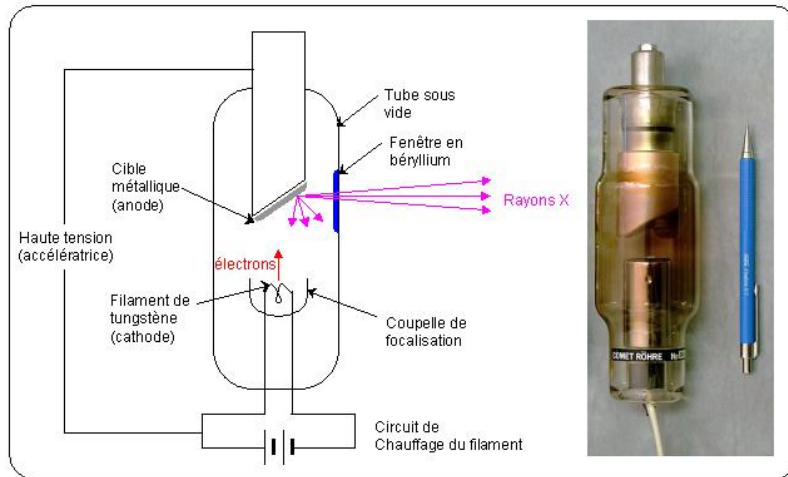


Figure 12 : Schéma et photographie d'un tube à rayons X [12] .

I.3.iv.b Diffraction des rayons X

Après leur production, les rayons X sont bombardés sur l'échantillon à analyser à un angle d'incidence $\frac{\pi}{2} - \theta$, et diffractent en fonction des propriétés du cristal comme illustré en Figure 13 [13].

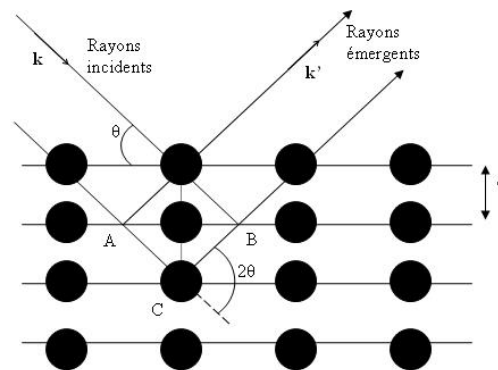


Figure 13 : réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d [13].

Les rayons émergents interfèrent entre eux. Pour quelques valeurs d'angles dépendant de la distance interréticulaire d , ces interférences sont constructives, et le détecteur peut ainsi les recueillir. C'est la loi de Bragg (1), avec θ la complémentaire de l'angle d'incidence, d la distance interréticulaire, λ la longueur d'onde des rayons X, et n un nombre entier.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Un matériau cristallin d'orientation spécifique aura ainsi un pic de diffraction à un angle spécifique, et il est ainsi possible de déterminer le(s) paramètre(s) de maille d'après la position du (des) pic(s) de diffraction. L'intensité et la largeur de ces pics permet aussi la détermination du taux de cristallinité de l'échantillon, particulièrement utile dans une recherche de cristallisation. Dans le cas d'un échantillon mince, l'énergie des rayons X peut être trop importante, entraînant la transmission d'une majorité de rayons X à travers la

couche. L'équipement de DRX utilisé dans ce travail est un modèle X'pert Pro de la marque PANalytical, dans le centre de recherche de l'IUT de Chartres.

Dans le cadre de cette étude, l'équipement de diffraction des rayons X a permis de vérifier la cristallinité des films détachés (et ainsi de vérifier que l'implantation d'hydrogène n'a pas entraîné l'amorphisation de la couche, ou que le traitement thermique post-implantation a permis de restaurer la cristallinité) ainsi que la cristallinité des couches déposées et recristallisées. Cependant, les couches détachées et déposées étant particulièrement fines, le mode en incidence rasante a été utilisé : les angles d'incidence étant très petits, le rayon ne traverse pas l'échantillon jusqu'aux couches inférieures. Cela permet ainsi d'obtenir des spectres de meilleure qualité sans pics parasites venant du substrat. Un exemple de diffractogramme d'une couche de silicium déposée par PECVD à 600 °C sur un substrat d'aluminium peut être observé en Figure 14.

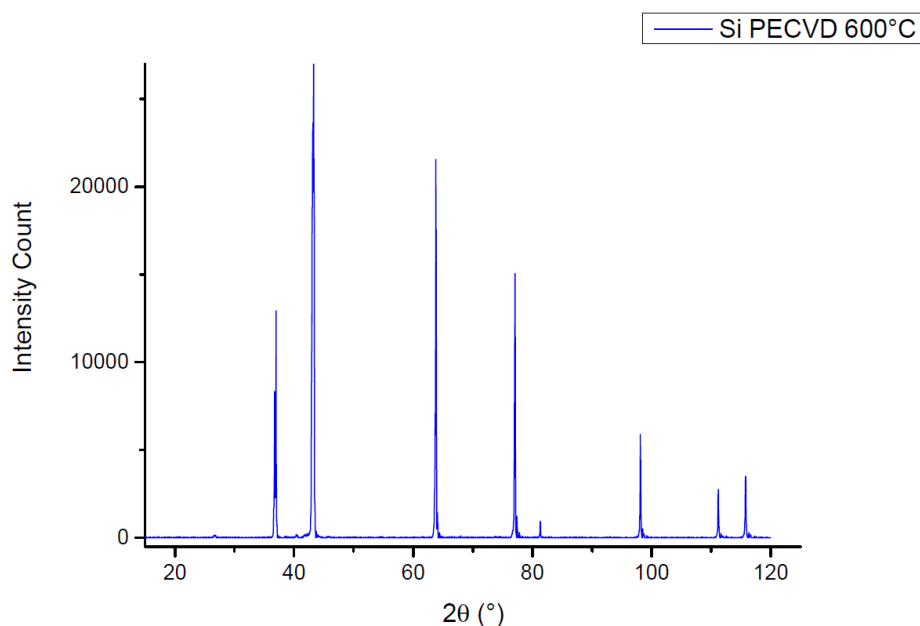


Figure 14 : Exemple de diffractogramme de rayons X d'une couche de silicium déposée par PECVD.

I.3.v. Récapitulatif des méthodes de caractérisations utilisées.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, quatre équipements de caractérisation ont été majoritairement utilisés : le MEB, pour les caractérisations de morphologie, le MET, pour des analyses structurales, l'AFM pour observer la rugosité des couches, et la DRX dans le but d'observer la structure cristalline des échantillons. Un récapitulatif de ces différentes méthodes peut être observé en Tableau 3.

Technique	Informations recueillies	Méthode de mesure	Destructive ou non ?
MEB	Morphologie des surfaces (cloques...)	Détection des électrons secondaires	Non (sauf si métallisation)
MET	Structure interne (défauts, <i>platelets</i> ...)	Détection des électrons transmis	Oui (par préparation)
AFM	Rugosité des couches détachées	Rétroaction du levier de mesure	Non
DRX	Cristallinité des couches détachées ou cristallisées	Détection des rayons X	Non

Tableau 3 : Récapitulatif des techniques de caractérisation utilisées

Les différents matériaux utilisés dans cette étude vont maintenant être présentés.

II. Echantillons, matériaux utilisés et protocoles de collage

Dans ce travail, divers matériaux ont été utilisés. Si la base de cette étude est bien entendu le silicium monocristallin, de nombreux matériaux ont été utilisés dans le but de permettre le détachement d'un germe de ce silicium monocristallin. Ils seront décrits ici.

II.1. Silicium cristallin

Le silicium cristallin est la base de ces travaux. Le but de cette étude étant d'utiliser l'implantation d'hydrogène combinée à une contrainte mécanique pour obtenir un germe de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur de silicium cristallin, les mécanismes de ces procédés, étudiés dans le chapitre 1, doivent être pris en compte afin de sélectionner le type de silicium le plus intéressant pour cette étude. De façon générale, l'échantillon de départ sera toujours du silicium monocristallin.

II.1.i. Choix de l'orientation du silicium

Dans le cadre de l'implantation basse énergie, la concentration en hydrogène est suffisante pour permettre aux défauts de croître de façon parallèle à la surface implantée quelle que soit l'orientation du silicium utilisé [14] [15]. Pour autant, deux détails peuvent être notés :

- Comme précisé dans la littérature [14] [15], les plans de moindre énergie pour la croissance des *platelets* dans le silicium sont généralement les plans {111}, quelle que soit l'orientation du silicium. A partir d'une concentration d'hydrogène suffisante, forcément atteinte dans le cas du procédé Smart-CutTM, les plans d'habitat des *platelets* dans le silicium (100) deviennent majoritairement les plans {100}, permettant ainsi des détachements parallèles à la surface. Cependant, dans le silicium (100), il restera toujours un certain nombre de *platelets* dans les plans {111}. Dans le cas du silicium (111), tous les *platelets* sont toujours dans les plans {111}. Afin d'utiliser les conditions optimales de détachement, il semble ainsi judicieux d'utiliser le silicium d'orientation (111), où les *platelets* sont tous parallèles à la surface.
- Dans le cas du détachement par contrainte, le silicium (100) entraîne des détachements de couches plus rugueuses et inhomogènes que le silicium (111). En

effet, comme illustré en Figure 15, la propagation de la fracture se fait le long des plans de moindre énergie. Dans le silicium, les plans $\{111\}$ sont toujours ceux de moindre énergie. Ainsi, une fracture mécanique dans le silicium (100) (b) entraînera une très forte rugosité due aux déviations effectuées par le front de fracture afin de rester dans des plans $\{111\}$. En comparaison, le détachement par contrainte induite d'un silicium (111) (a) est largement moins rugueux.

Pour toutes ces raisons, nous avons ainsi décidé de travailler avec du silicium d'orientation (111).

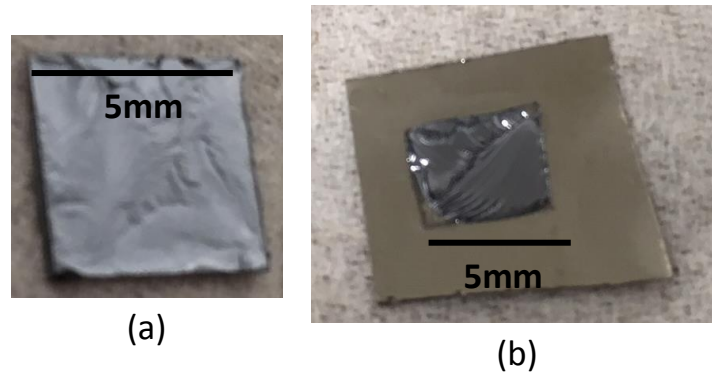


Figure 15 : Image de détachements par contrainte induite (a) de silicium (111) (b) de silicium (100)

II.1.ii. Czochralski ou Float Zone ?

Comme expliqué au chapitre précédent, le silicium monocristallin commercial peut être cristallisé en utilisant deux méthodes principales : la croissance Czochralski, et la croissance Float Zone. Dans ce travail, la majorité des essais ont été réalisés à l'aide de silicium monocristallin Float Zone, plus fragile et donc potentiellement plus intéressant pour l'étude de la fracture.

II.2. Choix du meilleur matériau raidisseur

Deux approches principales ont été étudiées au cours de ces travaux : tout d'abord, une approche visant à créer une version simple et bas coût du procédé Smart-CutTM, puis un procédé plus innovant combinant l'implantation d'hydrogène et la contrainte mécanique. Dans les deux cas de procédés, le choix d'un matériau raidisseur est nécessaire : dans le Smart-CutTM, il est utilisé pour forcer les microfissures à croître de façon parallèle à la surface. Dans le cadre de l'obtention d'un germe de silicium dans une optique à bas coût, nous avons décidé d'utiliser en tant que raidisseur des substrats métalliques, plus adaptés et moins chers que les wafers de silicium utilisés dans le procédé Smart-CutTM. Nos choix se sont portés sur deux matériaux : d'une part l'aluminium, pour son bas coût et ses bonnes propriétés conductrices, et ensuite l'acier inoxydable, pour ses propriétés mécaniques. Ces propriétés seront définies plus en détail dans le chapitre 3.

II.3. Matériaux utilisés pour le collage

Le procédé de collage moléculaire utilisé dans le procédé Smart-CutTM nécessite une salle

blanche, ainsi que des procédés de polissage et de nettoyage très spécifiques. Afin de simplifier le procédé et de diminuer les coûts, l'utilisation d'une autre méthode de collage est indispensable. Dans cette étude, plusieurs colles différentes ont été utilisées, listées dans le Tableau 4. Le type de structures réalisées lors du collage peut être observé en Figure 16.

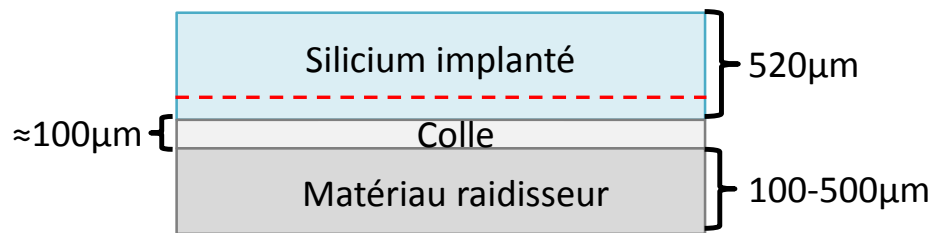


Figure 16 : Schéma représentant la structure réalisée lors du collage du silicium implanté sur le raidisseur.

L'étape de collage est relativement simple : il s'agit simplement de coller la surface implantée du silicium avec le substrat métallique à bas coût. Les différentes colles utilisées étant en majorité liquides, leur application est assez similaire : une fine couche de colle est appliquée sur la face implantée du silicium, puis collé sur le substrat métallique. L'assemblage est ensuite séché à différentes températures selon la nature de la colle. Certaines colles requièrent un mélange préalable de deux composants afin d'en activer le durcissement avant l'application.

Les nombreuses colles utilisées permettent ainsi un contrôle de la température du procédé : en fonction de si l'on souhaite chauffer les échantillons ou non, le choix de la colle pourra être différent.

Colle	Méthode de collage
Epoxy conducteur à deux composants à base d'argent : EPO-TEK H20F	Mélange des deux composants à masse égale, application puis recuit de 10 à 60 min. entre 100 et 150 °C
Pâte d'aluminium conductrice : DuPont™ Solamet® PV36A	Application puis recuit très rapide à 800 °C pendant quelques secondes
Bande adhésive en Aluminium	Détachement de la couche protectrice et application à température ambiante
Pâte d'argent conductrice : Inkron ICP-114	Application puis recuit à environ 100 °C
Colle liquide requérant une activation en température : Inkron IPD-350	Application puis recuit à 180 °C. La colle sèche en refroidissant.
Pâte d'argent conductrice : Toyobo DW-117H-41	Application puis recuit à 150 °C pendant 30 min.
Pâte d'argent conductrice : Toyobo DW-251H-1	Application puis recuit à 150 °C pendant 30 min.
Colle epoxy : Loctite Eccobond E 1172 A	Application directement entre 90 et 120 °C puis recuit entre 100 et 150 °C pendant 3 à 30 min.
Poudre de verre : Schott verre à souder 8474	Application sous forme de poudre puis chauffage à 520 °C pendant 30 min.
Colle bi-composant : Araldite Metal	Mélange des deux composants puis séchage à température ambiante pendant 4 heures.

Tableau 4 : Récapitulatif des différentes colles utilisées et de leur méthode d'utilisation

La plupart des colles de cette liste sont conductrices et se présentent sous un état liquide à température ambiante afin de respecter l'objectif de cette étude. Cependant, des essais ont aussi été réalisés à l'aide de colles plus spécifiques : la bande adhésive en aluminium est ainsi déjà pourvue d'un adhésif, les colles loctite eccobond E1172 et araldite métal ne sont pas conductrices, et la poudre de verre est une poudre solide non conductrice devant être chauffée à 520 °C pour fondre. Toutes ces colles autorisent la potentialité de nombreuses techniques de détachement différentes.

Dans la dernière partie de ce chapitre, les procédés mis en œuvre pour la fabrication de cellules solaires seront décrits.

III. Procédures de fabrications de cellules solaires

Deux types de cellules solaires ont été réalisés dans ce travail de thèse. Dans un premier temps, des cellules de structure classique à homojonction ont été réalisées à l'aide de substrats ultra-minces détachés, puis des cellules plus exploratoires, basées sur la technologie HIT, ont été mises en œuvre. Ces cellules et les résultats associés seront décrits dans le chapitre 4. Dans cette partie, nous décrirons les procédures de réalisation de ces cellules à partir des substrats obtenus.

III.1. Procédure de réalisation des cellules solaires à homojonctions

Différents équipements ont été utilisés pour la fabrication de ces cellules solaires : les dépôts métalliques ont été réalisés par une enceinte de pulvérisation cathodique magnétron, déjà décrite précédemment, tandis que la diffusion des dopants dans le silicium a été réalisée par spin-coating puis diffusion dans un four tubulaire. Pour finir, le dépôt de la couche de passivation et antireflet à la fin du procédé a été réalisé par une enceinte de PECVD. Un aspect spécifique lié à l'utilisation de nos substrats sera ici mis en évidence : les couches utilisées étant ultra-minces, elles ne peuvent pas être manipulées de la même façon que les substrats habituels.

III.1.i. Nettoyage

III.1.i.a Protocole de nettoyage

Deux méthodes de nettoyage ont été utilisées durant la réalisation de ces cellules solaires : avant la plupart des étapes, un nettoyage dit « classique » est réalisé : il s'agit de tremper des échantillons dans l'acide fluorhydrique HF à 5 %. Comme précédemment, ce nettoyage est utilisé afin de retirer la couche d'oxyde natif avant chaque étape de dépôt. Parfois, ce nettoyage est accompagné d'un bain à ultrasons.

Une seconde méthode de nettoyage a été utilisée en deux occasions durant la fabrication des cellules solaires : le nettoyage dit RCA (pour *Radio Corporation of America*, entreprise dans laquelle ce nettoyage a été inventé). Une version simplifiée et plus courte, en trois étapes, de ce RCA est ici utilisée :

- Nettoyage RCA-B : une solution composée d'un volume d'acide chlorhydrique HCl et d'un volume de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ dans 6 volumes d'eau est chauffée à environ 75 °C. Les échantillons y sont nettoyés pendant 10 minutes avant d'être rincés à l'eau désionisée.
- Nettoyage de l'oxyde : le silicium s'oxyde naturellement à l'air libre. Une couche de quelques angströms de SiO₂ est ainsi présente la plupart du temps à la surface d'un échantillon de silicium. Le SiO₂ étant isolant, il est nécessaire de retirer cette couche afin d'utiliser le silicium dans une cellule solaire. une solution BOE (pour *Buffered Oxide Etch*, gravure d'oxyde tamponnée) est utilisée. La solution est composée de 6 volumes de fluorure d'ammonium NH₄F à 40% pour un volume d'acide fluorhydrique HF à 49%. Le fluorure d'ammonium sert de tampon à la solution : il permet de contrôler la vitesse de gravure de l'oxyde. Les échantillons sont laissés pendant 1 minute dans la solution avant d'être rincés à l'eau désionisée.
- Nettoyage Piranha : La solution piranha est, comme son nom l'indique, particulièrement agressive et dangereuse. 10 volumes d'acide sulfurique H₂SO₄ et un volume de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ sont mélangés puis chauffés à 110°C. Les échantillons y sont laissés pendant 10 minutes avant d'être rincés à l'eau désionisée.

Ces trois solutions sont particulièrement dangereuses et sont donc utilisées avec précaution. Ce nettoyage a été effectué deux fois durant la réalisation de ces cellules : avant le début de la fabrication, pour être certains de la propreté des substrats utilisés, et après diffusion du verre de phosphore, afin de retirer ce dernier.

III.1.i.b Particularités des films minces

L'utilisation de films minces dans les procédés de fabrication de cellules solaires n'est pas habituelle. De fait, les méthodes de nettoyage, de dépôt ou de diffusion ne sont pas adaptées. Le nettoyage des cellules a en particulier mis en évidence certaines difficultés :

- Lorsque des paniers sont utilisés, ceux-ci ne sont pas adaptés : les films trop minces peuvent glisser à travers, et risquent par ailleurs de se faire écraser par le panier lors de sa descente dans les bacs de nettoyage. Des paniers spécifiques devraient être utilisés pour lutter contre ce problème.
- Les films minces flottent en surface des solutions de nettoyage. Il est ainsi nécessaire de les pousser dans les différentes solutions à l'aide de pinces. Cependant, l'utilisation de pinces en plastique est indispensable à la manipulation de ces échantillons, qui s'endommagent dans certaines solutions telles que la solution piranha.
- Comme beaucoup d'échantillons, les films minces peuvent attacher aux surfaces par capillarité après nettoyage. Ces situations sont à éviter particulièrement avec les substrats ultra-minces : il est très difficile de décoller de tels échantillons, et le risque de les endommager est grand.
- Le séchage des échantillons se fait généralement par air comprimé. Les échantillons ultra-minces, beaucoup plus légers, rendent cette méthode difficile. Chaque échantillon doit ainsi être séché un à un tout en étant retenu par une pince.

Ces difficultés illustrent la nécessité d'adapter les méthodes de nettoyage aux échantillons ultra-minces.

III.1.ii. Dépôt et diffusion du back surface field

III.1.ii.a Protocole

Le BSF ou *Back Surface Field* est une couche fortement dopée, très fine et passivante. Son utilisation est habituelle dans les structures solaires classiques afin d'éviter les recombinaisons de surface et d'améliorer le contact de l'électrode arrière. Ce BSF est ici réalisé par dépôt d'une couche de 1 μ m d'épaisseur d'aluminium par pulvérisation cathodique magnétron : les échantillons, après avoir été fixés au porte échantillon par de la bande adhésive comme illustré en Figure 17, sont insérés dans l'enceinte qui est ensuite mise sous vide. 500nm d'aluminium sont ensuite déposés à température ambiante.

La création du BSF requiert une phase de diffusion : la couche d'aluminium juste déposée doit être chauffée à très haute température afin de diffuser dans le silicium. Les échantillons sont ainsi recuits à 850°C pendant 45 minutes sous atmosphère d'azote dans un four tubulaire Carbolite avec un tube spécifique à la diffusion d'aluminium.

Après diffusion, les échantillons sont nettoyés dans une solution d'HF à 5% dans un bac à ultrasons.

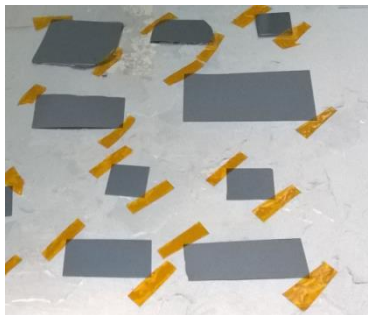


Figure 17 : Substrats minces attachés au porte-objet après dépôt d'une couche d'aluminium en face arrière par pulvérisation cathodique

III.1.ii.b Particularité des films minces

Dans le cadre du dépôt et de la diffusion du BSF, l'utilisation de films ultra-minces a nécessité quelques précautions :

- Il est impossible de coller les échantillons par-dessous à l'aide de bande adhésive : une trop grande surface de contact de la bande adhésive peut entraîner la fracture des échantillons lors de son retrait.
- La fixation via la bande adhésive dans les coins a ainsi été utilisée, mais pose quelques problèmes : les coins ne sont pas déposés, et peuvent aussi être brisés lors du retrait de la bande adhésive. Cela est aussi particulièrement long à fixer.

Bien entendu, la manipulation en elle-même des échantillons est toujours délicate quoi qu'il arrive.

III.1.iii.Dopage face avant

III.1.iii.a Protocole

Après la création du BSF, la face avant des substrats doit être dopée n par diffusion. Une solution dopante de phosphore P509 est utilisée : une fine couche de solution est déposée par spin-coating, comme illustré en Figure 18. Le spin-coating permet le dépôt d'une couche homogène sur toute la surface de l'échantillon. Après le dépôt de cette couche de solution, celle-ci est séchée dans une étuve sous air à 80°C pendant 5 minutes, puis à 210°C pendant 10 minutes.

De la même façon qu'avec le BSF, le phosphore doit maintenant être diffusé au sein du matériau. Pour se faire, un recuit à 850°C pendant 20 minutes sous azote est réalisé dans un four tubulaire Carbolite, avec un tube spécifique à la diffusion phosphore. Après recuit, les échantillons ont été soumis à plusieurs nettoyages RCA successifs afin de retirer le verre de phosphore. Il est possible de vérifier la propreté de la surface en vérifiant sa mouillabilité : si elle est hydrophobe – comme le silicium – le nettoyage est terminé.

La jonction est alors terminée, et seuls les dépôts métalliques restent à être réalisés.

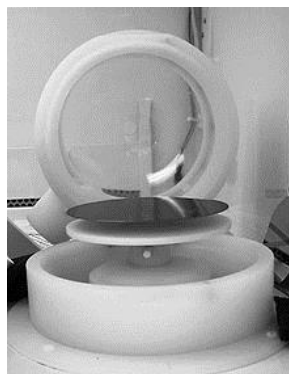


Figure 18 : exemple d'un dispositif de dépôt sur wafer 6 pouces par spin-coating

III.1.iii.b Particularité des films minces

Ici, l'utilisation de films ultra-minces n'a pas particulièrement affecté le procédé de dopage. Les échantillons étant maintenus en place sur le spinner via une valve aspirante, les échantillons ultra-minces peuvent y être utilisés. Seuls les échantillons de petites dimensions

ont dû être adaptés : ceux-ci ont été fixés à l'aide de bande adhésive sur un wafer test qui était utilisé sur le spinner.

Les nombreux nettoyages nécessaires après diffusion afin de retirer le verre de phosphore ont cependant été particulièrement difficiles, comme expliqué précédemment.

III.1.iv. Métallisation

III.1.iv.a Protocole

Pour terminer la réalisation de ces cellules solaires, les métallisations avant et arrière doivent être réalisées. Commenant par la face arrière, les échantillons sont alors placés dans l'enceinte de pulvérisation cathodique magnétron, face arrière visible, attachés par de la bande adhésive au porte-objet. Une couche de $1\mu\text{m}$ d'aluminium est déposée en face arrière, puis les échantillons sont retirés du porte-objet puis retournés et collés à nouveau au porte-objet, puis recouverts de masques afin de réaliser des contacts métalliques ne recouvrant pas la surface totale des cellules solaires réalisées. 50 nm de titane, 50 nm de palladium (utilisés pour améliorer l'adhésion des métaux) puis $1\mu\text{m}$ d'argent sont déposés sur les cellules sous forme de pattes métalliques. Une dernière étape est requise avant le découpage des cellules : le dépôt d'une couche antireflet.

III.1.iv.b Particularités des films minces

Dans le cas de la métallisation, l'équipement utilisé était identique à celui utilisé pour le BSF, les problèmes rencontrés sont donc identiques. La nécessité de réaliser des dépôts sur chaque face a cependant nécessité la fixation des échantillons sur chaque face, augmentant ainsi le risque de casse des échantillons, et surtout de leurs coins.

III.1.v. Dépôt de la couche antireflet

III.1.v.a Protocole

Une couche de nitrure de silicium est déposée par PECVD sur la face avant de l'échantillon. L'enceinte de PECVD est illustrée en Figure 19. Cette couche a deux principaux intérêts : d'une part, elle est antireflets et permet ainsi d'augmenter le taux de pénétration de la lumière au sein de la cellule. D'autre part, elle permet de combler les liaisons pendantes à la surface du silicium : c'est une couche de passivation permettant de réduire les recombinaisons de surface.

Les échantillons sont déposés sur un wafer porte-objet qui est inséré mécaniquement dans une enceinte sous vide. La couche de SiN de 75nm est déposée à 400°C , puis les échantillons sont recuits une dernière fois à 375°C dans un four tubulaire Carbolite pendant 30 minutes sous *forming gas*, un mélange de diazote N_2 et de dihydrogène H_2 permettant la diffusion de l'hydrogène dans la couche, et ainsi de meilleures propriétés passivantes. Les échantillons sont désormais prêts à être découpés en cellules puis à être caractérisés.

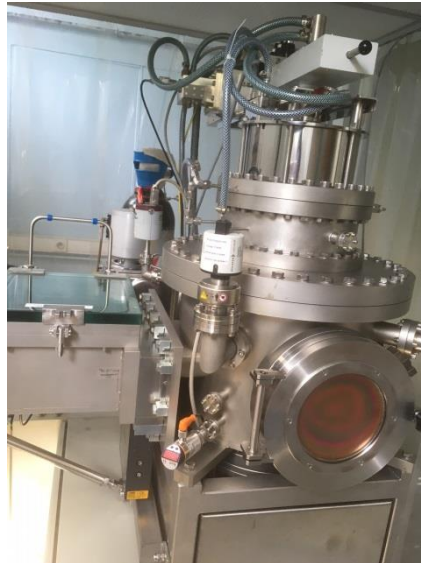


Figure 19 : Enceinte de PECVD utilisée pour le dépôt de nitrure de silicium

III.1.v.b Particularités des films minces

Le dépôt de la couche antireflet est ici particulièrement adapté aux films minces : les échantillons doivent être simplement déposés sur un wafer de silicium qui sera inséré dans l'enceinte. Aucune fixation n'est nécessaire, rendant cette méthode simple à mettre en œuvre, y compris pour des films minces.

III.1.vi. Découpage des cellules

III.1.vi.a Protocole

Avant la caractérisation, les cellules sont découpées. Cela permet de réaliser des cellules de formes contrôlées, ainsi que de supprimer les contacts métalliques ayant pu se former sur les bords des cellules. Les cellules solaires réalisées sont alors caractérisées sous simulateur solaire et par réponse spectrale.

Un exemple de cellules réalisées par ce procédé est illustré en Figure 20.

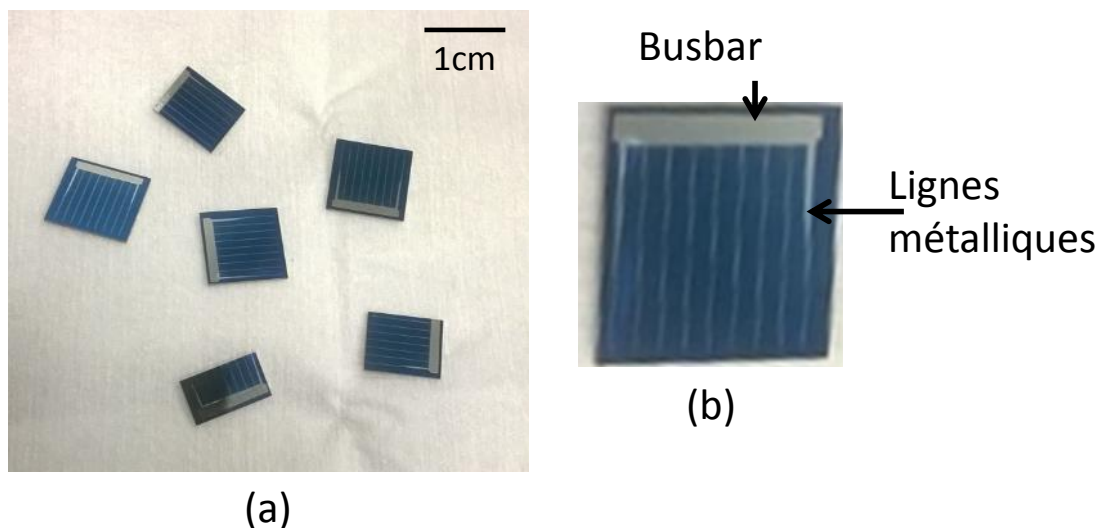


Figure 20 : (a) Exemples de cellules solaires à homojonctions réalisées (b) gros plan sur l'une d'elle.

III.1.vi.b Particularités des films minces

Les différentes couches déposées à la surface des films minces rendent les cellules finales nettement plus épaisses et robustes que les substrats initiaux. Ainsi, l'étape de découpage ne nécessite plus de soin spécifique à l'utilisation de films ultra-minces.

III.2. Procédure de réalisation des cellules solaires à hétérojonctions

III.2.i. Nettoyage des substrats

A température ambiante et à l'air libre, le silicium s'oxyde naturellement [16]. L'oxyde de silicium SiO_2 étant un isolant, il est nécessaire avant toute étape de dépôt de nettoyer le substrat de silicium. L'acide fluorhydrique HF est utilisé : il va dissoudre la couche d'oxyde natif sans endommager la couche de silicium. Avant la procédure de dépôt, les échantillons sont ainsi trempés dans un bain d'acide fluorhydrique à 5% pendant 30 secondes avant d'être rincés à l'eau puis séchés à l'air. Les échantillons ainsi nettoyés doivent être utilisés immédiatement après l'attaque de l'oxyde afin d'éviter la croissance d'une nouvelle couche.

III.2.ii. Dépôt PECVD

Après nettoyage de la couche d'oxyde natif, la surface du silicium cristallin est prête pour le dépôt des couches de silicium amorphe. Les couches de SiC et de silicium amorphe hydrogéné sont déposés par PECVD : un courant radiofréquence (13,56 MHz) est appliqué entre deux électrodes entre lesquelles se situent les gaz précurseurs, entraînant leur ionisation et ainsi la création d'un plasma. En fonction des précurseurs introduits, une couche de nature différente sera ainsi déposée sur le substrat.

III.2.ii.a Dépôt de SiC

La méthode de dépôt de ce silicium amorphe pouvant mener à l'épitaxie d'une couche cristalline [17], une couche de SiC extrêmement fine d'1nm d'épaisseur est déposée sur le substrat afin d'empêcher cette épitaxie. Deux gaz précurseurs sont introduits dans l'enceinte : du silane SiH_4 et du méthane CH_4 . Le dépôt d'un seul nanomètre de SiC est extrêmement rapide : à environ $0,5\text{\AA}/\text{s}$, 20 secondes suffisent pour le dépôt d'un nanomètre de SiC.

III.2.ii.b Dépôt de silicium amorphe hydrogéné

Les dépôts de silicium amorphe hydrogéné sont ensuite réalisés sur la couche de carbure de silicium, dans la même enceinte de PECVD. Trois différentes procédures sont utilisées, dépendamment du silicium que l'on souhaite déposer.

- **Silicium amorphe hydrogéné intrinsèque**

Le silicium hydrogéné intrinsèque n'utilise pas de précurseur de dopage, et est ainsi déposé par l'insertion dans l'enceinte de deux gaz : le silane SiH_4 et de dihydrogène H_2 . Avec une vitesse de dépôt de $1,5\text{\AA}/\text{s}$, un temps de 66.7 secondes est nécessaire pour le dépôt d'une couche de 10nm de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque.

- **Silicium amorphe hydrogéné dopé p^+**

Le silicium hydrogéné dopé p^+ nécessite l'utilisation d'un précurseur supplémentaire pour l'inclusion de bore dans le silicium. Les précurseurs utilisés pour ce dépôt sont ainsi trois gaz : le silane et le dihydrogène, comme pour le silicium intrinsèque, ainsi que le diborane B_2H_6 , permettant le dépôt d'une couche de silicium dopé p^+ . Avec une vitesse de dépôt d'environ 1 Å/s, un temps de 100 secondes est nécessaire pour le dépôt d'une couche de 10nm de silicium amorphe hydrogéné dopé p^+ .

- **Silicium amorphe hydrogéné dopé n^+**

Le silicium hydrogéné dopé n^+ nécessite quant à lui l'utilisation d'un précurseur permettant l'inclusion de phosphore dans le silicium. Ici, seul de la phosphine PH_3 dans du silane sont utilisés comme gaz précurseurs, à faible pression. Le dépôt est ainsi un peu plus lent, avec une vitesse de dépôt de 0,5Å/s, soit un temps nécessaire de 300 secondes pour le dépôt de 15 nm de silicium amorphe hydrogéné dopé n^+ .

Après dépôt des couches en face arrière puis en face avant de SiC, de silicium amorphe intrinsèque puis de silicium amorphe dopé, les cellules solaires ne nécessitent plus qu'une métallisation en face arrière ainsi que le dépôt de contacts en face avant afin d'être utilisables.

III.2.iii. Métallisation

Les couches d'aluminium et d'ITO sont déposées dans la même enceinte de pulvérisation cathodique magnétron. La couche d'aluminium est déposée en face arrière, suivie par le dépôt de la couche d'ITO à l'aide d'un masque permettant de créer des plots.

Conclusion de chapitre

Dans ce chapitre, les différentes méthodes expérimentales utilisées ont été détaillées. Tout d'abord, deux techniques indispensables à l'objectif de notre étude ont été présentées : l'implantation d'hydrogène, permettant la création d'une sursaturation en hydrogène à une épaisseur donnée afin d'entraîner le détachement d'une couche à cette épaisseur, et le dépôt d'aluminium et de silicium, respectivement pour la production d'une couche raidisseur et pour les essais de cristallisation sur les germes de silicium obtenus.

Par la suite, différentes techniques de caractérisation ont été présentées : la morphologie et la structure des échantillons sera étudiée par microscopies électroniques en transmission et à balayage (MET et MEB) ainsi que par microscopie à force atomique (AFM). La caractérisation cristalline des échantillons sera quant à elle réalisée par diffraction des rayons X (DRX).

Dans une troisième partie, les différents matériaux utilisés lors de cette étude ont été présentés : le silicium utilisé sera ainsi majoritairement d'orientation (111), de type p, cristallisé par la méthode Float Zone, et les métaux utilisés en tant que couche raidisseur seront l'aluminium et l'acier inoxydable. Les colles utilisées ont, elles aussi, été décrites brièvement.

Ces équipements et échantillons ont été utilisés pour la production des échantillons et des méthodes qui seront décrits dans le chapitre suivant.

Pour finir, les méthodes de production des cellules solaires réalisées dans le cadre de ce travail ont été décrites. Dans un premier temps, des cellules solaires à homojonction ont été fabriquées par diffusion puis dépôt de couches métalliques, puis des cellules à hétérojonction, basées sur la cellule record HIT™, ont été fabriquées par dépôt de couches de silicium amorphe puis métallisation. Ces cellules seront étudiées dans le chapitre 4.

Bibliographie :

- [1] T. Bartsch, *Ion sources and highly charged ions*.
- [2] CSNSM, «Les sources d'ions,» [En ligne]. Available: <http://www.csnsm.in2p3.fr/Les-sources-d-ions#sourcebernas>.
- [3] D. Chivers, «Freeman ion source: An overview,» *Review of Scientific Instruments* 63, pp. 2501-2506, 1992.
- [4] J. Teiller, «La technique PVD, dépôt physique en phase vapeur, détails techniques et explications,» 2015. [En ligne]. Available: <http://blog.partiprof.fr/pvd-deposition-physique-details-techniques/>.
- [5] SINTEF, «Lyshøsting og alternative solcelleteknologier,» [En ligne]. Available: <http://www.sintef.no/lyshosting-og-alternative-solcelleteknologier/>.
- [6] University of Michigan, «Plasma enhanced chemical vapor deposition,» [En ligne]. Available: http://Inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Plasma_enhanced_chemical_vapor_deposition.
- [7] B. Ford, S. Bradbury et D. Joy, «Scanning electron microscope (CEM),» Encyclopaedia Britannica, 17 Mai 2016. [En ligne]. Available: <https://global.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>. [Accès le 20 Octobre 2016].
- [8] University of Texas at Austin, «Micromachined Silicon Diffractive Optics,» [En ligne]. Available: http://www.as.utexas.edu/astronomy/research/people/jaffe/micro_si_diff.html. [Accès le 31 Octobre 2016].
- [9] Thomson Scientific Instruments, «SEM Products : TEM specimen holders,» [En ligne]. Available: http://www.tsi.com.au/product/tem_specimen_holder.html.
- [10] Wikipedia, «Transmission electron microscopy,» [En ligne]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy.
- [11] M. Reiche et T. Wilhelm, «Semiconductor Wafer Bonding,» [En ligne]. Available: http://www-old.mpi-halle.mpg.de/departement2/index.php?id=579&type=98&no_cache=1. [Accès le 1 Novembre 2016].
- [12] C. Simand, «La radiographie II. Qu'est-ce qu'un rayon X ? Comment en produire ? Quel mécanisme permet d'obtenir une radiographie ?,» 2007. [En ligne]. Available: <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/imagerie-medicale-radiographie-principe.xml#N1006E>.
- [13] C. Simand, «Diffraction des rayons X, techniques et études des structures cristallines,» [En ligne]. Available: <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml#N10046>.
- [14] T. Höchbauer, A. Misra, R. Verda, M. Nastasi, J. Mayer, Y. Zheng et S. Lau, «Hydrogen-implantation induced silicon surface layer exfoliation,» *Philosophical Magazine Part B* 80, 11, pp. 1921-1931, 2000.
- [15] M. Nastasi, T. Höchbauer, J. Lee, A. Misra, J. Hirth, M. Ridgway et T. Laffort, «Nucleation and growth of platelets in hydrogen-ion-implanted silicon,» *Applied Physics Letters* 86, 2005.

- [16] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami et M. Ohwada, «Growth of native oxide on a silicon surface,» *Journal of applied physics* 68, 1272, 1990.
- [17] R. Cariou, M. Labrune et P. Roca i Cabarrocas, «Thin crystalline silicon solar cells based on epitaxial films grown at 165°C by RF PECVD,» *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, 8, pp. 2260 - 2263, 2011.

Chapitre 3 : Réalisation et caractérisation des germes minces de silicium

Table des matières :

INTRODUCTION DE CHAPITRE.....	89
I. Procédé 1	91
I.1. Description du procédé.....	91
I.1.i. Choix de la colle.....	91
I.1.ii. Choix des substrats	91
I.1.iii. Tableau récapitulatif des matériaux utilisés.....	91
I.1.iv. Réalisation du procédé	92
I.2. Résultats.....	94
I.2.i. Résultats obtenus sur l'échantillon recuit sans raidisseur : cas référent.....	94
I.2.ii. Collage utilisant la colle à base d'argent (EPO-TEK H20F)	96
I.2.iii. Résultats obtenus en utilisant la pâte d'aluminium (SOLAMET PV36A)	97
I.2.iv. Résultats obtenus en utilisant une bande adhésive d'aluminium	99
I.2.v. Résultat obtenus en utilisant une couche d'aluminium déposée par pulvérisation cathodique magnétron	100
I.3. Analyses et discussions	101
I.3.i. Analyse synthétique sur le cloquage.....	101
I.3.ii. Propriétés des raidisseurs	105
I.4. Récapitulatif du procédé 1.....	108
I.5. Application possible du procédé 1	109
II. Procédé 2	110
II.1. Description du procédé	110
II.1.i. Choix de la colle.....	110
II.1.ii. Choix du substrat.....	110
II.1.iii. Réalisation du procédé	111
II.2. Résultats	112
II.3. Analyses et discussions	113
II.3.i. Contrainte appliquée sur le silicium.....	113
II.3.ii. Qualité du collage.....	114
II.4. Récapitulatif du procédé 2	114
III. Procédé 3	115
III.1. Description du procédé	115
III.1.i. Réalisation du procédé	115
III.2. Résultats	116
III.2.i. Silicium non implanté	116
III.2.ii. Silicium implanté	116
III.3. Discussions.....	118
III.3.i. Fracture mécanique.....	118
III.3.ii. Guidage de la fracture par implantation d'hydrogène	119
III.4. Récapitulatif du procédé 3	121
IV. Procédé 4	122
IV.1. Description du procédé	122
IV.1.i. Réalisation du procédé	122
IV.2. Résultats	123
IV.2.i. Echantillons recuits à 450°C – 20 minutes.....	123
IV.2.ii. Echantillons recuits à 450°C – 15 minutes.....	124

IV.3.	Analyses et discussions	125
IV.3.i.	Observation TEM des défauts induits	126
IV.4.	Récapitulatif du procédé 4	128
V.	Récapitulatif des résultats obtenus	129
VI.	Utilisation des germes ultra-minces détachées par le procédé 4 pour la cristallisation.....	130
VI.1.	Dépôt de la couche de silicium amorphe.....	130
VI.2.	Mesures de cristallinité	130
CONCLUSION DE CHAPITRE.....		132
BIBLIOGRAPHIE		133

Introduction de chapitre

Dans le premier chapitre de cette thèse, après avoir présenté le contexte actuel de l'énergie photovoltaïque, nous avons réalisé une étude synthétique des différentes méthodes utilisées pour le détachement de couches minces, notamment de silicium. Chacune de ces méthodes possède ses avantages et ses inconvénients. Deux d'entre elles seront adaptées dans ce travail : le transfert par implantation ionique, dit *ion-cut*, et le détachement par contrainte mécanique induite. L'approche ici est d'utiliser la méthode *ion-cut* seule dans une procédure bas coût, ou combinée au détachement par contrainte mécanique. La combinaison de ces deux méthodes offre la possibilité de bénéficier de leurs différents points forts, tout en minimisant leurs points faibles. L'objectif de cette étude est clairement de détacher, à l'aide d'une implantation d'hydrogène, un germe de silicium monocristallin. Un tel germe pourra être utilisé directement dans un procédé de fabrication de cellule solaire.

Le présent chapitre est le cœur de ce travail de thèse. Les résultats présentés sont issus d'un travail pionnier menant à l'étude de diverses pistes dont certaines seulement seront présentées ici. Ce chapitre ne présente ainsi pas nécessairement l'importance du travail d'investigation réalisé.

Dans un premier temps, les protocoles expérimentaux et leurs résultats seront détaillés. Ceux-ci seront séparés en quatre procédés illustrés en Figure 1.

Tout d'abord, un protocole de réalisation d'une méthode alternative bas coût du procédé Smart-CutTM sera étudié. Cette méthode utilisera divers colles et/ou matériaux raidisseurs dont l'influence sera étudiée. Ce procédé sera nommé **Procédé 1**.

Dans un deuxième temps, des essais de guidage de la fracture thermomécanique en combinant les défauts étendus induits par l'implantation ionique et l'effet contraignant induit par un verre fondu et de l'acier inoxydable seront réalisés. Les deux procédés utilisant ce verre à souder et l'acier seront labellisés **procédés 2 et 3** respectivement.

Pour terminer, un dernier procédé, optimisé en fonction des résultats précédents et réalisé à l'aide d'une colle polymère (araldite...) et d'un substrat d'acier sera étudié. Ce sera le **Procédé 4**.

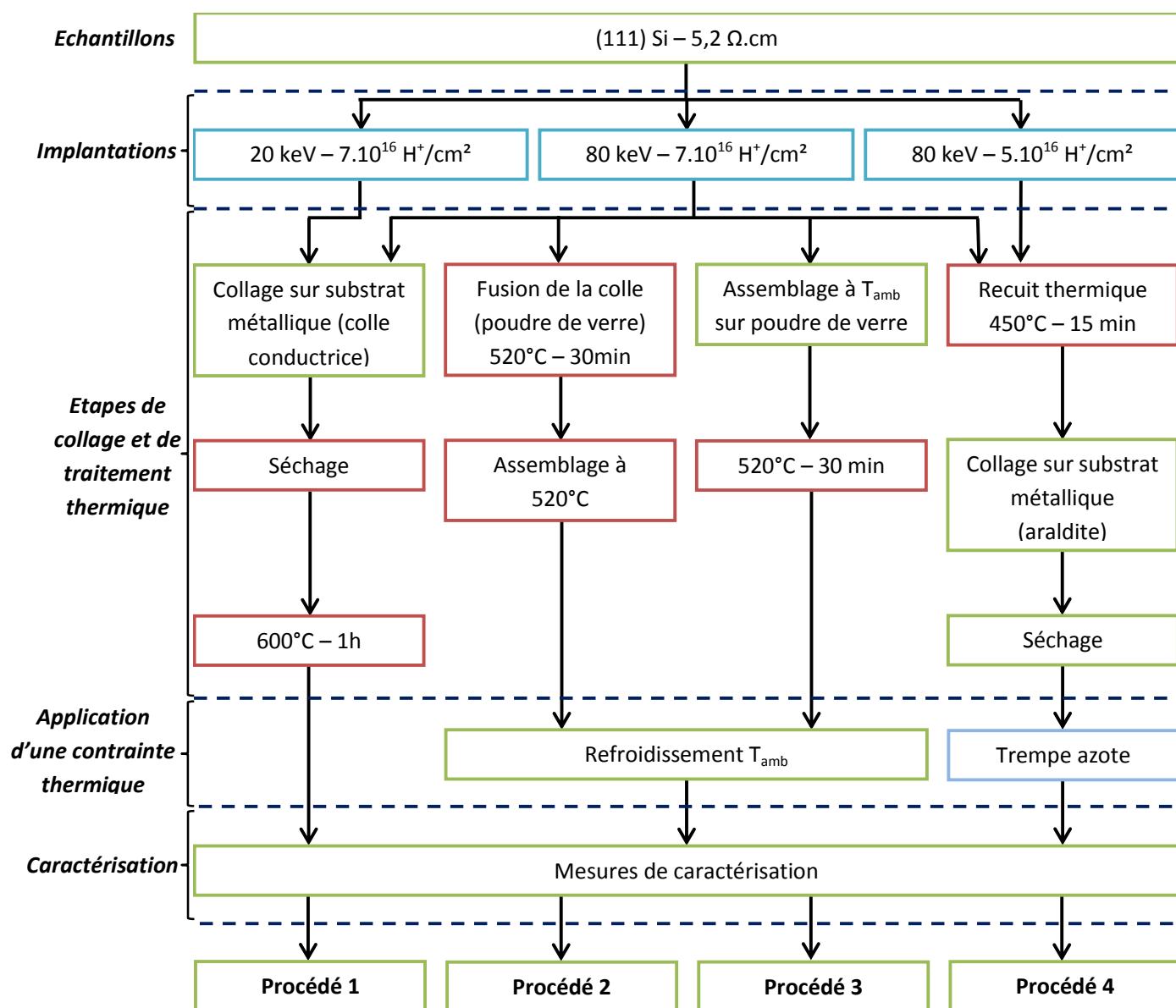


Figure 1 : Organigramme des différents procédés réalisés ; les étapes encadrées en rouge ont été faites en température (entre 450 et 600°C), en bleu à basse température, et en vert à température ambiante. Les étapes encadrées en cyan correspondent aux étapes d'implantation.

I. Procédé 1

Le but initial de cette étude était l'obtention d'un germe de silicium par un procédé dérivé du Smart-Cut™ et adapté à un objectif de simplicité et de réduction des coûts. Les premiers essais visaient ainsi à l'obtention de ce germe sur un substrat métallique à bas coût et à l'aide d'une colle conductrice : ce type de germe pourrait par la suite être utilisé directement dans un procédé de fabrication de cellules solaires : le substrat métallique pouvant être directement utilisé comme contact arrière. Dans la littérature, le transfert d'une couche mince de silicium par le procédé Smart-Cut™ est généralement obtenu en collant – par collage moléculaire – un wafer de silicium de forte épaisseur au silicium implanté ou d'autres matériaux cristallins tels que le saphir, le germanium, ou le quartz [1] [2] [3] [4]. Dans le cas de l'utilisation d'une couche métallique comme raidisseur, la différence de coefficient de dilatation thermique (CDT) entre le silicium et le métal pourrait entraîner un décollement lors du recuit thermique [5].

I.1. Description du procédé

I.1.i. Choix de la colle

Pour les raisons évoquées plus haut, les différents types de colles utilisées ici doivent satisfaire deux contraintes principales :

- D'une part, afin d'utiliser directement les germes détachés dans un procédé de fabrication de cellule solaire, avec le substrat métallique en tant qu'électrode arrière, la colle reliant la couche active et l'électrode doit être conductrice.
- D'autre part, les colles doivent supporter de hautes températures. En effet, lors du transfert, mais aussi lors du procédé de fabrication des cellules, de hautes températures (supérieures à 600°C) sont appliquées. La colle utilisée doit ainsi être sélectionnée pour résister à ces températures.

Nous avons ainsi opté pour deux colles : une colle conductrice à base d'argent (EPO-TEK H20F), de résistivité $< 1.10^{-4} \Omega.cm$ et de conductivité thermique 4,1W/mK, et une pâte d'aluminium (Solamet PV36A) de résistivité $< 1.10^{-4} \Omega.cm$.

I.1.ii. Choix des substrats

Les substrats métalliques ont été sélectionnés surtout en fonction de leur coût (toujours dans une optique de procédé bas coût). Ainsi, les substrats utilisés sont des échantillons d'aluminium bas coût.

Par ailleurs, un raidisseur combinant colle et substrat a été utilisé : une bande adhésive d'aluminium d'environ 100µm d'épaisseur. Pour finir, une couche de 1,5µm d'aluminium déposée par pulvérisation cathodique magnétron sera aussi testée.

I.1.iii. Tableau récapitulatif des matériaux utilisés

Les matériaux utilisés sont récapitulés dans le Tableau 1.

Matériau	Epaisseur
Substrat d'aluminium ¹	450µm
Colle à base d'argent ²	≈150µm
Pâte d'aluminium ³	≈150µm – 1mm
Bande adhésive Al ⁴	100µm
Couche Al magnétron ⁵	1,5µm

Tableau 1 : Récapitulatif des différents matériaux utilisés dans le procédé 1

Le substrat d'aluminium 1 sera collée sur le silicium à l'aide des colles à base d'argent 2 ou d'aluminium 3. Le substrat 4 contient son propre adhésif, et la couche 5 est déposée par pulvérisation cathodique magnétron.

I.1.iv. Réalisation du procédé

Le protocole simplifié est résumé sur la Figure 2, et se déroule comme suit :

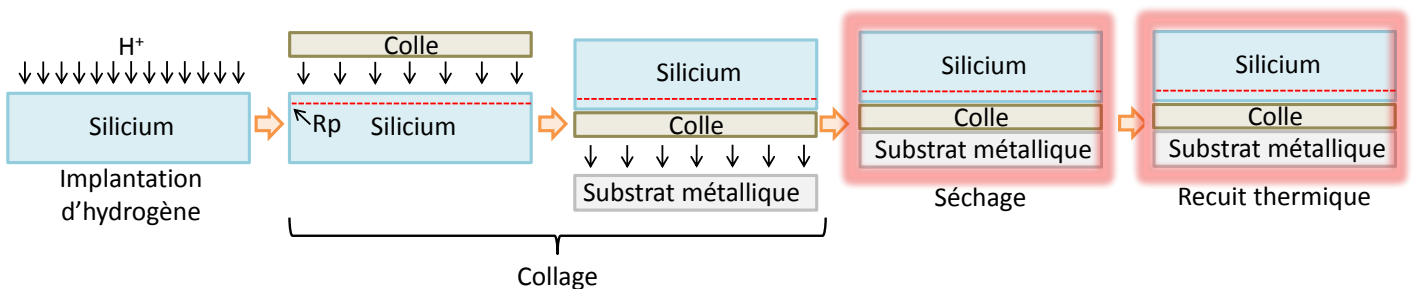


Figure 2 : Schéma représentant le protocole expérimental du Procédé 1.

I.1.iv.a Implantation des échantillons :

Le silicium monocristallin est implanté au laboratoire du CSNSM à Orsay, France, comme décrit dans le chapitre précédent. Dans le but d'obtenir un germe pour la croissance du silicium, une énergie d'implantation de 20keV a d'abord été utilisée. Comme illustré dans les simulations SRIM observées en Figure 3, une telle implantation mène à une zone de sursaturation d'hydrogène et de défauts à environ 240nm de la surface, avec une concentration supérieure à $6.10^{21}H^+/cm^3$ pour la fluence utilisée de $7.10^{16}H^+/cm^2$. Dans le Smart-Cut™, une telle combinaison (dont la concentration est supérieure au seuil requis pour le transfert, $\approx 2,5.10^{21} H^+/cm^3$) est largement suffisante pour générer le transfert de la couche [1] [4] [2]. Cependant, la possibilité de travailler avec un germe potentiel plus épais nous a amené à utiliser également une autre énergie d'implantation : 80keV. Comme illustré en Figure 3, en passant d'une énergie d'implantation de 20 à 80keV avec la même fluence de $7.10^{16}H^+/cm^2$ la profondeur d'implantation passe à 710nm et la concentration à $4,5.10^{21}H^+/cm^3$, une concentration qui reste également supérieure au seuil de concentration requise pour le transfert de couches dans le Smart-Cut™. Par la suite, cette énergie de 80keV sera utilisée dans la plupart des cas, sauf indication contraire.

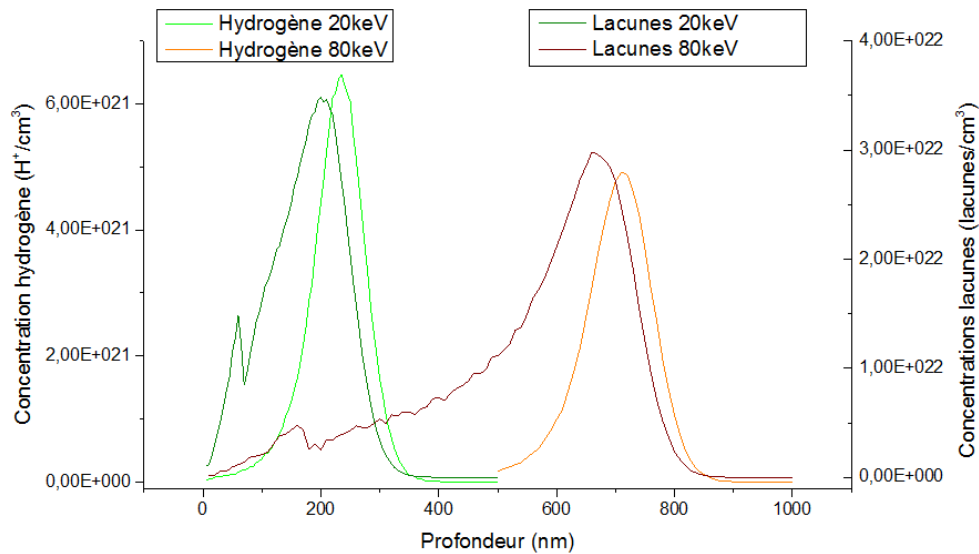


Figure 3 : Simulations SRIM d'implantations à 20 et 80 keV pour une fluence de $7.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$

I.1.iv.b Etape de collage :

La face implantée de la couche de silicium est ensuite collée au substrat métallique à l'aide d'une colle. Le procédé exact diffère en fonction de la colle utilisée :

- Colle à base d'argent (EPO-TEK H20F) : cette colle est faite de deux composants distincts devant être mélangés avant application. Les deux composants sont donc pesés afin de réaliser un mélange à masses égales, puis consciencieusement mélangés. Le mélange est ensuite appliqué sur la surface implantée du silicium à l'aide d'un pinceau, puis assemblé sur le substrat métallique et légèrement pressé pour homogénéiser l'épaisseur de colle, aux alentours de $150\mu\text{m}$. L'assemblage est ensuite recuit entre 100 et 150°C respectivement pendant 60 et 10 minutes.
- Pâte d'aluminium (DuPont Solamet PV36A) : la colle est mélangée puis appliquée au pinceau en une fine couche sur la face implantée du silicium. L'échantillon est ensuite assemblé au substrat d'aluminium, puis pressé légèrement pour homogénéifier l'épaisseur de la pâte, aux alentours de $250\mu\text{m}$. L'assemblage est ensuite recuit 10 secondes à 800°C .
- Dans le cas de l'utilisation de la bande adhésive, l'étape de collage est remplacée par l'application de cette bande adhésive sur la surface implantée : la couche protectrice de cette bande adhésive est retirée, puis la bande est collée à la face implantée du silicium. La bande adhésive est ensuite lissée manuellement à la spatule afin d'optimiser le contact entre les deux surfaces.
- Dans le dernier cas étudié, l'étape de collage a été supprimée. Ici, le raidisseur a consisté en un dépôt d'aluminium d'environ $1,5\mu\text{m}$ d'épaisseur. Il faut aussi noter que cet essai a été réalisé sur un échantillon implanté à 20 keV. Les résultats obtenus ne seront donc pas directement comparables aux autres.

I.1.iv.c Traitement thermique

La croissance des *platelets* au sein du matériau afin d'en entraîner la fracture nécessite un recuit thermique. Le recuit thermique nécessaire dépend de l'énergie d'implantation et de la fluence [4], mais de façon générale, les recuits classiques dans le domaine du Smart-Cut™ se font entre 400 et 600°C [1]. Ainsi, le recuit thermique sélectionné pour cette étape est de 600°C pendant 1h, largement suffisant pour entraîner la croissance des défauts et la fracture.

I.2. Résultats

I.2.i. Résultats obtenus sur l'échantillon recuit sans raidisseur : cas référent

Cette étude sans aucun raidisseur a été réalisée afin de servir de référent aux différents cas utilisant des raidisseurs de natures et d'épaisseurs variables. L'effet raidisseur étant négligeable dans ce cas, il sera alors très important de définir les différents effets raidisseurs en comparaison. La Figure 4 présente une observation de la surface d'échantillons de silicium implantés et recuits sans l'ajout d'aucun raidisseur. La figure 4 (a) présente une observation au microscope optique d'un échantillon implanté à 80 keV, alors que la figure 4 (b) présente une observation MEB d'un échantillon implanté à 20 keV.

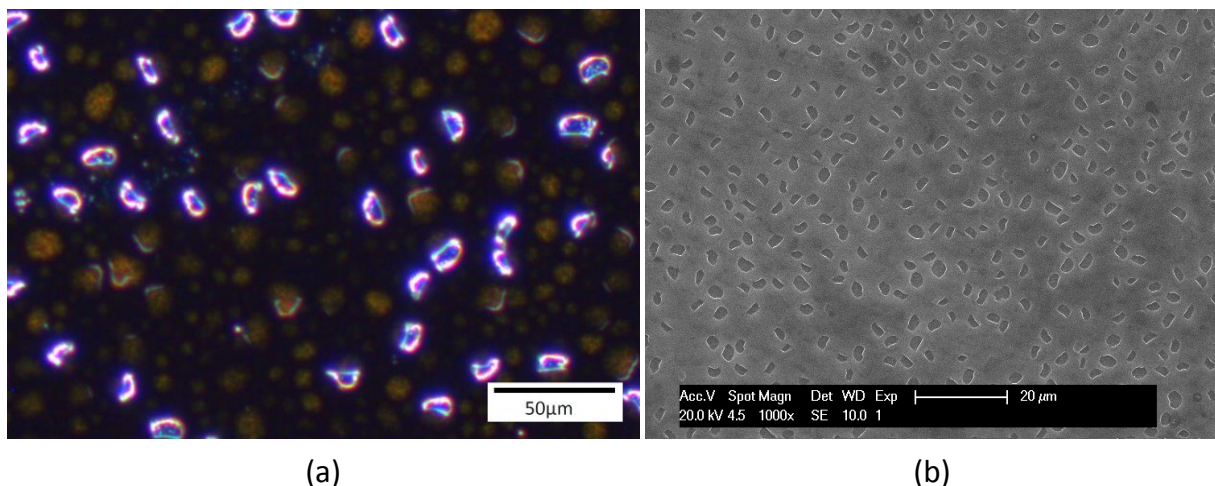


Figure 4 : Résultats obtenus sur des échantillons implantés et recuits sans ajout de raidisseur (a) au microscope optique après implantation à 80keV (b) au MEB après implantation à 20keV, les deux avec une fluence de $7.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$.

On retrouve des résultats typiquement obtenus dans la littérature pour des études similaires [6].

Ces résultats amènent aux observations suivantes :

- La surface totale des échantillons est recouverte de cloques, visibles en orange sur la Figure 4 (a). Le mécanisme de formation de ces cloques est illustré en Figure 5 [7]: lorsqu'un échantillon implanté est recuit, les *platelets* croissent par murissement d'Ostwald, comme défini dans le premier chapitre. Par la suite, les microfissures obtenues vont essentiellement croître par coalescence [8]. Cela mène à la formation de microfissures. Dans le procédé Smart-Cut™, le raidisseur collé sur la surface implantée empêche la déformation verticale locale de ces microfissures. En son absence, ou quand il est insuffisant, lorsque les microfissures atteignent une pression seuil, celles-ci vont localement entraîner la fracture des cavités pressurisées : c'est la

formation des cloques. Dans certaines conditions, cette cloque peut rompre et entraîner une exfoliation locale et dont la taille dépend de l'énergie d'implantation : le détachement de ces cloques est illustré en Figure 6 [9]. Dans ce travail, ces détachements seront nommés cloques détachées ou *blisters*.

- Ce détachement de cloques évoqué est aussi clairement visible sur la Figure 4. Les formes géométriques disposées de façon assez homogène sur toute la surface des échantillons ressemblent particulièrement aux trous observés en Figure 6. Ce sont effectivement des exfoliations locales de quelques micromètres de diamètres.
- On peut noter une présence de 2 types de cloques : des cloques détachées (*blisters*) et non détachées.
- Une évolution claire est visible lors du passage de 20 à 80 keV : à plus faible énergie, le diamètre des cloques est clairement plus petit. Cette relation a déjà été observée par Terreault [8] en compilant différentes valeurs de diamètres de cloques observées dans la littérature, comme visible sur la Figure 7.

Généralement, les conditions d'implantation générant des cloques sous recuit thermique en l'absence de raidisseur aboutiront au transfert si un raidisseur approprié est appliqué à la surface de l'échantillon. Dans les essais qui vont suivre, différents raidisseurs seront appliqués à la surface des échantillons, et les résultats obtenus seront comparés à ceux de l'échantillon sans raidisseur.

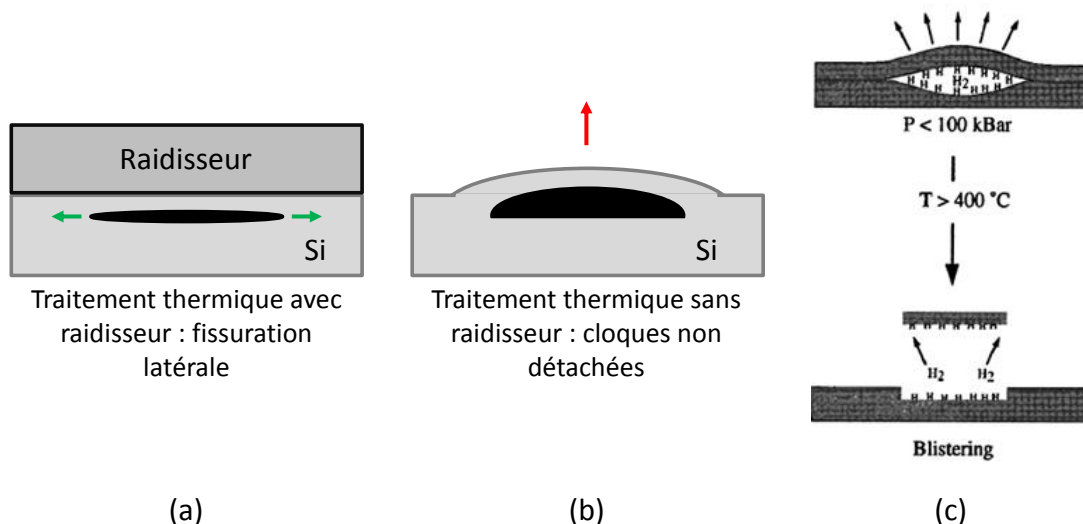


Figure 5 : Schéma représentant le cloquage et le transfert en fonction de la présence ou non d'un raidisseur (a) fissuration latérale en présence d'un raidisseur (b) cloquage sans la présence d'un raidisseur (c) du cloquage au détachement des cloques (*blistering*) [7]

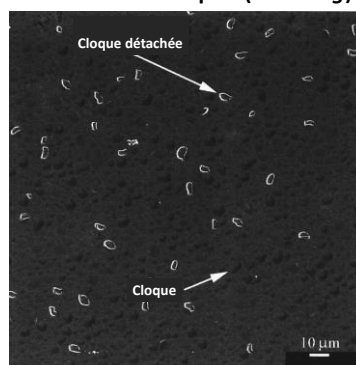


Figure 6 : Image MEB de la surface d'un échantillon de silicium implanté dont certaines cloques se sont détachées. [9]

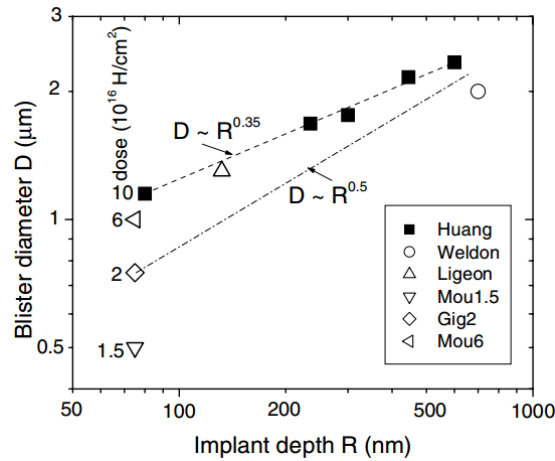


Figure 7 : Relation entre profondeur d'implantation et taille des cloques compilée par Terreault. [8]

I.2.ii. Collage utilisant la colle à base d'argent (EPO-TEK H20F)

La Figure 8 présente les résultats obtenus par collage du substrat d'aluminium à l'aide de la colle à base d'argent.

Les observations suivantes peuvent être faites sur ces résultats :

- On observe le cloquage de la couche, avec très peu de cloques exfoliées par rapport au cas de l'échantillon référent.
- La densité des cloques non exfoliées est plus importante que celle des cloques exfoliées, mais avec des diamètres plus petits que les diamètres observés dans le cas référent.
- Les deux observations ci-dessus peuvent s'expliquer par un effet raidisseur beaucoup plus important que dans le cas précédent. Le collage du substrat d'aluminium induit donc bien un effet raidisseur, ce qui était recherché.
- Il n'y a pas eu de transfert de couche mince, ce qui indique que l'effet raidisseur évoqué ci-dessus n'est malheureusement pas suffisant pour réaliser le transfert de cette couche. Dans le cas du Smart-Cut™, le raidisseur est généralement constitué de couches de silicium d'environ 500μm, et le collage s'effectue exclusivement par un collage direct comme évoqué plus haut. Dans le cas présent, la colle d'argent utilisée est sans doute le paramètre limitant du procédé.
- On remarque par ailleurs que la colle s'est détériorée avec la température et a entraîné le décollement du substrat métallique.
- La couche s'est sans doute détachée après le cloquage, sinon le résultat aurait été comparable au cas précédent (cas sans raidisseur). Nous reviendrons plus loin sur le décollement de la couche.

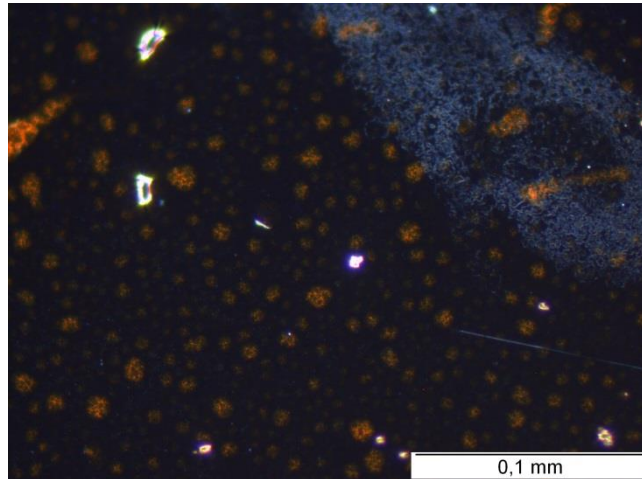


Figure 8 : Observation au microscope optique en champ sombre de l'état de surface d'un silicium implanté après collage avec la colle à base d'argent suivi d'un traitement thermique à 600°C pendant 60 minutes. En orange sont visibles des cloques non détachées en surface de l'échantillon, tandis que les formes brillantes sont des cloques détachées.

I.2.iii. Résultats obtenus en utilisant la pâte d'aluminium (SOLAMET PV36A)

La Figure 9 présente les résultats obtenus en utilisant la pâte d'aluminium collée au même substrat d'aluminium que précédemment.

- On retrouve une nouvelle fois des cloques sur toute la surface. La quantité de cloques détachées est supérieure au cas précédent, mais reste nettement inférieure au premier cas sans raidisseur.
- La surface est recouverte de résidus de pâte d'aluminium malgré plusieurs nettoyages.
- Ce raidisseur reste également insuffisant pour la réalisation du transfert de germe ultra-mince. Des hypothèses expliquant ces résultats seront évoquées dans la section discussion qui suivra.

Par ailleurs, on peut observer que, comme illustré en Figure 10, le silicium a été entièrement décollé du substrat métallique et de la pâte d'aluminium. Ceci laisse présager un problème d'adhérence de la pâte d'aluminium avec le silicium. Ce problème d'adhérence semble par contre inexistant avec le substrat d'aluminium, au coefficient de dilatation thermique similaire, sur lequel la pâte reste toujours collée.

De plus, un essai complémentaire a été réalisé en n'utilisant que la pâte d'aluminium sans substrat métallique. Cet essai, illustré sur la Figure 11, a notamment montré que la densité de cloquage n'évoluait pas de façon significative. Ce résultat pourrait faire penser que le substrat d'aluminium a un effet négligeable comparé à la couche de pâte d'aluminium. Le collage semble donc être clairement le point crucial du procédé.

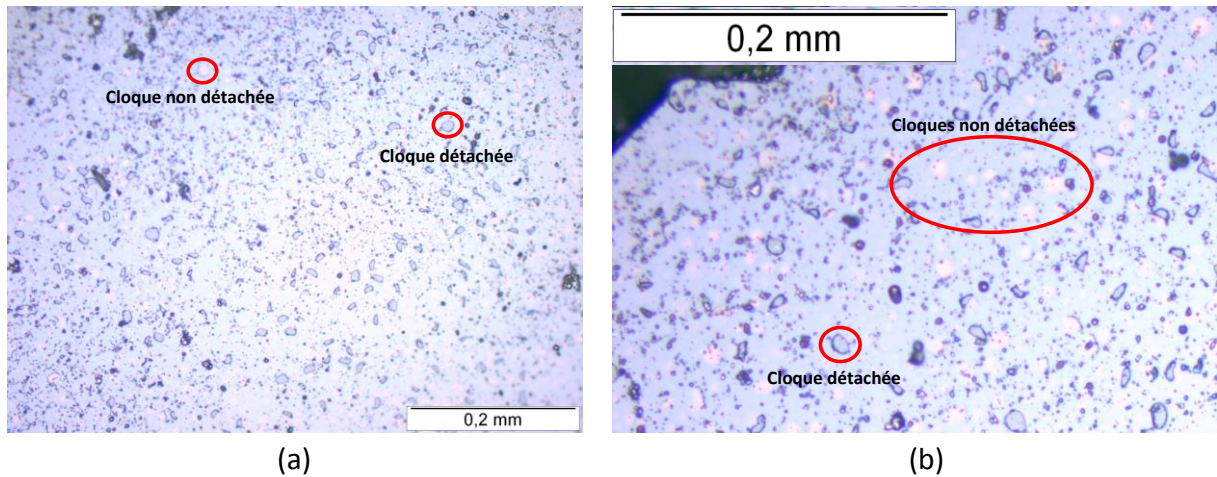


Figure 9 : Image au microscope optique de la surface d'un silicium implanté après application d'une pâte d'aluminium et d'un substrat d'aluminium et traitement thermique.

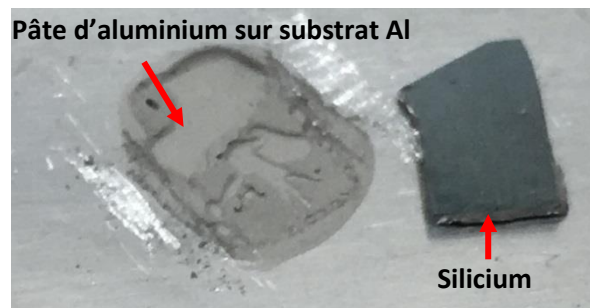


Figure 10 : Photographie illustrant le reste de pâte d'aluminium sur le substrat d'aluminium après le décollement de la couche de silicium

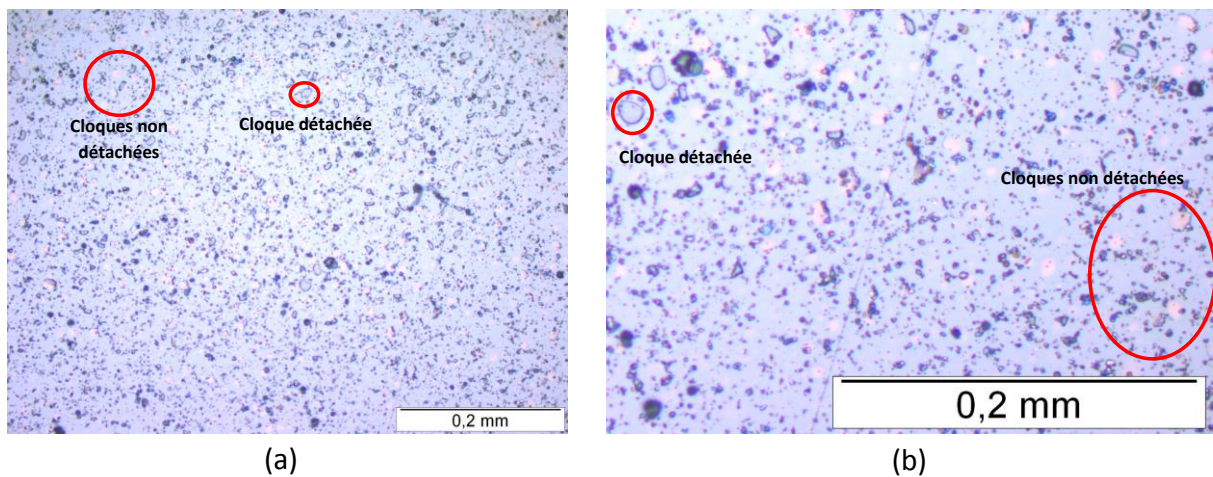


Figure 11 : Image au microscope optique de la surface d'un silicium implanté après application d'une pâte d'aluminium et traitement thermique.

Par ailleurs, des observations au MEB et au microscope optique ont permis l'observation des cloques détachées, retrouvées sur la pâte d'aluminium après décollement. Ces observations sont visibles dans la Figure 12.

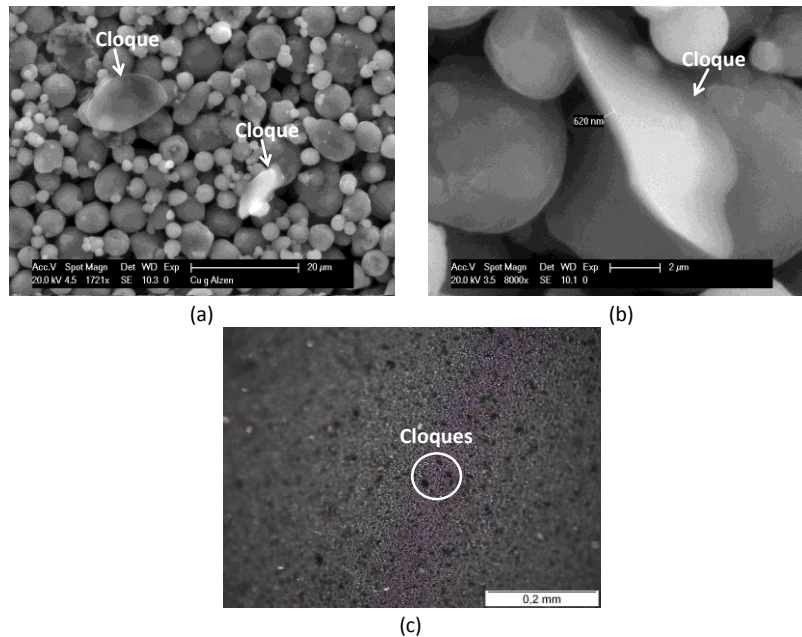


Figure 12 : Observations des cloques détachées sur la pâte d'aluminium (a) et (b) : observations au MEB de cloques détachées et mesure de l'épaisseur, (c) observation au microscope optique de la surface recouverte de blisters.

Ces observations nous permettent de faire les remarques suivantes :

- Les cloques détachées ont un diamètre d'une dizaine de micron et une épaisseur légèrement supérieure à 620 nm, ce qui est du même ordre de grandeur que les simulations SRIM avec l'énergie d'implantation utilisée, où la profondeur d'implantation est de 710 nm.
- La présence des cloques est homogène sur toute la surface de la pâte d'aluminium.

Une analyse EDX des cloques détachées a permis de vérifier la composition de ces cloques, comme illustré en figure 13 :

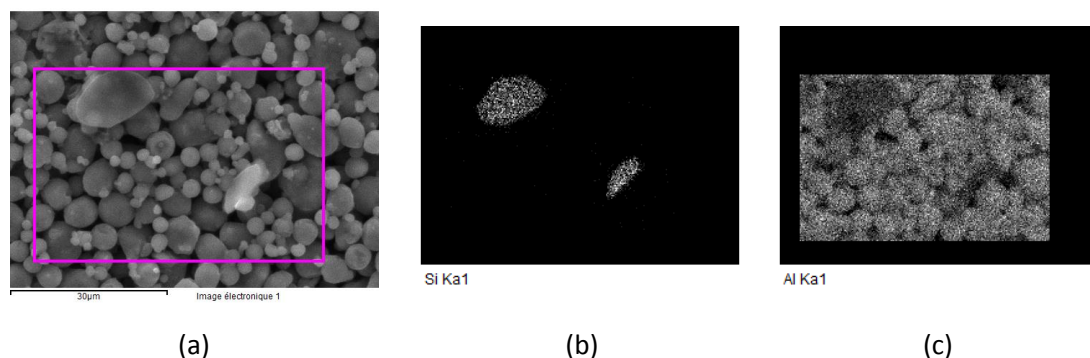


Figure 13 : Balayage EDX d'une image observée au MEB (a) image analysée (b) analyse des traces de silicium (c) analyse des traces d'aluminium.

Ces analyses confirment ainsi bien le détachement de couches micrométriques de silicium d'une épaisseur d'environ 700 nm.

I.2.iv. Résultats obtenus en utilisant une bande adhésive d'aluminium

Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 14, il en ressort principalement que :

- Comme dans les cas précédents, le cloquage est observé sur toute la surface avec une densité de cloques détachées inférieure au cas référent, mais supérieur aux deux cas

précédents. La bande adhésive semble donc avoir un effet raidisseur moins important que celui des cas précédents.

- La bande adhésive d'aluminium en tant que raidisseur n'a pas permis le transfert de couche.
- La colle a été visiblement endommagée durant le traitement thermique, entraînant le décollement de l'échantillon de silicium.

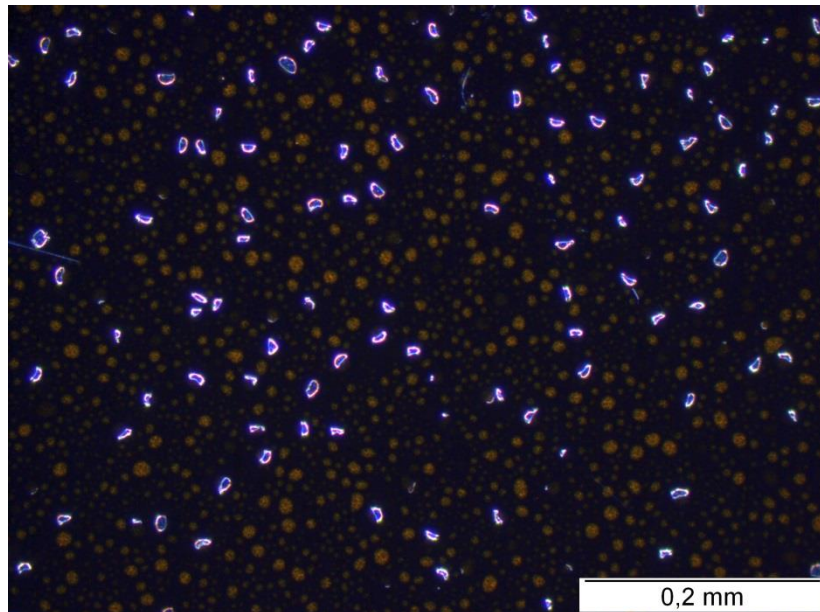


Figure 14 : Observations au microscope optique d'un échantillon après le procédé 1 utilisant une bande adhésive d'aluminium

1.2.v. Résultat obtenus en utilisant une couche d'aluminium déposée par pulvérisation cathodique magnétron

Cet essai a été réalisé en déposant une couche d'environ $1,5\mu\text{m}$ d'aluminium par pulvérisation cathodique magnétron sur un échantillon de silicium implanté à 20keV . Celui-ci a ensuite été soumis à un traitement thermique similaire aux autres échantillons : $600^\circ\text{C} - 1\text{h}$. Notons que l'utilisation dans ce cas d'une énergie d'implantation inférieure empêche la comparaison directe des résultats obtenus présentés sur la Figure 15 car, comme illustré plus tôt, la surface des cloques ainsi que leur densité évolue avec l'énergie d'implantation.

- Bien qu'une couche de $1,5\mu\text{m}$ d'épaisseur d'aluminium ne puisse pas être suffisante pour le transfert de couche, on peut noter que sa simple présence permet un effet raidisseur, avec l'inhibition claire du détachement des cloques.
- Un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron mène à un meilleur contact entre les deux matériaux.

Une fois de plus, le facteur mis en évidence de façon encore plus claire est l'impact de la colle sur l'effet raidisseur. En effet, une couche de $1,5\mu\text{m}$ d'Al a plus d'effet raidisseur qu'une couche de $450\mu\text{m}$ d'Al collée à l'aide d'une pâte d'aluminium ou une colle d'argent. La colle et le collage peuvent donc être considérés comme des facteurs limitant la fracture.

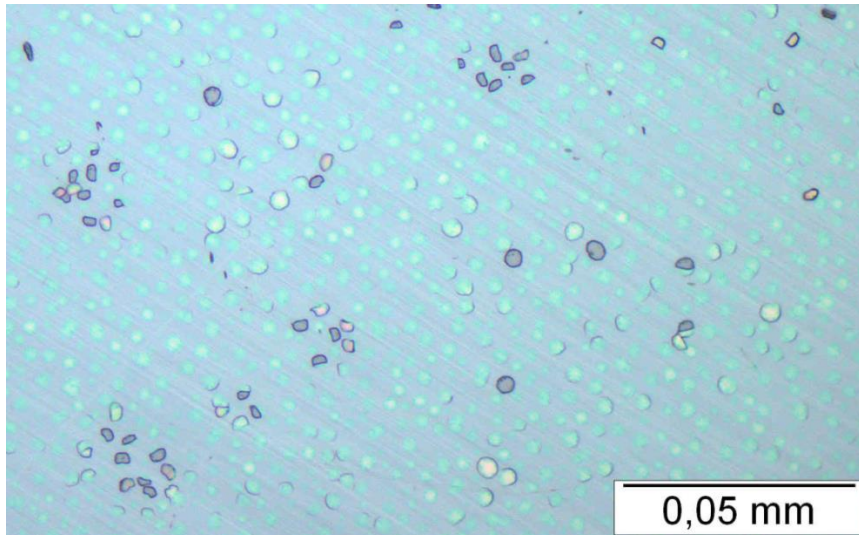


Figure 15 : Résultat obtenu après dépôt mince d'Aluminium par pulvérisation cathodique magnétron.

I.3. Analyses et discussions

Dans cette partie, deux sujets seront abordés : dans un premier temps, le cloquage obtenu au cours des différents essais sera analysé, et les différentes tentatives seront comparées. Dans un second temps, des hypothèses seront faites afin d'expliquer certains résultats obtenus. Pour ce faire, différents paramètres seront analysés.

I.3.i. Analyse synthétique sur le cloquage

Les tailles et densités des cloques observées ont été étudiées et résumées dans le Tableau 2. Dans un souci de clarification, les cloques non détachées et les cloques détachées sont respectivement nommées **CND** et **CD** (pour Cloque Non Détachées et Cloques Détachées). Il faut noter que les valeurs indiquées pour le résultat de l'essai utilisant le dépôt de l'aluminium par pulvérisation cathodique doivent être comparés à ceux de l'échantillon référent 20 keV sans raidisseur.

Raidisseur	Densité CD (CD/cm ²)	Surface moyenne CD (μm ²)	% surface totale CD	Densité CND (CND/cm ²)	Surface moyenne CND (μm ²)	% surface totale CND
Aucun (80keV)	67,8.10 ³	68±10	4,65±1	46,3.10 ⁴	42±8	19,35±3
Colle à base d'argent	33,9.10 ²	40,7±8	0,13±0,03	68,5.10 ⁴	23,2±4	15,8±3
Substrat Al + pâte d'Al	33,6.10 ³	64,5±10	2,16±0,5	/	/	/
Aluminium bande adhésive	28,7.10 ³	42±8	1,14±0,25	71,8.10 ⁴	21±4	15,65±3
Aucun (20keV)	31,4.10 ⁵	6,36±2	19,96±3	/	/	/
Al pulvérisation (20keV)	15,9.10 ⁴	7,4±2	1,17±0,25	43,2.10 ⁵	5,37±1	23,27±4

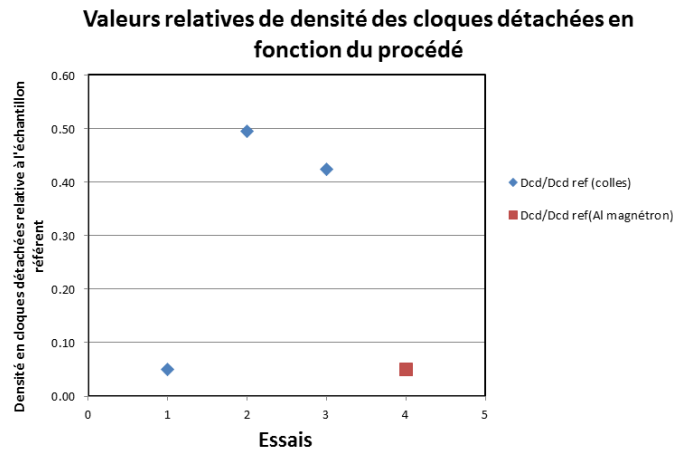
Tableau 2 : Etude des cloques observées sur les échantillons du procédé 1.

Ces observations montrent clairement qu'aucun des raidisseurs utilisés n'est suffisant pour permettre le transfert de couche, et ceci quelle que soit la nature et l'épaisseur du raidisseur utilisé.

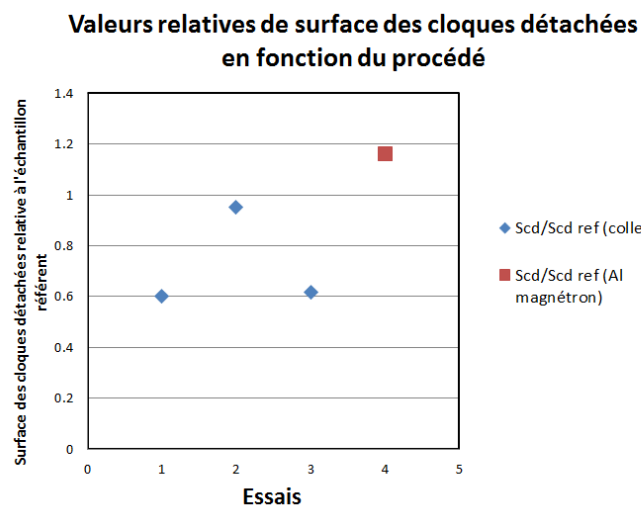
I.3.i.a Cloques détachées :

- Les CD peuvent être observées sur tous les échantillons. Cependant, il est possible d'observer des différences importantes entre les échantillons référents sans aucun raidisseur et les échantillons avec raidisseurs.
- Par rapport à l'échantillon référent, la densité de CD peut être deux (pour la bande adhésive et la pâte d'aluminium) à vingt (pour la colle d'argent) fois inférieure. Comparé à l'échantillon référent implanté à 20keV, la couche d'aluminium déposée par pulvérisation cathodique possède aussi une densité de CD 20 fois inférieure.
- A l'exception des échantillons collés avec la pâte d'aluminium, la surface des cloques détachées pour les échantillons avec raidisseur est inférieure à l'échantillon référent. La présence d'un raidisseur sur la surface implantée semble avoir un effet inhibiteur de la croissance des cloques, ainsi que de leur détachement.
- Il est intéressant de noter que, si la colle d'argent et la bande adhésive semblent avoir un effet similaire sur la taille des CD, l'efficacité de la bande adhésive pour empêcher le détachement des cloques est nettement plus faible.
- La pâte d'aluminium quant à elle ne permet pas l'inhibition de la croissance des cloques, mais elle empêche tout de même leur détachement de façon similaire à la bande adhésive.
- La couche d'aluminium déposée par pulvérisation cathodique a un effet similaire à la colle d'argent sur le détachement des cloques, et ce malgré sa faible épaisseur.
- Au contraire, son influence sur la taille de ces cloques est très faible : les cloques qu'elle induit sont les seules à être plus grandes que celles de son échantillon référent.

Tous ces résultats sont illustrés en Figure 16 (a) et (b), où les essais sont numérotés : 1 étant l'essai utilisant la colle à base d'argent, 2 la pâte d'aluminium, 3 la bande adhésive et 4 le dépôt d'aluminium par pulvérisation cathodique.



(a)



(b)

Figure 16 : Influence du raidisseur sur (a) la densité et (b) la surface relative des cloques détachées. Les valeurs de densité et de surface sont données en fonction des valeurs des échantillons référents sans raidisseurs. 1 : colle à base d'argent ; 2 : pâte d'aluminium ; 3 : bande adhésive ; 4 : dépôt d'aluminium par pulvérisation cathodique.

I.3.i.b Cloques non détachées :

Si les résidus de pâte d'aluminium rendent l'observation des CND difficile, nous avons pu mesurer leurs tailles dans les cas des autres échantillons. Encore une fois, les différences entre l'échantillon référent et les autres sont flagrantes

- Lorsqu'un raidisseur est présent, la surface moyenne des cloques est au moins deux fois inférieure à celle de l'échantillon référent.
- Par contre, la densité de ces cloques est beaucoup plus importante sur les échantillons avec raidisseur que sur l'échantillon référent.

Ainsi, il semblerait que la présence d'un raidisseur en surface de l'échantillon inhibe aussi la croissance des CND, mais que cette inhibition entraîne la formation de cloques plus nombreuses en contrepartie.

Le modèle de Timoshenko [10] relie le rayon d'une cloque à la déformation qu'elle entraîne à la surface selon (1).

$$d(r) = \frac{3.(1-\nu^2).P.(R^2-r^2)^2}{16.E.e^3} \quad (1)$$

Dans cette formule, ν est le coefficient de Poisson du matériau (0,3 pour le silicium), P est la pression dans les cloques, R est le rayon d'une cloque, E est le module de Young du matériau (185GPa pour le silicium (111)) et e est l'épaisseur d'une cloque (710 ou 240nm dans nos cas d'implantation à 80 ou 20 keV). r correspond à l'endroit où l'on détermine la déformation par rapport au centre de cette cloque : la hauteur de la cloque en son centre correspond ainsi à la déformation pour $r = 0$, tandis que $r = 25\mu\text{m}$ correspondra à la hauteur de la cloque à une distance de $25\mu\text{m}$ du centre de la cloque.

Il est ainsi possible de déterminer la déformation verticale observée pour les différentes tailles de cloques mesurées sur les échantillons. Dans la littérature [11], les pressions observées dans les microfissures dépendent de leur taille, et ont ainsi été estimées. Les surfaces des cloques, les pressions estimées ainsi que les déformations correspondantes sont résumées dans le Tableau 3.

Raidisseur	Rayon des CND (μm)	Pression estimée (GPa)	Déformation à $r=0$ (nm)	RP/e (nm)
Echantillon de référence (80keV)	$3,66 \pm 0,5$	0,8	368	710
Colle à base d'argent + substrat Al	$2,72 \pm 0,5$	1	140	710
Bande adhésive Al	$2,58 \pm 0,5$	1	115	710
Dépôt Al par pulvérisation	$1,31 \pm 0,5$	1,5	292	240

Tableau 3 : Déformation verticale des différentes cloques observées

Ces valeurs permettent plusieurs observations :

- La présence d'un raidisseur à la surface de l'échantillon en limite la déformation : les échantillons ayant été collés à un substrat d'aluminium ont des cloques plus petites la déformation induite est 2 à trois fois inférieure au cas référent.
- La couche d'aluminium déposée par pulvérisation cathodique magnétron semble entraîner une déformation particulièrement grande. Seulement, la qualité de l'image du référent 20 keV obtenue au MEB ne permettant pas d'en observer les cloques non détachées, il n'est pas possible de comparer cette valeur avec les autres.

La croissance de cloques est un phénomène inévitable en l'absence de raidisseur, ou lorsque l'effet de celui-ci n'est pas suffisant. Cependant, la présence d'une couche en surface du silicium implanté va avoir plusieurs influences en fonction de ses propriétés :

- **Inhibition du détachement des cloques** : si le contact entre le silicium et le raidisseur est de bonne qualité, celui-ci va empêcher le détachement des cloques. La couche de $1,5\mu\text{m}$ d'aluminium déposée par pulvérisation illustre bien l'importance du collage : son effet raidisseur est très insuffisant, mais elle permet tout le même l'inhibition du

détachement des cloques.

- **Inhibition de la croissance des microfissures** : La taille des cloques non détachées dans le cas de la colle à base d'argent et de la bande adhésive est réduite. L'influence du raidisseur semble ainsi jouer un rôle sur la croissance des microfissures au sein du matériau.
- Le cas de la couche d'aluminium déposée par pulvérisation cathodique magnétron est particulier et reste difficile à expliquer : son contact excellent avec la surface du silicium empêche le détachement des cloques d'une façon similaire à la colle d'argent. Cependant, les cloques sont ici aussi grandes que dans le cas d'un échantillon sans raidisseur, et il ne semble pas y avoir d'inhibition de la taille des microfissures menant au cloquage.

La qualité du raidisseur se joue ainsi sur deux paramètres indépendants : afin d'entraîner le transfert d'une couche mince, un raidisseur doit ainsi être suffisamment épais et suffisamment rigide, et avoir un contact idéal avec la surface du silicium, ce qui est généralement réalisé dans le cadre du procédé Smart-Cut™ par association d'un wafer de silicium d'épaisseur importante et d'un collage moléculaire.

I.3.ii. Propriétés des raidisseurs

Afin de pouvoir mener au transfert de la couche implantée, les propriétés du raidisseur doivent être adaptées. Ainsi, trois propriétés des raidisseurs doivent être vérifiées : l'épaisseur, le module de Young, et le CDT. Ces propriétés sont résumées dans le Tableau 4.

Matériau	Module de Young (GPa)	CDT (K^{-1})
Silicium [12]	185	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Aluminium [13]	68,9	$23,6 \cdot 10^{-6}$
Colle d'argent	0,146	$10 \cdot 10^{-6}$
Pâte d'aluminium	45 [14]	/
Colle bande adhésive	/	/

Tableau 4 : propriétés thermomécaniques des différents matériaux utilisés à température ambiante.

I.3.ii.a Epaisseur du raidisseur :

Différents essais d'implantations à plus haute énergie ont été réalisés dans notre laboratoire afin de déterminer l'épaisseur minimale du raidisseur nécessaire au transfert. Après implantation à différentes énergies d'un wafer de silicium, celui-ci est recuit à 600°C pendant un temps variant entre 30 minutes et 4h. Il a ainsi été observé qu'une épaisseur de 6 à 8µm de silicium pouvait suffire, dans certaines conditions, à créer un effet raidisseur [15]. Dans le cadre de nos travaux, les épaisseurs des couches raidisseurs utilisées (colle + substrat métallique) sont largement supérieures à 8µm, ce qui nous permet de dire que l'épaisseur est un paramètre nécessaire mais pas suffisant pour entraîner le transfert [16]. On peut par ailleurs comprendre que la couche d'Al de 1,5µm soit insuffisante comme raidisseur.

I.3.ii.b Module de Young du raidisseur :

L'influence du module de Young du raidisseur a été étudiée, comme illustré sur la Figure 17 [16]. Le procédé Smart-Cut™ est généralement utilisé pour la production de structures SOI (*Silicon On Insulator*), ce qui implique la croissance d'une couche de SiO₂ qui servira d'isolant (*Insulator*). Cette couche de SiO₂, d'épaisseur variant entre quelques dizaines de nanomètres à 2µm, est généralement localisée entre 12nm et quelques micromètres au-dessus de la zone implantée. Cependant, le SiO₂ possède une rigidité – caractérisée par son module de Young E – significativement plus faible que le silicium cristallin, d'environ 70GPa. Différents essais utilisant différentes épaisseurs d'oxyde ont ainsi montré que plus cette couche est épaisse, plus les *platelets* ont tendance à croître aussi bien verticalement qu'horizontalement. N'étant ainsi plus des défauts planaires, ils perturbent alors la propagation de la fracture, entraînant en particulier une augmentation de la rugosité de la couche ainsi obtenue. Plus la couche de faible rigidité est épaisse, plus son influence sur la rugosité de la couche transférée sera grande. Ainsi, en utilisant des raidisseurs tels que l'aluminium, avec un module de Young inférieur à celui du silicium, on s'attendrait soit à un détachement avec une forte rugosité, soit au cloquage de la couche implantée. Encore une fois, le choix des raidisseurs a été d'abord guidé par notre objectif de procédé à bas coût. Le module de Young des matériaux utilisés en tant que raidisseur est indiqué dans le Tableau 4. Si le module de Young de l'aluminium est très proche de celui du SiO₂, devant donc convenir au transfert d'un germe – même rugueux –, celui approximé de la colle d'argent n'est pas forcément suffisant. Ainsi, la colle d'argent, avec un module de Young de 0,146 GPa, ne peut pas induire d'effet raidisseur suffisant pour le transfert. La pâte d'aluminium, avec une estimation de son module de Young de 45 GPa [14], est dans le même ordre de grandeur que le SiO₂, et devrait donc être capable d'induire un effet raidisseur avec une épaisseur appropriée. Mais les résultats obtenus ont montré que l'effet raidisseur était plus important avec la colle à base d'argent qu'avec la pâte d'aluminium, ce qui va à l'encontre des valeurs de modules de Young. L'autre paramètre d'intérêt est le CDT.

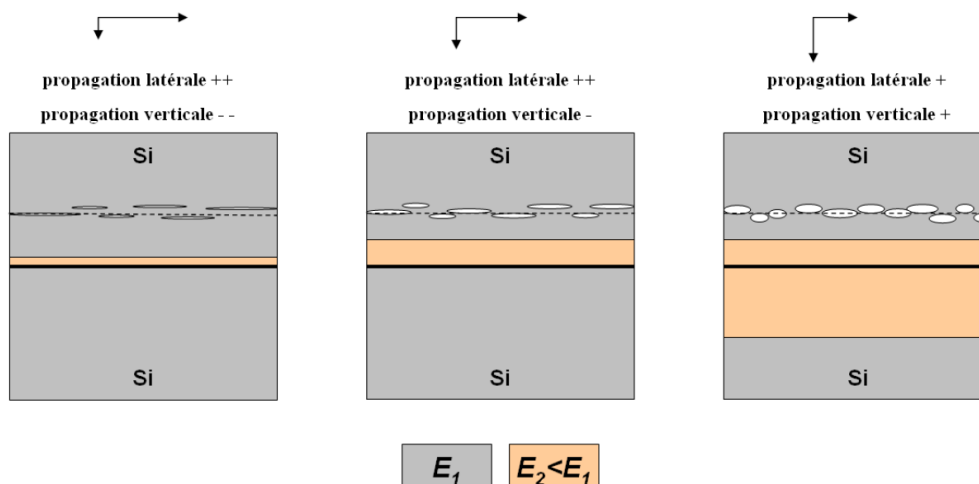


Figure 17 : Représentation schématique de la croissance verticale des *platelets* lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde (en orange) augmente. E est le module de Young des matériaux, avec celui du matériau 2 plus faible que celui du matériau 1. Ces échantillons ont subi le procédé suivant : implantation du wafer 1, puis collage moléculaire au wafer 2. [16]

I.3.ii.c Coefficient de Dilatation Thermique :

L'influence des différents CDT a aussi été estimée. Ainsi, si la pâte d'argent se dilate quatre fois plus que le silicium, l'aluminium (et par extension la pâte d'aluminium) s'étend presque

10 fois plus que le silicium. Cette différence de dilatation peut être déterminée selon l'équation (2), où ΔL est la variation de l'épaisseur linéaire en mm, α est le CDT en K^{-1} , L est la longueur initiale de l'échantillon en mm, et ΔT la variation en température en $^{\circ}C$ ou en K. Ainsi, pour une variation de 600 à 20 $^{\circ}C$ d'une couche d'aluminium de 5mm de longueur, en approximant et en utilisant la valeur de CDT de l'aluminium à température ambiante, la valeur absolue de la variation en longueur de cette couche est de $\Delta L = 68,44\mu m$, tandis que celle du silicium en approximant avec la valeur de CDT à température ambiante est de $\Delta L = 7,54\mu m$. Avec une telle différence, le traitement thermique ou le refroidissement entraîneront une contrainte importante de l'assemblage collé, dont une estimation peut être obtenue grâce à l'équation (3) [16], qui ne pourra se relaxer que de deux manières comme illustrées dans la Figure 18 [16]. Dans notre cas, les matériaux utilisés rendent le déplacement dans le plan peu probable. Dans l'équation (3), σ_1 est la contrainte subie par l'échantillon de moindre CDT, $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$, la différence de CDT entre les deux matériaux, ΔT la différence de température induisant la contrainte, E_1 et E_2 les modules de Young des matériaux 1 et 2, et h_1 et h_2 leurs épaisseurs respectives. Plus la différence de CDT entre les deux matériaux $\Delta\alpha$ est élevée, plus la contrainte appliquée sera importante.

$$\Delta L = \alpha . L . \Delta T \quad (2)$$

$$\sigma_1 = \frac{\Delta\alpha\Delta T \frac{E_1 h_1}{h_2}}{1 + \frac{E_1}{E_2} \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^3} \quad (3)$$

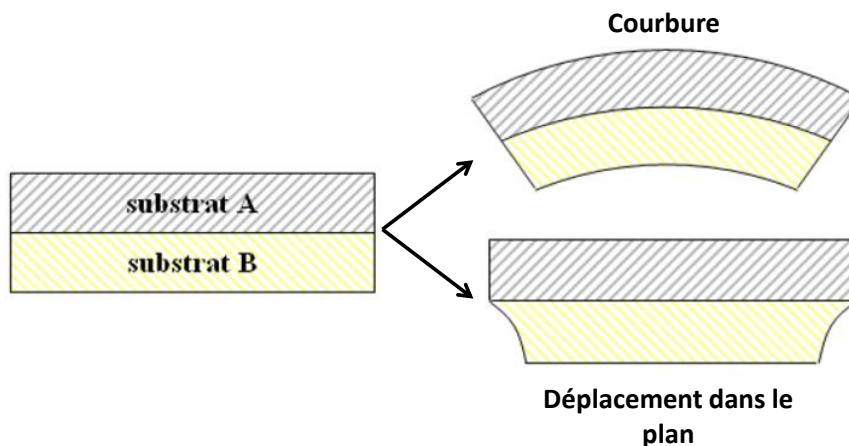


Figure 18 : Deux types de relaxation de la contrainte thermique pour un substrat A au CDT inférieur au substrat B. [16]

Cette relaxation sera majoritairement subie par le silicium, beaucoup plus rigide que l'aluminium ou que les différentes colles. Deux cas sont alors à envisager :

- Dans le cas du transfert d'une couche ultra-mince, celle-ci subira une courbure. Le silicium ultra-mince étant flexible, celui-ci pourra subir cette courbure.
- Dans le cas d'un cloquage, c'est la force de l'adhésion de la colle utilisée qui influera sur le résultat : si l'adhérence de la colle sur le silicium et le substrat métallique est importante, le silicium courbera et sera vraisemblablement fracturé de façon similaire aux méthodes de détachement par contrainte induite. Si l'adhérence est insuffisante, la colle cèdera, et le substrat métallique ou le silicium se décollera de l'assemblage

Ces deux possibilités sont illustrées en Figure 19.

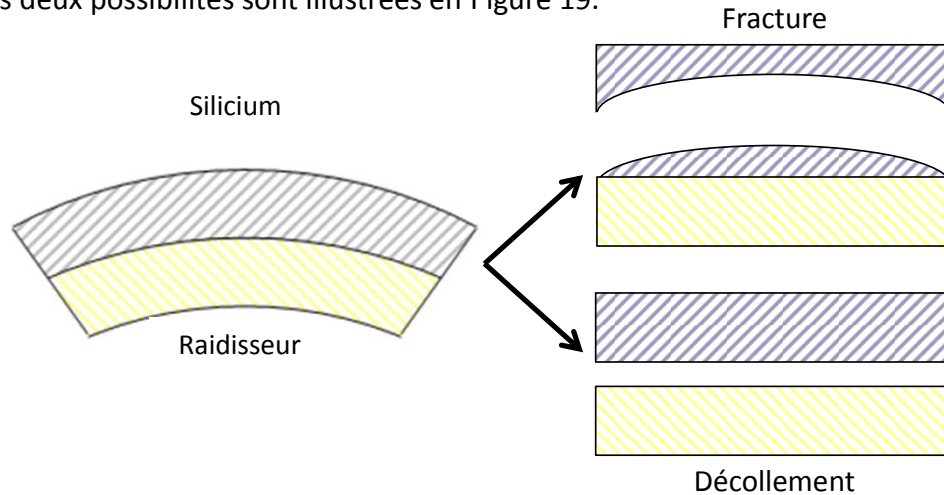


Figure 19 : Fracture ou décollement d'un silicium collé ayant subi une forte contrainte mécanique.

Il semblerait donc que dans tous nos cas, deux événements parallèles soient arrivés parallèlement :

- D'une part, lors du recuit thermique à haute température, l'échantillon a cloqué faute de raidisseur satisfaisant.
- Lors du recuit et/ou lors du refroidissement, la trempe thermique réalisée a entraîné une contrainte importante, menant au décollement systématique de la colle et du silicium, sans transfert de couche mince.

I.4. Récapitulatif du procédé 1

L'association colle d'argent et substrat d'aluminium apparaît comme le système ayant le meilleur effet raidisseur. C'est celui qui entraîne la plus faible densité de cloques détachées, ainsi que les plus faibles diamètres de cloques détachées ou non, malgré l'importante dégradation observée de la colle après le recuit thermique. Ce résultat est d'autant plus surprenant que, d'après le Tableau 4, cette colle présente le module de Young le plus faible, mais un CDT environ 3,5 fois supérieur à celui du silicium. Les contraintes réduites par rapport aux autres matériaux au CDT plus élevé, obtenues par l'équation (3), pourraient expliquer cet effet raidisseur.

Deux autres raidisseurs peuvent être mis au même niveau selon différents critères :

- La couche d'aluminium déposée par pulvérisation cathodique a un excellent contact avec le silicium : l'effet de contact, prévenant le détachement des cloques, est pour ce matériau particulièrement important. Cependant, il n'inhibe absolument pas la croissance des cloques, qui sont de tailles similaires à son échantillon référent sans raidisseur. Une couche de $1,5\mu\text{m}$ d'aluminium étant très fine et flexible, son absence d'effet raidisseur n'est pas surprenante.
- La bande adhésive d'aluminium entraîne une densité de cloques détachées relative environ 10 fois supérieure à la colle d'argent et au dépôt d'Al. Cependant, celle-ci inhibe la croissance des cloques de façon similaire au système colle d'argent + substrat d'aluminium, présentant donc une rigidité correcte.

Pour finir, la pâte d'aluminium ne prévient ni la croissance des cloques, dont la taille est

similaire à celles de son référent sans raidisseur, ni leur détachement, qui est 10 fois supérieure à la densité de CD obtenue dans le cas de la colle d'argent et du dépôt d'Al.

Pour conclure sur le procédé 1, plusieurs informations peuvent être mises en évidence :

- Les couches présentées ici ne peuvent pas être utilisées dans l'objectif de transfert d'une couche continue de silicium. Leurs propriétés mécaniques ou températures d'utilisation sont insuffisantes pour permettre le transfert.
- La qualité d'un raidisseur passe aussi avant tout par la qualité du contact entre le silicium et le raidisseur. Ainsi, la couche d'aluminium déposée par pulvérisation cathodique est l'un des meilleurs raidisseurs présenté malgré une épaisseur ne pouvant pas permettre le transfert, son seul avantage étant la non utilisation de colle à l'interface Si/raidisseur.

Afin de pouvoir transférer un germe de silicium dans un tel procédé, l'idéal serait alors l'utilisation de raidisseurs sans intermédiaire d'une colle, de façon similaire au collage moléculaire utilisé dans le procédé Smart-CutTM.

I.5. Application possible du procédé 1

Puisqu'aucun transfert de couche n'a été obtenu avec les différentes approches réalisées, la solution ici peut consister à utiliser les cloques détachées (exfoliations locales) pour faire croître une couche de silicium multi-cristallin. D'après les résultats obtenus, l'échantillon ayant utilisé de la pâte d'aluminium et un substrat d'aluminium serait le meilleur candidat.

- Une forte densité de cloques détachées est observée sur l'échantillon de silicium, et une forte densité d'exfoliations locales ont été confirmées sur la couche de pâte d'aluminium restant collée sur le substrat métallique.
- Le système Al + pâte d'Al peut être directement utilisé en tant qu'électrode arrière dans une cellule solaire.

Les études de croissance sur cette couche sont en cours.

Dans la suite de ces travaux, l'utilisation de procédés induisant une contrainte sera associée à l'implantation d'hydrogène basse énergie. L'idée sera alors de guider la fracture induite mécaniquement par les défauts étendus induits par l'implantation d'hydrogène et le recuit thermique.

II. Procédé 2

Déjà illustré dans le premier chapitre, certains procédés de détachement de couches minces par contrainte induite guident la fracture par une initiation préalable. Cette initiation se présente généralement comme une discontinuité au bord de l'échantillon à détacher : une entaille réalisée mécaniquement ou au laser par exemple [17] [18]. Ces initiations de fracture ont deux objectifs : d'une part, elles permettent de diminuer la résistance à la fracture du matériau. D'autre part, elles permettent, dans une certaine mesure, de guider la fracture : à cet endroit précis, la résistance à la fracture est réduite, donc la fracture s'y initiera préférentiellement.

Les résultats précédents ont montré qu'un procédé utilisant l'implantation d'hydrogène par collage puis recuit n'est pas complètement satisfaisant pour la réalisation d'un transfert de couche mince. Une solution envisagée serait alors d'induire la fracture par un moyen extérieur, comme une contrainte thermomécanique. L'idée est ainsi d'utiliser les défauts induits par l'implantation d'hydrogène comme un guide pour la fracture mécanique : si la présence d'une discontinuité au bord d'un wafer de silicium permet de guider la fracture, la présence d'une zone de microfissures à une profondeur donnée devrait pouvoir guider une fracture mécanique de façon encore plus précise.

Ces premiers essais ont été inspirés par le procédé le plus simple étudié dans le chapitre 1 : le glue-cleave [19]. Dans ce procédé, une poudre de verre est fondue à 400°C sur une bande métallique d'acier. Un cube de silicium est collé sur la colle fondue, puis l'assemblage est refroidi à température ambiante. Ce refroidissement suffit à entraîner la fracture mécanique, et une couche d'environ 200µm d'épaisseur de silicium est détachée. Malheureusement, les épaisseurs détachées sont difficilement contrôlables ni modulables : modifier l'épaisseur détachée requiert un changement de l'épaisseur et/ou de la nature des matériaux utilisés [19].

Le procédé 2 utilise ainsi une approche très similaire.

II.1. Description du procédé

II.1.i. Choix de la colle

L'idée ici est de se rapprocher des conditions du procédé glue-cleave. Une poudre de verre a ainsi été utilisée. La colle utilisée dans la littérature [19] n'étant plus produite, la colle ayant le point de fusion le plus bas est utilisée : il s'agit de la poudre de verre à souder 8474 de chez Schott, dont la température de viscosité idéale pour le collage est de 510°C. Cette colle se présente sous forme d'une poudre blanche à température ambiante. Son coefficient de dilatation thermique est d'environ $19.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, soit près de huit fois supérieur à celui du silicium, et légèrement inférieur à celui de l'aluminium.

II.1.ii. Choix du substrat

Dans le procédé glue-cleave [19], le substrat utilisé est une bande d'acier invar. La propriété principale de l'acier invar est son coefficient de dilatation thermique, particulièrement faible (entre $1,2$ et 2.10^{-6} K^{-1}). Avec une colle à fort coefficient thermique telle qu'évoquée au-dessus, l'utilisation d'un tel substrat métallique semble être inadéquate. Ainsi, de l'acier

inoxydable au CDT très similaire à celui de la colle ($17 \text{ à } 19.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 20 et 500°C) nous a semblé plus approprié, et a donc été utilisé. Des substrats métalliques d'une épaisseur d'environ 2,2mm ont été utilisés. L'utilisation d'un tel substrat avec un tel CDT permet de plus d'éviter une contrainte supplémentaire entre la colle et le substrat d'acier.

Une mesure de σ_1 d'après (3) en utilisant les paramètres de la colle et de l'acier indique une contrainte d'environ 500MPa, suffisante pour entraîner la fracture d'un échantillon de silicium si celui-ci a des coins, ce qui est le cas ici [20].

II.1.iii. Réalisation du procédé

Le procédé réalisé est schématisé sur la Figure 20.

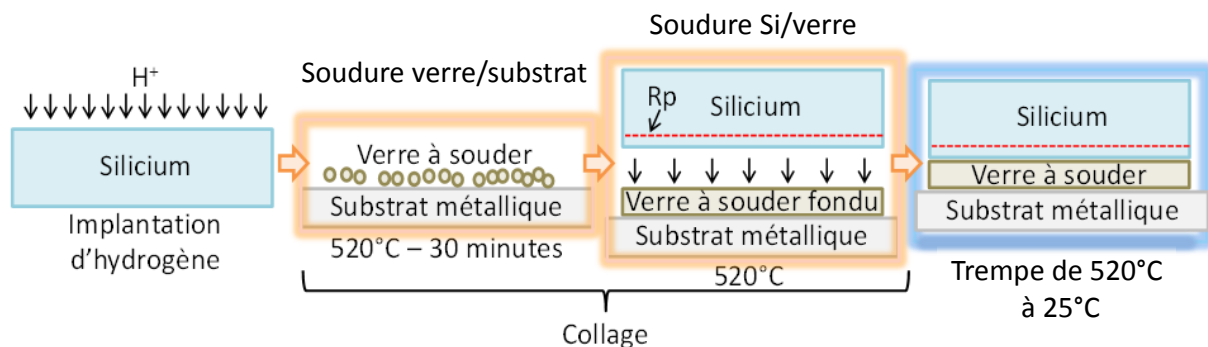


Figure 20 : Schéma représentant le protocole expérimental du Procédé 2.

II.1.iii.a Implantation des échantillons :

L'implantation réalisée ici est identique à celle décrite dans le procédé 1. Ici, les échantillons de silicium ont été implantés à une énergie de 20keV avec une fluence de $7.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. Voir I.1.4.a pour plus de détails.

II.1.iii.b Etape de collage et de traitement thermique :

Dans ce procédé, la colle doit être fondue, et utilisée à haute température. L'étape de collage se mêle donc à l'étape de traitement thermique :

- Le substrat métallique est recouvert manuellement d'une couche de poudre de verre de façon homogène, puis recuit à 520°C pendant 30 minutes dans le four tubulaire à l'air afin d'en permettre la fusion.
- L'assemblage substrat + colle fondue est ensuite sorti de l'enceinte du four, puis l'échantillon implanté est rapidement collé et pressé à la colle toujours fondue sur sa face implantée. L'épaisseur de colle appliquée est ainsi d'environ 250µm.

II.1.iii.c Etape d'application de la contrainte mécanique :

Ce nouveau procédé requiert l'application d'une contrainte mécanique afin d'entraîner la fracture. Ici, la fracture mécanique est induite par un gradient thermique.

Lorsque l'assemblage est refroidi, le substrat métallique et la colle ayant un CDT nettement supérieur au silicium vont lui faire subir une importante contrainte, illustrée auparavant en Figure 18. Si le collage est suffisamment approprié, la courbure appliquée sur le silicium devrait normalement entraîner la fracture. Ici, cette application de la contrainte est obtenue lors d'un refroidissement rapide de l'échantillon à température ambiante : l'assemblage collé est sorti du four puis laissé à l'air libre : c'est une trempe. La colle va par conséquent durcir très rapidement.

II.2. Résultats

En quelques dizaines de secondes à l'air libre, la colle durcit et l'assemblage émet un signal sonore indiquant le décollement du silicium implanté. Les résultats obtenus sont visibles sur la Figure 21. La Figure 21(a) illustre la surface du silicium après le procédé 2, et Figure 21(b) illustre la surface de la colle fondue après ce même procédé. Des mesures au MEB ont permis l'analyse et l'identification des cloques, comme illustré sur la Figure 22. Il s'agit bien de cloques de silicium exfoliées et attachées au verre à souder.

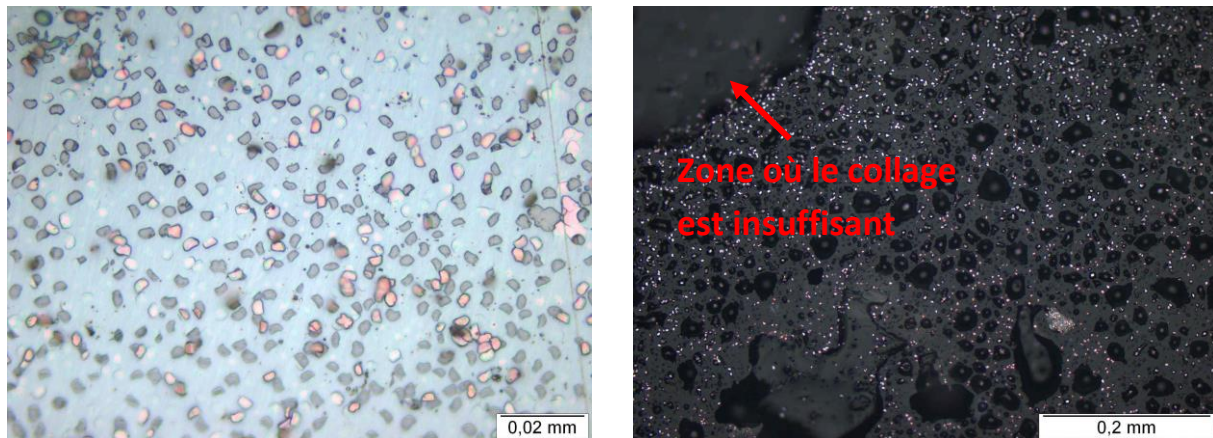


Figure 21 : Observation au microscope optique de (a) la surface du silicium implanté et (b) la surface de la poudre de verre fondue et solidifiée après le procédé 2.

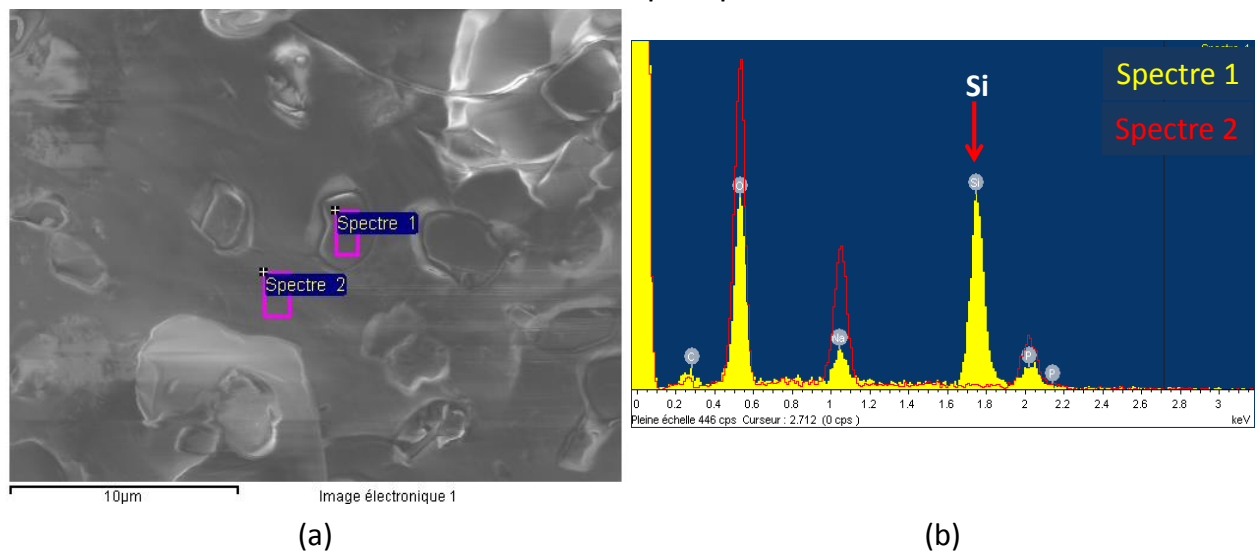


Figure 22 : (a) observation MEB de verre à souder et de cloques (b) analyses EDX de verre à souder et des cloques.

Les résultats obtenus amènent aux observations suivantes :

- Aucune fracture mécanique n'a eu lieu ici : le silicium s'est simplement décollé de la colle.
- Malgré un traitement thermique particulièrement court (quelques secondes à 520°C), l'échantillon a entièrement cloqué, de façon similaire à ce qui a été observé dans le procédé 1. Une analyse statistique des cloques a été réalisée et est résumée dans le Tableau 5.
- Une très grande densité de cloques détachées est ici visible, du même ordre de grandeur que leur densité dans les échantillons référents du procédé 1 visibles en Figure 4.
- Si certaines exfoliations locales n'ont pas été transférées sur la colle et sont toujours visibles (en rose-orange sur la Figure 21 (a)) sur le silicium implanté, il est possible d'en observer un très grand nombre à la surface du verre fondu, ancrées dans la matrice de colle.
- Comme illustré par la Figure 21 (b), les bords irréguliers de la zone de contact montrent que certaines zones de silicium n'ont pas du tout été mises en contact avec la colle. Par ailleurs, même les zones de contact sont pleines de trous.
- On peut émettre l'hypothèse suivante : l'absence de fracture mécanique est due à l'absence d'un bon contact entre la colle et silicium. La relaxation de la contrainte induite par le refroidissement se traduit par le décollement du silicium plutôt que par sa fracture.
- La colle et le substrat restent collés, contrairement au silicium. Cela justifie le choix de matériaux aux CDT similaires.

Echantillon	Densité CD (CD/cm ²)	Surface moyenne CD (μm ²)	% surface totale CD
Référent (20keV)	31,4.10 ⁵	6,36 ±2	19,96 ±3
Procédé 2	25,7.10 ⁵	5,51 ±2	14,31 ±3

Tableau 5 : Analyse statistiques des cloques détachées sur les échantillons réalisés par le procédé 2

Tout s'est donc passé ici comme s'il n'y avait pas de raidisseur.

II.3. Analyses et discussions

II.3.i. Contrainte appliquée sur le silicium

Le problème majeur de ce procédé vient de l'absence de fracture mécanique. Les CDT de la colle et du substrat étant particulièrement élevés par rapport au silicium, la contrainte mécanique appliquée par la contraction de la colle et du substrat métallique doit être assez élevée. Les propriétés des matériaux utilisés sont résumées dans le tableau 6.

Matériau	Module de Young (GPa)	CDT (K ⁻¹)
Silicium [12]	185	2,6.10 ⁻⁶
Inox [21]	195	17,3.10 ⁻⁶
Verre à souder [22]	70	19.10 ⁻⁶

Tableau 6 : Propriétés mécaniques des matériaux utilisés dans le procédé 2.

Les valeurs de σ_1 varient suivant que l'on considère l'épaisseur du verre fondu seul ($\approx 500\text{MPa}$) ou si l'on y ajoute celle de l'acier inoxydable (entre 124 et 517 MPa, si l'on utilise les propriétés de l'acier ou du verre respectivement). Un résumé de ces valeurs est donné dans le Tableau 7.

La résistance à la rupture du silicium varie entre 300 et 7000MPa [20] en fonction de la présence ou non de coins. Nos échantillons étant des carrés de $5 \times 5\text{mm}^2$ de surface, ils présentent des coins. Leur valeur de résistance à la rupture doit alors avoisiner les 300MPa. La contrainte appliquée par la colle lors du refroidissement devrait donc pouvoir entraîner la fracture de ces échantillons.

Propriétés utilisées	Epaisseur de raidisseur	Valeur de σ_1 (MPa)
Verre fondu seul	250 μm	124
Verre fondu + acier	1250 μm	517

Tableau 7 : Valeurs σ_1 de en fonction des paramètres utilisés.

II.3.i.a Qualité du collage

Ces résultats sont identiques à ceux obtenus dans le procédé 1 sans aucun raidisseur. Aucune fracture mécanique n'a eu lieu, et aucun effet raidisseur n'a été observé :

- Le cloquage a eu lieu pendant le recuit thermique à 520°C. La colle étant à l'état fondu n'empêche ni le cloquage, ni le détachement de ces cloques, comme illustré par les valeurs de densité et de surface des cloques détachées, visibles dans le Tableau 5.
- Le silicium n'a pas été collé sur toute sa surface, en témoignent les « falaises » abruptes et irrégulières de la Figure 21 (a). Ainsi, la contrainte n'a pas été appliquée sur toute la surface du silicium.
- Les zones de contact sont couvertes de trous, réduisant de fait la surface de contact entre le verre fondu et le silicium, et par conséquent la qualité du collage.

Notre hypothèse est ainsi que l'absence de fracture mécanique est due au contact insuffisant entre la colle et le silicium. Afin de vérifier cela, le procédé doit être optimisé afin d'en améliorer le collage.

II.4. Récapitulatif du procédé 2

Les essais réalisés présentent systématiquement un cloquage des couches implantées, cloques dont les exfoliations locales sont visibles sur le verre à souder durci. Des mesures d'EDX confirment que les particules visibles sur la colle correspondent aux cloques de silicium détachées et transférées.

L'absence de fracture mécanique après refroidissement semble être due au collage insuffisant, illustré par les trous présents sur toute la surface de contact de la colle, ainsi que par les bords de la zone de contact irrégulier, indiquant que toute la surface du silicium n'a pas été collée. Ce collage doit ainsi être optimisé afin d'entraîner la fracture.

III. Procédé 3

Comme illustré en Figure 1, Le procédé 3 est très similaire au procédé 2 à une différence près : le silicium est déposé sur la poudre de verre et l'acier inoxydable avant l'insertion dans le four.

III.1. Description du procédé

Les matériaux utilisés ici sont absolument identiques à ceux utilisés dans le procédé 2 : la colle est une poudre de verre Schott 8474, et le substrat métallique est une couche de 2,2mm d'épaisseur d'acier inoxydable. Nous espérons ainsi améliorer le collage : le silicium et la colle seront mis en contact pendant toute la durée de la fusion de cette dernière. Celle-ci va fondre directement sur le silicium, améliorant le contact.

III.1.i. Réalisation du procédé

Le procédé réalisé est schématisé en Figure 23.

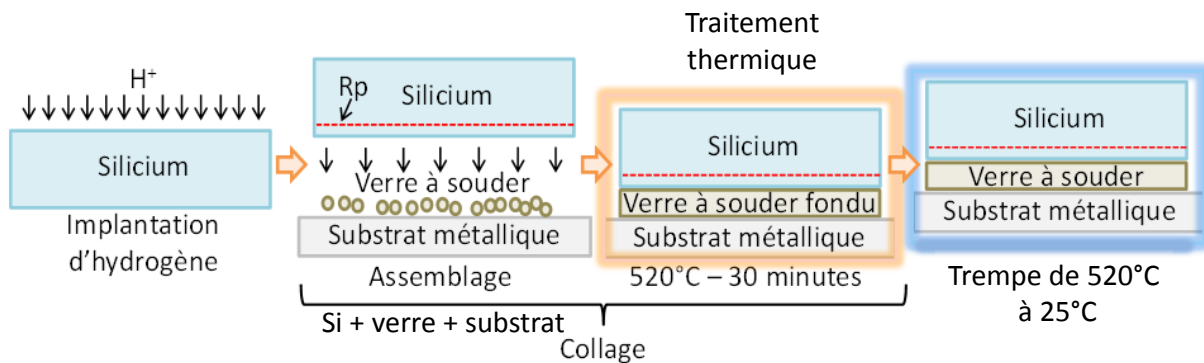


Figure 23 : Schéma représentant le protocole expérimental du Procédé 3.

III.1.i.a Implantation des échantillons :

Cette fois, dans le but d'obtenir une épaisseur de germe plus importante, les échantillons de silicium ont été implantés à une énergie de 80keV, dans les conditions décrites dans le procédé 1. Par ailleurs, des échantillons non implantés ont aussi été utilisés afin de vérifier l'induction d'une contrainte mécanique.

III.1.i.b Etape de collage et de traitement thermique :

C'est cette étape qui distingue particulièrement le procédé 3 du précédent. Cette fois, afin d'améliorer la qualité du collage et d'induire une contrainte mécanique suffisante pour entraîner la fracture, le silicium est placé sur la poudre de verre et l'acier inoxydable avant le recuit thermique nécessaire à la fusion de la colle. De cette façon, le contact entre le silicium et la colle s'effectue dès la fusion de cette dernière, en améliorant la qualité. Après recuit thermique à 520°C pendant 30 minutes, l'assemblage est sorti du four et le silicium est immédiatement pressé afin d'homogénéiser le collage. La couche de colle résultante est ainsi d'environ 250µm.

III.1.i.c Etape d'application de la contrainte mécanique :

La contrainte mécanique est ici induite de manière identique au procédé 2 : les échantillons sont sortis du four et laissés à refroidir à l'air libre pendant quelques dizaines de secondes.

III.2. Résultats

III.2.i. Silicium non implanté

Après quelques dizaines de secondes à l'air libre, la colle durcit suffisamment et un craquement retentit, soit le signe du décollement de l'échantillon de silicium. Les résultats obtenus sur du silicium non implanté sont illustrés sur la Figure 24. Plusieurs points peuvent être mis en évidence :

- Un transfert de couche a été obtenu. La contrainte mécanique a entraîné la fracture de l'échantillon.
- La couche transférée est épaisse : environ 300µm d'épaisseur en son centre, et est inhomogène et irrégulière. Un rayon de courbure est aussi observé, confirmant les hypothèses de courbure émises et représentées sur la figure 16.

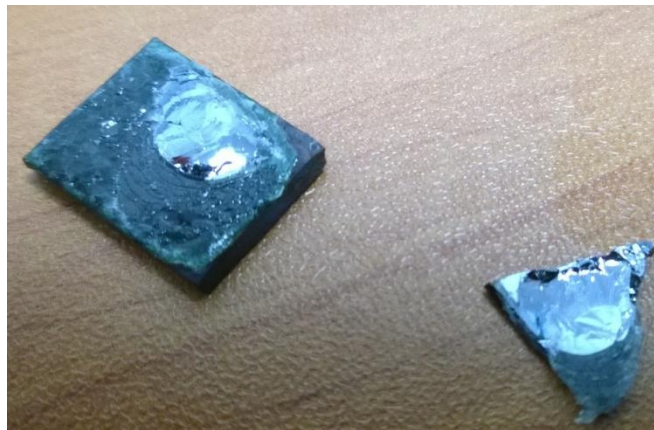
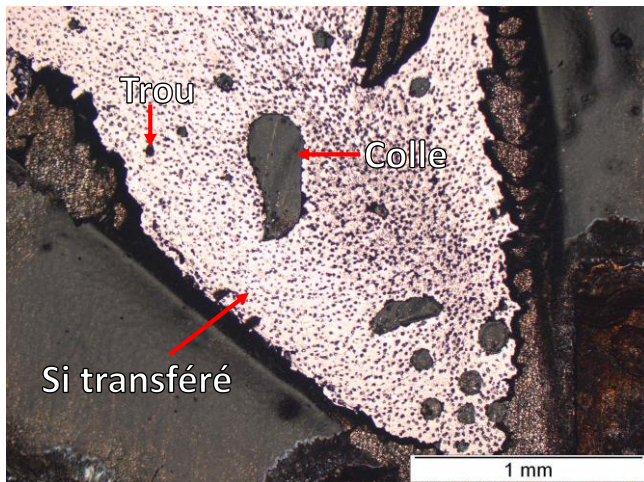


Figure 24 : Photographie d'un résultat obtenu par le détachement d'un échantillon non implanté par le procédé 3

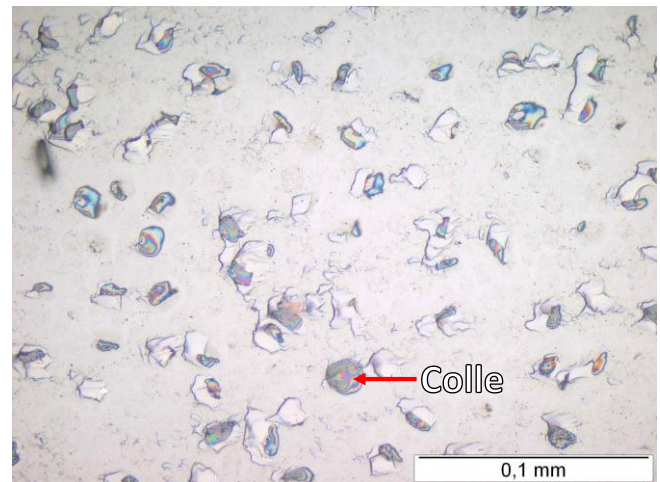
Cet essai valide le potentiel de cette méthode à induire une fracture mécanique lors du refroidissement de l'assemblage. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans le cas du glue-cleave [19] : le procédé réalisé ici est identique. Plus de détails sur les conclusions à apporter seront donnés dans les discussions.

III.2.ii. Silicium implanté

Les résultats obtenus peuvent être observés sur la Figure 25. La Figure 25(a) illustre une couche transférée de silicium sur le verre fondu durci, et Figure 25 (b) représente la surface du silicium (échantillon mère) après le procédé.



(a)



(b)

Figure 25 : Observations au microscope optique de (a) la couche transférée sur la poudre de verre durcie (b) le négatif (échantillon mère).

Ces résultats permettent d'amener plusieurs observations :

- **Une couche ultra-mince d'environ 700nm d'épaisseur de silicium a été transférée.**
- **Ce résultat valide la possibilité de guider la fracture mécanique par les défauts induits par l'implantation d'hydrogène. C'est la première fois qu'un tel résultat est reporté, soit un résultat pionnier.**
- Toute la surface de contact n'a pas été transférée cependant, indiquant une inhomogénéité dans le collage. La surface maximale transférée est d'environ 3mm².
- Par ailleurs, les surfaces détachées ont tendance à l'être sur les bords et dans les coins de l'échantillon, comme illustré en Figure 26 : la fracture semble bien se développer sur les bords, mais s'arrête quand on s'approche du centre.
- Des trous de différentes tailles sont présents sur les couches obtenues. Les gros trous correspondent aux trous déjà visibles sur la colle dans la Figure 21 (b).
- Les petits trous visibles sur toute la surface de la couche transférée sont des cloques détachées. Le silicium implanté a ainsi cloqué pendant le recuit thermique, mais les défauts étendus toujours présents au sein de la couche étaient suffisants pour guider la fracture mécanique.
- Le scénario possible du détachement pourrait être le suivant : lors du recuit à 520°C, la colle est dans un état fondu. Son effet raidisseur est alors minimal, et est donc insuffisante pour empêcher le cloquage. Lors de la trempe à température ambiante, la colle durcit et la différence de CDT induit une contrainte sur le silicium qui se fracture en conséquence. La fracture suit alors la zone fragilisée où sont présents les défauts étendus induits par l'implantation d'hydrogène, toujours présents après le cloquage.
- La fracture se déroule après la sortie du four : le transfert ayant lieu à température ambiante, son mécanisme ne peut pas être le même que dans le procédé Smart-Cut™.
- Par ailleurs, le cloquage et le transfert étant mutuellement exclusifs dans le procédé Smart-Cut™, la présence des deux visibles dans les résultats confirment la propagation de la fracture par la contrainte mécanique.

- Contrairement à l'échantillon non implanté, le transfert obtenu avec l'échantillon implanté ne présente aucune courbure.

Ce résultat démontre ainsi la possibilité de guider la fracture mécanique par les défauts induits par implantation d'hydrogène.

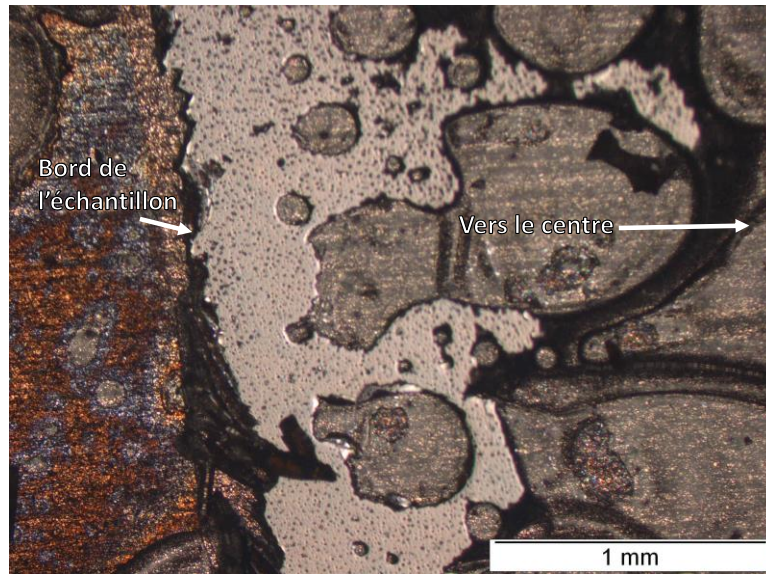


Figure 26 : Exemple de détachement sur les bords sans continuité vers le centre

III.3. Discussions

Ce procédé présente deux différences majeures avec le procédé 2 : d'une part, la fracture mécanique a bien lieu, y compris lorsque le silicium utilisé n'est pas implanté. D'autre part, l'utilisation de silicium implanté permet le transfert de couches ultra-minces, les défauts étendus induits par l'implantation guidant efficacement la fracture. Ces deux différences majeures vont donc être discutées. Ces résultats confirment en tout cas notre hypothèse mettant en cause la qualité du collage dans le procédé 2.

III.3.i. Fracture mécanique

Comme supposés dans les discussions du procédé 2, la contrainte induite par la poudre de verre et le substrat d'acier inox est suffisante pour entraîner la fracture du silicium.

La fracture de l'échantillon non implanté met en évidence un faible rayon de courbure lors de la fracture. Argoud [16] relie le rayon de courbure entraîné par la contrainte aux propriétés des couches collées dans (4), où R est le rayon de courbure, h_1 et h_2 sont respectivement l'épaisseur du silicium et de la couche contraignante, E_1 et E_2 leurs modules de Young respectifs, $\Delta\alpha$ la différence de CDT entre les deux couches, et ΔT le gradient thermique appliqué pour la contrainte.

$$R = \frac{h_2}{\Delta\alpha \cdot \Delta T} \left[\frac{E_1}{E_2} \left(\frac{h_1}{h_2} \right)^3 + 1 \right] \quad (4)$$

Cette relation, à comparer à (3), met en évidence un problème inhérent à cette méthode :

afin d'induire une contrainte suffisante pour entraîner la fracture mécanique, le gradient de température et le CDT de la couche contraignante doivent être suffisamment élevées. Cependant, plus la contrainte est grande, plus le rayon de courbure sera faible, et donc la courbure entraînée sera importante, menant au détachement de couches très inhomogènes comme illustré en Figure 27. Plusieurs observations peuvent être réalisées grâce à la relation (4) :

- Une mesure des épaisseurs obtenues sur les échantillons non implantés détachés par le procédé 3 indiquent un rayon de courbure d'environ 0,8 cm pour la couche détachée. Ce rayon de courbure est extrêmement faible, puisqu'il entraîne une amplitude d'épaisseur de 160 μm sur un échantillon de 3,3 mm de diamètre.
- La mesure de ce même rayon de courbure en utilisant les propriétés des matériaux donne un rayon de courbure d'environ 17 cm. La différence avec la mesure expérimentale est importante, la seule hypothèse est l'influence de la couche supplémentaire de colle dont l'influence n'a pas été considérée.
- L'utilisation d'une couche d'acier inoxydable plus fine – de 100 μm d'épaisseur – entraîne une nette augmentation du rayon de courbure, qui passe de 17 à environ 71 cm.

Même si ces valeurs ne semblent ainsi pas pouvoir s'appliquer dans notre cas, l'utilisation d'une couche métallique plus fine semble être une voie prometteuse pour la réduction du rayon de courbure, donc la propagation d'une fracture plus parallèle à la surface.

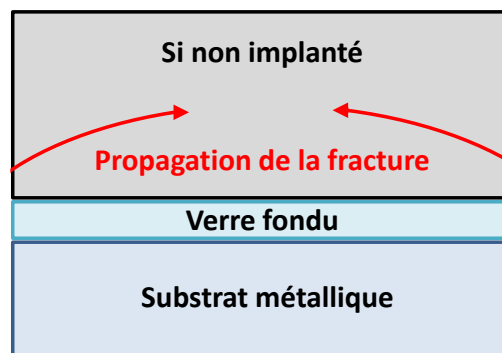


Figure 27 : Schéma représentant la propagation de la fracture avec un rayon de courbure telle que visible dans le procédé 3.

III.3.ii. Guidage de la fracture par implantation d'hydrogène

En plus de la fracture mécanique, ces résultats illustrent la possibilité de guidage de cette fracture par les défauts induits par l'implantation d'hydrogène :

- Les couches détachées ont une épaisseur homogène, affichant un contraste particulièrement important comparé aux couches épaisses détachées en utilisant ce procédé sur du silicium non implanté. Des observations MEB de la tranche d'une couche détachée confirment son épaisseur, aux alentours de 710nm.
- Les trous observés sur toute la surface détachée correspondent en taille et en densité aux cloques détachées dans la plupart des résultats précédents. Le cloquage/détachement des cloques et le transfert ne sont donc pas mutuellement exclusifs dans notre cas : une couche cloquée/aux cloques détachées contient toujours suffisamment de défauts pour guider la fracture lors d'un détachement induit par la contrainte mécanique. Un tel scénario est impossible dans le cas du

Smart-Cut™ [23] [4], où la présence du cloquage exclue la possibilité d'un transfert, et vice-versa.

- La raison de la présence de ces trous est évidente : 520°C pendant 30 minutes est un traitement thermique largement suffisant pour induire le cloquage d'une couche sans raidisseur. La colle étant dans un état fondu à ce moment-là, n'a pas la rigidité nécessaire pour prévenir le cloquage ainsi que le détachement de ces cloques.
- Par ailleurs, les trous observés traversant la couche transférée de part en part, prouvent une nouvelle fois que la couche transférée est d'une épaisseur correspondant à l'énergie d'implantation.
- Les surfaces de silicium exfoliées sont cependant faibles, avec une surface maximum observée d'environ 3mm². La propagation de la fracture se déroule ainsi comme illustré sur la Figure 28. Le déplacement de la fracture vers l'interface de collage reste difficile à expliquer, même si l'on suppose qu'il s'agit une nouvelle fois d'un problème d'adhérence du verre fondu sur le silicium.

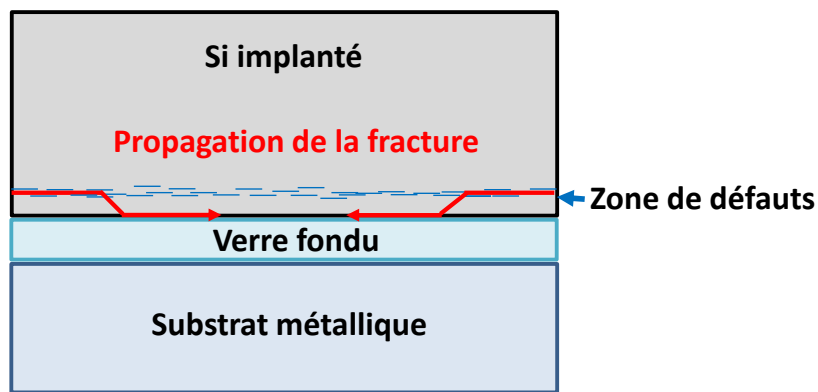


Figure 28 : Schéma représentant la propagation de la fracture telle que visible dans le procédé 3 pour un échantillon implanté

Cette expérience nous permet ainsi de prouver que l'association de l'implantation d'hydrogène et de la contrainte mécanique autorise le détachement de germes de silicium monocristallin d'épaisseur souhaitée : le guidage de la fracture par les défauts étendus induits par l'implantation est possible, de façon similaire à un guidage par initiation laser.

Dans le cas présent, l'initiation à la fracture n'est pas présente sur le bord du wafer, mais sur la surface entière du wafer à détacher, à la profondeur souhaitée. Ainsi, une fois la fracture initiée, celle-ci est guidée par les nanofissures déjà présentes au sein du matériau afin de réduire au maximum l'énergie de fracture. La couche détachée est ainsi continue et d'épaisseur correspondante à la profondeur d'implantation des ions hydrogènes, responsables de ces nanofissures.

III.4. Récapitulatif du procédé 3

Les principaux essais réalisés par le procédé 3 sont résumés dans le Tableau 8.

Etat du silicium	Assemblage	Résultats	Epaisseurs détachées
Implanté	Procédé 3	Exfoliation partielle	710 nm
Non implanté	Procédé 3	Exfoliation	≈ 300 μm

Tableau 8 : Principaux essais réalisés par la méthode du verre à souder

Ces résultats ont mis en évidence plusieurs conclusions :

- Le guidage de la fracture mécanique par l'implantation d'hydrogène est possible, et peut exister simultanément au cloquage.
- Le transfert de couches ultra-minces de 700 nm d'épaisseur et de 3 mm² de surface a été réalisé, soit un résultat pionnier.

Pour la dernière étape, il reste à trouver une colle adaptée et ne nécessitant pas de recuit à haute température.

IV. Procédé 4

Afin d'empêcher le cloquage de l'échantillon avant son transfert, un nouveau procédé a été mis en place. Le but est ici la réalisation d'un procédé où le traitement thermique du silicium implanté sera totalement contrôlé.

IV.1. Description du procédé

Ce procédé, dérivé du procédé Cold Split [17], est illustré sur la Figure 29. Après implantation et recuit thermique induisant la croissance des microfissures au sein du silicium, celui-ci doit être collé sur un substrat métallique à l'aide d'une colle polymérique. Une fois la colle séchée, l'assemblage est trempé dans un dewar d'azote liquide, qui induira la contrainte mécanique et devrait permettre le transfert d'une couche ultra-mince.

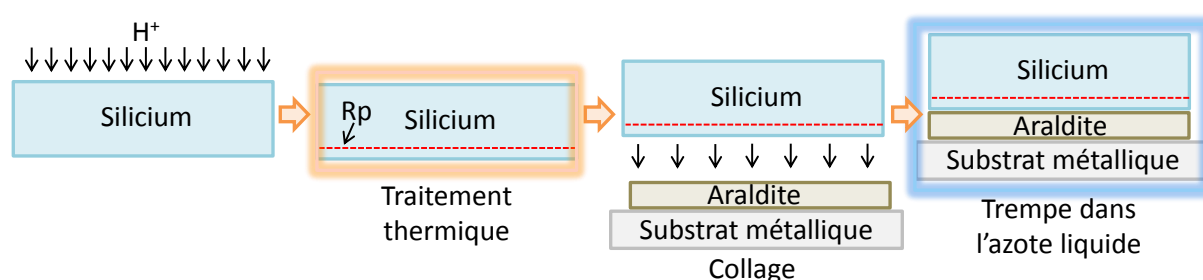


Figure 29 : Schéma représentant le protocole expérimental du Procédé 4.

IV.1.i. Réalisation du procédé

IV.1.i.a Implantation des échantillons :

L'implantation utilisée dans ce procédé est de 80 keV.

IV.1.i.b Etape de traitement thermique :

Dans ce procédé, le traitement thermique doit avoir lieu avant l'étape de collage, les colles utilisées ne résistant pas à la chaleur. L'échantillon est ainsi recuit à divers budgets thermiques dans le four tubulaire sous air afin d'induire la croissance des défauts induits.

IV.1.i.c Etape de collage:

- **Choix du substrat** : afin de réduire le rayon de courbure comme discuté dans le procédé 3, une couche d'acier inoxydable fin, de 100 μm d'épaisseur, sera ici utilisée.
- **Choix de la colle** : différents essais de collage ont été réalisés afin de trouver une colle polymérique permettant le transfert sur le substrat d'acier. La seule colle ayant montré le transfert d'une couche est une colle à deux composants Araldite Metal, celle-ci sera utilisée.
- **Collage** : Les deux composants de la colle sont pesés et consciencieusement mélangés à masse égale. Après le mélange, la colle est rapidement appliquée sur la face implantée du silicium à l'aide d'une spatule, puis le tout est assemblé sur le substrat

d'acier inoxydable, et pressé afin d'égaliser l'épaisseur de la colle, estimée à environ 150 μm . L'ensemble est ensuite laissé à sécher pendant un minimum de 4 h à température ambiante.

IV.1.i.d Etape d'application de la contrainte mécanique :

Dans ce procédé 4, l'application de la contrainte doit être faite sans recuit thermique, afin d'éviter le cloquage des échantillons. Ainsi, les échantillons sont plongés entièrement dans de l'azote liquide pendant quelques secondes.

IV.2. Résultats

Après quelques secondes dans l'azote liquide, l'assemblage émet une onde sonore indiquant la fracture du silicium. Les essais réalisés ont présenté différents types de résultats en fonction du recuit thermique subi par l'échantillon.

IV.2.i. Echantillons recuits à 450°C – 20 minutes

Le résultat obtenu est visible en Figure 30. La Figure 30 (a) présente une photographie du type de résultats obtenus : en rose est visible la couche transférée sur l'araldite et l'acier inoxydable. A sa gauche se trouve son substrat initial. La Figure 30 (b) présente une observation MEB de la surface de la couche transférée obtenue.

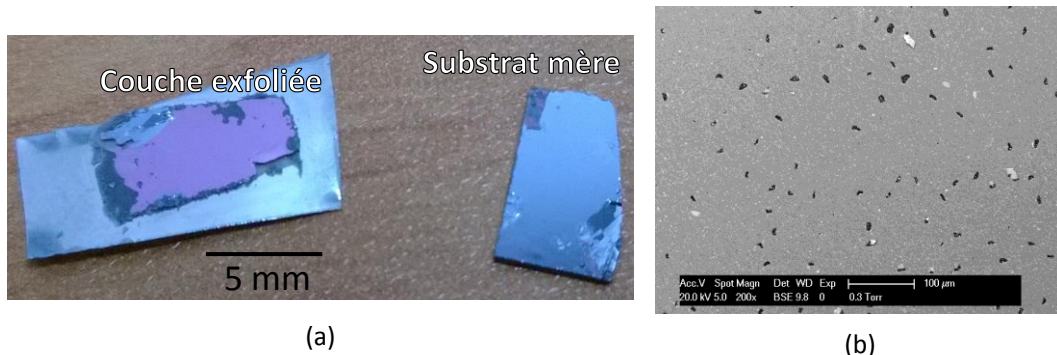


Figure 30 : (a) image du détachement d'un échantillon écaillé après trempe dans l'azote liquide, (b) observations MEB de la surface détachée

Différentes observations peuvent être faites :

- Une couche de silicium d'environ 700 nm a été détachée. La couche a été détachée sur presque toute la surface de l'échantillon.
- La surface de la couche détachée présente des exfoliations locales dues à des cloques détachées.
- Le recuit thermique subi par l'échantillon était sans doute trop élevé, et a mené au cloquage de la couche avant collage.
- L'utilisation d'une couche d'acier plus fine, donc la réduction du rayon de courbure, semble avoir permis le transfert de couches de surface plus importantes.
- Une nouvelle fois, le guidage de la fracture mécanique par les défauts induits par l'implantation est observé.

IV.2.ii. Echantillons recuits à 450°C – 15 minutes

Les résultats obtenus sont visibles en Figure 31. La Figure 31(a) présente une photographie du résultat obtenu, et la Figure 31 (b) une observation MEB de la surface transférée.

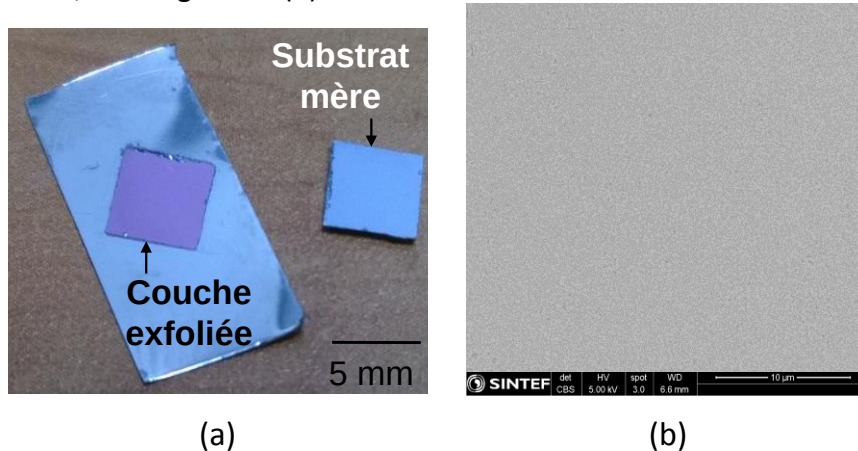


Figure 31 : (a) Couche de silicium exfoliée et substrat restant après recuit thermique de 15 min à 450 °C, (b) observation MEB de la surface de la couche exfoliée

Ce résultat mène aux observations suivantes :

- **Une couche ultra-mince d'épaisseur souhaitée a été détachée.**
- **Toute la surface de l'échantillon a été détachée.**
- Une observation MEB de la surface montre que la couche détachée ne contient aucun trou. Le recuit thermique réalisé permet donc la croissance des défauts étendus au sein du silicium sans pour autant entraîner son cloquage.

L'objectif initial de ce travail, le transfert d'un germe de silicium de très bonne qualité, est ainsi atteint.

Des mesures de rugosité par AFM ont été effectuées sur ces couches, comme illustré en Figure 32. Des valeurs de rugosité $R_a = 5,9$ nm et $R_{RMS} = 7,6$ nm ont été déterminées. Ces valeurs sont légèrement supérieures aux valeurs de rugosité habituelles du Smart-Cut™ [24], mais restent très faibles par rapport aux résultats obtenus par les autres procédés.

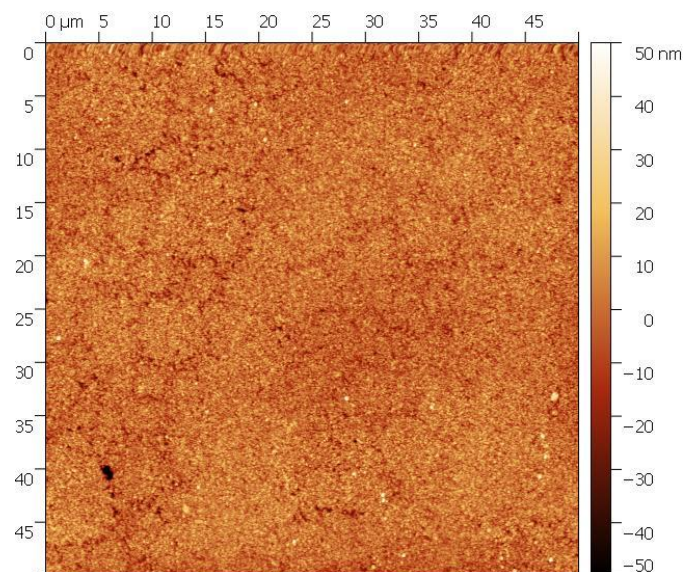


Figure 32: Image AFM de la topographie d'un film transféré.

IV.2.iii. Echantillons recuits moins de 450 °C – 15 minutes.

Ici, à la place des germes, on obtient des couches minces dont l'épaisseur est fonction du recuit thermique subi par l'échantillon avant le collage. Ces couches sont illustrées sur la Figure 33, et leurs valeurs d'épaisseurs sont résumées dans le Tableau 9.

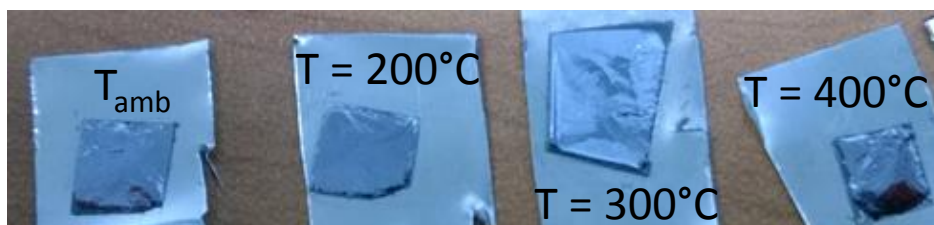


Figure 33 : Différentes couches obtenues à l'aide de différents recuits thermiques

Implantation	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (min)	Epaisseur détachée (μm)
Pas d'implantation	Pas de recuit	Pas de recuit	124±15
80keV – 7.10^{16} at/cm ²	200	60	105±10
80keV – 7.10^{16} at/cm ²	300	60	83.5±10
80keV – 7.10^{16} at/cm ²	400	60	76±7

Tableau 9 : Epaisseurs de couches détachées en fonction de leur recuit thermique

Les épaisseurs détachées sont particulièrement diverses, allant de quelques dizaines à plus de cent micromètres. Cela semble indiquer une influence du recuit thermique sur l'épaisseur détachée. Ce résultat est remarquable et inattendu, car il permet d'accéder directement à des échantillons d'épaisseur modulable sans aucune autre étape supplémentaire. Cependant, les mécanismes mis en jeu sont encore très mal compris.

IV.3. Analyses et discussions

Les propriétés des matériaux utilisés dans ce procédé sont résumées dans le Tableau 10.

Matériau	Module de Young (GPa)	CDT (K ⁻¹)
Silicium [12]	185	$2,6.10^{-6}$
Acier Inox [21]	195	$17,3.10^{-6}$
Araldite métal [25]	2,5	44.10^{-6}

Tableau 10 : Propriétés des matériaux utilisés dans le procédé 4.

Dans ce procédé, l'épaisseur détachée est liée au recuit thermique subi par l'échantillon avant le collage. Trois régimes sont observés :

- Recuit supérieur à la limite de cloquage : l'échantillon cloque avant le collage sur substrat contraignant. Le transfert d'un germe ultra-mince est effectué, mais celui-ci

contient des petits trous, de façon similaire aux résultats du procédé 3.

- Recuit inférieur à la limite du cloquage : l'échantillon ne cloque pas avant collage, mais le recuit thermique a tout de même permis une croissance suffisante des défauts étendus pour guider la fracture mécanique.
- Températures inférieures : le budget thermique est insuffisant pour permettre la croissance des défauts nécessaire au guidage de la fracture. La fracture a tout le même lieu, et des couches plus épaisses, entre quelques dizaines et une centaine de micromètres d'épaisseur, sont obtenues.

Si les deux premiers régimes fonctionnent de façon similaire à ce qui a été observé dans le procédé 3, le dernier cas est intéressant et encore plus prometteur : la variation en épaisseurs observée semble liée au recuit thermique réalisé avant collage. En effet : plus le recuit thermique réalisé est important, et plus l'épaisseur moyenne mesurée est faible. Les mécanismes mis en jeu semblent cependant particulièrement complexes.

Ce mécanisme pourrait être particulièrement intéressant : des couches issues d'une même campagne d'implantation pourraient ainsi être découpées, sans pertes, en couches d'épaisseurs variables, simplement en modifiant le recuit thermique avant collage. Ce type de couches serait idéal pour une utilisation dans un procédé de fabrication de cellules solaires. De tels essais de cellules solaires seront décrits dans le chapitre 4.

L'influence de l'implantation sur la propagation de la fracture et l'épaisseur détachée doit cependant être étudiée.

IV.3.i. Observation TEM des défauts induits

Afin d'observer la croissance des défauts étendus au sein du silicium implanté en fonction de leur température, et particulièrement d'observer la nature des défauts permettant la fracture du silicium dans nos conditions, des mesures de microscopie en transmission ont été réalisées. Les images obtenues peuvent être observées en Figure 34. Des défauts plats majoritairement parallèles à la surface sont clairement observables sur ces images : il s'agit de *platelets*. On observe une évolution claire de la croissance de ces *platelets* en fonction du recuit thermique : si, après implantation, on observe des *platelets* de longueur moyenne d'environ 14 ± 2 nm, ils ont un diamètre moyen de 19 ± 2 nm après recuit à 300 °C pendant 60 minutes. Le recuit thermique permet ainsi l'amélioration des conditions pour obtenir un détachement parallèle à la surface. Après un recuit à 400 °C pendant 60 minutes, la taille des *platelets* n'est plus significative car on observe des nanofissures (dus à la coalescence de *platelets*), précurseurs de fracture : dans des conditions optimales, en présence d'un raidisseur, ces nanofissures entraîneraient, avec l'ajout d'un recuit thermique, la fracture pleine plaque de la couche implantée. Il est toutefois important de noter que, jusqu'à un recuit à 400°C pendant 60 minutes, les défauts observés restent majoritairement des *platelets*, et très peu de microfissures sont observées. A cette température, la couche est ainsi fragilisée, mais avec peu de surfaces libres. Il n'est ainsi pas surprenant que la fracture ne puisse pas être guidée à ce stade.

Ces observations semblent confirmer les études rapportées au premier chapitre : quand le budget thermique appliqué au silicium augmente, la densité des *platelets* diminue tandis que leur taille augmente, ce qui correspond à une croissance des défauts par mûrissement d'Ostwald. Les défauts croissent ainsi de façon compétitive, les petits défauts étant absorbés

par les gros défauts environnants, jusqu'à ce qu'ils croissent suffisamment pour se croiser et entraîner la formation de nanofissures, puis de microfissures. Un recuit plus important est alors nécessaire pour permettre la croissance des microfissures qui guideront la fracture.

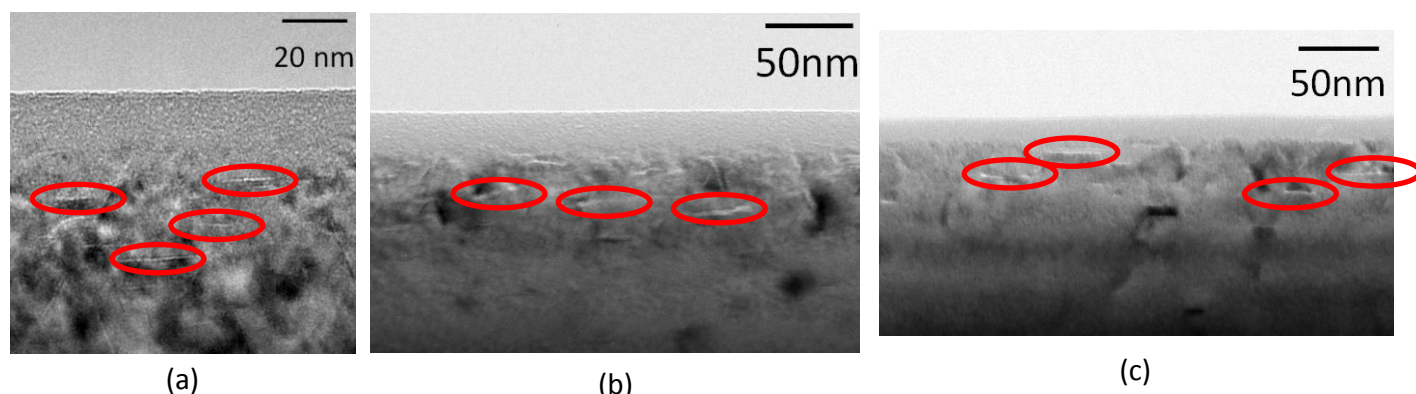


Figure 34 : Observations des défauts induits par l'implantation (a) sans traitement thermique (b) après un recuit à 300°C pendant 60 minutes (c) après un recuit à 400°C pendant 60 minutes

Grisolia *et al.* [26] ont étudié l'influence du recuit thermique dans des conditions d'implantation très similaires aux nôtres : à 70 keV, avec une fluence de quelques 10^{16} H^+ /cm², et pour une température de recuit de 450 °C. Les valeurs obtenues sont résumées dans la Figure 35. Pour 15 minutes de recuit, le diamètre moyen des défauts observés est d'environ 17,5 nm. Ces valeurs sont cohérentes avec ce qui a été observé dans les observations TEM ci-dessus, mais n'expliquent pas cette limite distinguant un détachement épais et l'exfoliation du germe.

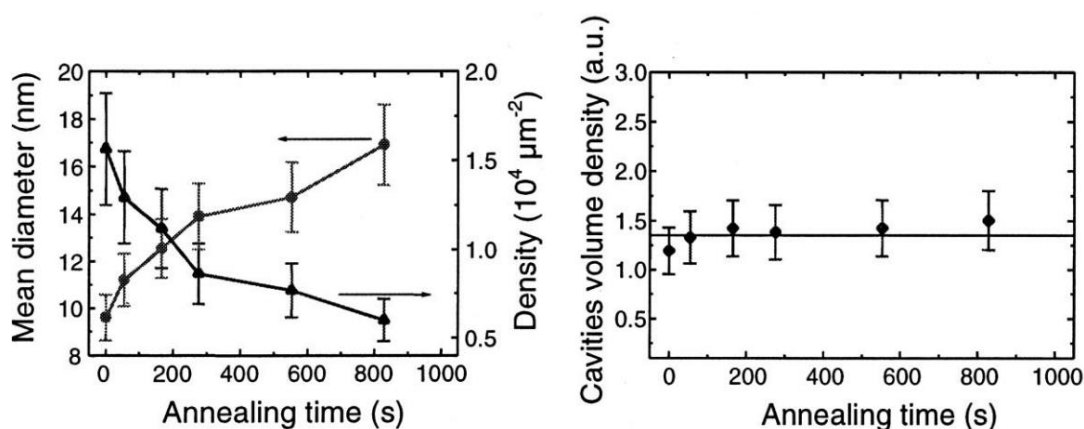


Figure 35 : Impact du recuit à 450 °C sur une implantation d'hydrogène à 70 keV avec une fluence de quelques 10^{16} H^+ /cm² [26].

Par ailleurs, Huang *et al.* [27] observent que le cloquage est un phénomène instantané se déroulant lorsque la pression dans les microfissures est suffisamment importante pour entraîner la fracture verticale de ces dernières. Il est donc possible d'extrapoler la taille des microfissures entraînant le cloquage par le diamètre de ces dernières. Dans le cas d'un recuit sans raidisseur tel qu'observé dans le procédé 1, le diamètre moyen des microfissures générant le cloquage est ainsi estimé à 3,66 μm , soit deux ordres de grandeur supérieur aux cloques et microfissures observées par TEM et par Grisolia.

Ces observations nous permettent ainsi ces conclusions :

- La différence de tailles entre les défauts observés par microscopie et les défauts

nécessaires pour entraîner le transfert d'un germe est différente de deux ordres de grandeur. Dans un cas, des *platelets* sont observés, tandis que ce sont des microfissures qui permettent le transfert.

- Cette différence explique le détachement de couches de silicium plus épaisses lorsque le recuit est inférieur à la limite de cloquage : la couche n'est alors pas suffisamment fragilisée pour guider la fracture mécanique. L'absence de microfissures en est la cause.
- Une maîtrise des de la nature et de la densité des défauts existants pourra ainsi permettre un contrôle de l'épaisseur obtenue.
- Les mécanismes précis régissant ces interactions doivent cependant être étudiés en profondeur.

Par ailleurs, la fluence et l'énergie d'implantation modifiant le recuit thermique nécessaire à la création de cloques, l'optimisation d'un tel procédé doit aussi se faire dépendamment de ces paramètres.

IV.4. Récapitulatif du procédé 4

Différents recuits ont ainsi été réalisés dans le four tubulaire afin de trouver le budget thermique optimal. Trois types de résultats ont été obtenus, en fonction de la situation de croissance des défauts étendus. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 11.

Recuit thermique	Croissance des défauts	Couche détachée
$T \leq 400^{\circ}\text{C}$	Platelets	Epaisse
$450^{\circ}\text{C} - 15 \text{ minutes}$	Microfissures	710 nm – continue
$450^{\circ}\text{C} - 20 \text{ minutes}$	Microfissures + blisters	710 nm – écaillée

Tableau 11 : résultats obtenus par la variation du traitement thermique du silicium implanté

Ces résultats ne sont valables que pour cette association énergie d'implantation/fluence, et doivent être réalisés à nouveau pour chaque nouvelle implantation. Ainsi, des résultats non présentés implantés à 80keV avec une fluence plus basse de $5.10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ont illustré que l'un des budgets thermiques trouvés pour atteindre la limite du cloquage est de 550°C pendant 3 minutes.

Si la limite de cloquage est dépassée, le résultat est identique à celui visible en Figure 30. Lorsque la limite de cloquage est juste atteinte sans être dépassée, les résultats optimaux sont obtenus : une couche ultra-mince continue de silicium est détachée.

Les germes continus obtenus ont été étudiés : une couche de silicium a été déposée par PECVD pour en tester la cristallisation.

V. Récapitulatif des résultats obtenus

Les différents résultats obtenus en fonction du procédé sont résumés dans le Tableau 12.

Procédé	Matériaux utilisés	Méthode de fracture	Résultats obtenus	Epaisseurs détachées	Autres
1	Substrat Al + colle (argent, pâte d'Al) ; bande adhésive Al ; dépôt Al	Implantation d'hydrogène + recuit	Cloquage, CD + CND	Cloques détachées de 240 et 710 nm (20 et 80 keV respectivement)	Haute température
2	Poudre de verre, substrat acier inoxydable	Fracture mécanique guidée par implantation	Cloquage, CD + CND	Cloques détachées de 240 nm	Haute température
3	Poudre de verre, substrat acier inoxydable	Fracture mécanique guidée par implantation	Transfert d'une couche cloquée	Germes de 710 nm	Haute température
4	Araldite, acier inoxydable	Fracture mécanique guidée par implantation	Transfert de couches exfoliations de couches épaisses	Germes de 710 nm + couches jusqu'à 124 µm.	Basse température

Tableau 12 : récapitulatif des résultats obtenus par les différents procédés présentés.

Différents types de résultats ont ainsi été obtenus, dont les plus notables sont le détachement de germes de 710 nm d'épaisseur, ainsi que celui de couche plus épaisses, dont l'épaisseur est variable en fonction du traitement thermique subies avant le collage. Le cloquage des couches implantées reste utilisable lorsque les blisters sont transférés sur le substrat pour la croissance de couches multi-cristallines, et est en cours d'étude.

Les germes de 710 nm détachées par le procédé 4 doivent désormais être utilisés pour la cristallisation de couches amorphes déposées.

VI. Utilisation des germes ultra-minces détachées par le procédé 4 pour la cristallisation

L'objectif de la mise en œuvre d'une technique de détachement de germes de silicium cristallin est la possibilité de les utiliser pour la croissance d'une couche de silicium cristallin, d'épaisseur souhaitée. Des couches de silicium amorphe ont été déposées par PECVD sur les germes obtenus. Par la suite, ces couches sont traitées thermiquement afin d'en entraîner la cristallisation.

VI.1. Dépôt de la couche de silicium amorphe

Les dépôts ont été réalisés dans l'enceinte de PECVD du laboratoire GREMI à Orléans, France. Par l'insertion de gaz (silane SiH_4 et Argon Ar) à des débits de 1,2 et 30 sccm (pour *standard cube centimeter per minute*, centimètres carrés standards par minute) respectivement dans une enceinte sous vide (à 22 Pa), puis par l'application d'un courant basse fréquence de puissance 10 W entre une électrode et l'enceinte, un plasma est créé. La réaction chimique induite dans le plasma mène au dépôt d'atomes de silicium sur l'échantillon. Il faut environ 4 h de temps pour un dépôt d'environ 1 μm d'épaisseur.

Deux possibilités existent lors d'un dépôt de silicium avec cette enceinte : un dépôt à température ambiante sera nanocristallin – contenant des cristaux nanométriques dans une matrice amorphe – tandis qu'un dépôt à environ 100 °C sera purement amorphe. Pour commencer, des couches nanocristallines ont été déposées à température ambiante : la couche déposée étant toujours collée à l'araldite, un traitement en température pourrait entraîner sa fluidification voire son incinération : un germe de 710nm d'épaisseur ne pourrait supporter la destruction de son support et serait détruit subséquemment. Une couche d'environ 1 μm d'épaisseur est ainsi déposée sur les germes obtenus, qui sont ensuite traités thermiquement afin de cristalliser la couche déposée. Un exemple de germe avant et après dépôt est visible en Figure 36.



Figure 36 : Photographie d'un germe de silicium détachée (a) avant dépôt et (b) après dépôt d'une couche de silicium amorphe nanocristalline d'une épaisseur de 1 μm .

VI.2. Mesures de cristallinité

Afin de vérifier si les couches de silicium amorphe déposées sur nos couches germes peuvent suivre la cristallinité de ces dernières, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées avant et après recuit à 500°C pendant 30 minutes. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 37.

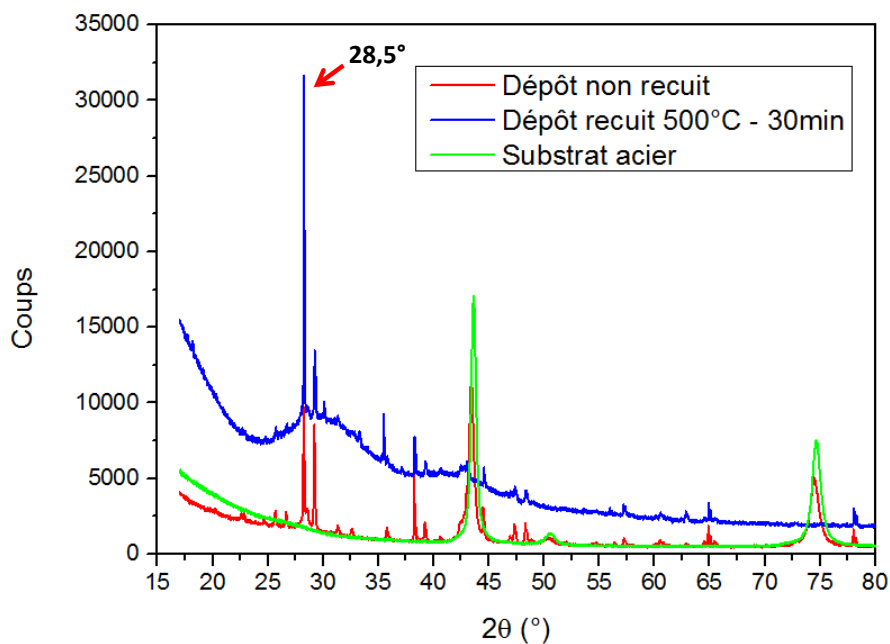


Figure 37 : Mesures DRX d'un germe détaché de silicium monocristallin avant et après recuit de cristallisation d'une couche amorphe, et du substrat d'acier.

Rappelons que les couches germes utilisées ont été exfoliées sur un substrat d'acier. Une mesure de DRX d'un substrat d'acier vierge a ainsi été réalisée afin d'identifier les pics liés à la couche de silicium déposée. On peut alors observer que le seul pic propre au silicium d'après les spectres de la Figure 37 se situe à $28,5^\circ$. Ce pic est identifié comme correspondant à la famille de plans $\{111\}$, ce qui correspond parfaitement à l'orientation de nos couches germes. Toutefois, en regardant les pics avant (spectre rouge) et après recuit (spectre bleu), on constate que, une amorphisation plus prononcée est observée après recuit, comme en témoigne la « patate » visible sous le pic du silicium à $28,5^\circ$. Ceci stipulerait que le recuit aurait conduit à une amorphisation de la couche plutôt qu'à sa cristallisation, contrairement à ce qui était attendu et généralement observé dans la littérature.

Ces résultats restant très sommaires, il est délicat à ce stade de caractériser le potentiel des couches germes détachées pour la cristallisation de silicium amorphe. De plus amples essais de dépôt et de recuits sont ainsi nécessaires, ainsi que des mesures de DRX supplémentaires, notamment en incidence rasante.

Conclusion de chapitre

Dans ce chapitre, les protocoles expérimentaux précis ainsi que les résultats en découlant ont été décrits.

Dans le procédé 1, l'adaptation à bas coût du procédé Smart-Cut™ a systématiquement entraîné le cloquage, voire le *blistering* des échantillons implantés. Une étude de l'efficacité des raidisseurs utilisés a ainsi été réalisée, ayant permis plusieurs observations :

- L'influence du CDT des matériaux est déterminante : une différence de CDT trop élevée entraînera nécessairement le décollement ou la fracture du silicium en cas de gradient thermique.
- La qualité du collage est la principale faiblesse de ce procédé : la qualité du collage a été observée comme étant primordiale à la bonne qualité du raidisseur. Dans notre cas, tous les essais se sont terminés par le décollement du substrat raidisseur, indiquant un collage insuffisant.

Cependant, des possibilités d'utiliser l'un des raidisseurs (la pâte d'aluminium) pour la croissance de couches multi cristalline sur les cloques détachées existe.

Dans un second temps, l'utilisation de l'implantation d'hydrogène comme guide pour la fracture mécanique a été présentée.

Le procédé 3 a ainsi démontré la possibilité de guider la fracture mécanique par l'induction de défauts au sein de la couche implantée. Des germes de 710 nm d'épaisseur, ainsi que des couches plus épaisses de 300 μm ont été détachés.

Le procédé 4 a optimisé ces procédés avec l'utilisation de matériaux moins contraignants permettant de réduire la courbure des échantillons détachés.

Trois régimes ont ainsi été observés en fonction du traitement thermique subi par le silicium avant le collage :

- Quand le traitement thermique dépasse la limite de cloquage, une couche continue mais cloquée est détachée.
- Quand le traitement thermique est inférieur à la limite du cloquage, un germe de silicium d'excellente qualité et sans cloquage est détachée.
- Quand la température est inférieure ou égale à 400 °C, la fracture ne suit plus l'implantation d'hydrogène, et la couche détachée est plus rugueuse et plus épaisse.

La littérature est assez encourageante quant à la possibilité d'utiliser des couches germes pour la cristallisation de silicium amorphe, la caractérisation des germes de silicium obtenus doit être approfondie par de nouveaux essais de dépôts et de recuits.

Les couches plus épaisses quant à elles sont très intéressantes : si les mécanismes accompagnant leur détachement sont encore assez flous, il semble qu'une modulation de l'épaisseur obtenue lors de la fracture soit possible en modifiant le traitement thermique subi par le silicium avant collage. S'il est ainsi possible d'obtenir une couche d'épaisseur souhaitée à l'aide d'un simple procédé et en modifiant simplement le traitement thermique, il serait possible de détacher une couche d'épaisseur souhaitée simplement, et d'éviter la consommation excessive de silicium monocristallin sans pour autant utiliser un germe pour la croissance. L'étude des mécanismes précis mis en jeu dans ce procédé est donc cruciale et est en cours actuellement.

Dans le chapitre suivant, les couches détachées décrites dans ce chapitre seront utilisées pour la production de cellules solaires qui seront ensuite caractérisées.

Bibliographie

- [1] B. Aspar, H. Moriceau, E. Jalaguier, C. Lagahe, A. Sousbie, B. Biasse, A. Papon, A. Claverie, J. Grisolia, G. Benassayag, F. Letertre, O. Rayssac, T. Barge, C. Maleville et B. Ghyselen, «The Generic Nature of the Smart-Cut Process for Thin Film Transfer,» *Journal of Electronic Materials*, vol. 30, n° 17, pp. 834-840, 2001.
- [2] M. Bruel, B. Aspar et A.-J. Auberton-Hervé, «Smart-Cut: A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, n° 13B, pp. 1636-1641, 1997.
- [3] B. Gu, H. Liu, Y. Mai, X. Feng et Q. Yu, «Fracture mechanics analysis on Smart-Cut technology. Part 2: Effect of bonding flaws,» *Acta Mechanica Sinica* 25, 197, 2008.
- [4] M. Nastasi, T. Höchbauer, J. Lee, A. Misra, J. Hirth, M. Ridgway et T. Laffort, «Nucleation and growth of platelets in hydrogen-ion-implanted silicon,» *Applied Physics Letters* 86, 2005.
- [5] P. Gueguen, L. Di Cioccio, P. Gergaud, M. Rivoire, D. Scevola, M. Zussy, A. Charvet, L. Bally, D. Lafond et L. Clavelier, «Copper Direct Bonding Characterization and its Interests for 3D Integration,» *ECS Transactions*, vol. 16, n° 18, pp. 31-37, 2008.
- [6] F. N.A.E., N. Braga et J. Gonçalves, «Analysis of process parameters in "Smart-Cut" SOI Structure Fabrication».
- [7] C. Maleville, E. Neyret, L. Ecarnot, T. Barge et A. Auberton, «Defect detection on SOI wafers using laser scattering tools,» chez *IEEE SOI International Conference*, 2001.
- [8] B. Terreault, «Hydrogen blistering of silicon: Progress in fundamental understanding,» *Physica Status Solidi a*, vol. 204, n° 17, pp. 2129-2184, 2007.
- [9] T. Höchbauer, K. Walter, R. Schwarz, M. Nastasi, R. Bower et W. Ensinger, «The influence of boron ion implantation on hydrogen blister formation in n-type silicon,» *Journal of Applied Physics*, vol. 86, n° 18, pp. 4176-4183, 1999.
- [10] S. Timoshenko, *Résistance des matériaux*, Tome II, Paris: Dunod, 1981.
- [11] Z.-G. Xiao, B.-L. Jiang et C.-M. Hsiao, «Calculation of the pressure inside the hydrogen induced cracks in silicon single crystals,» *Scripta Metallurgica*, vol. 15, pp. 97-100, 1981.
- [12] «Silicon electrical properties,» [En ligne]. Available: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/electric.html>.
- [13] AeroSpace Metals, «Aluminum 6061-T6; 6061-T651,» [En ligne]. Available: <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA6061t6>.
- [14] V. Popovich, M. Janssen, I. Richardson, T. van Amstel et I. Bennett, «Microstructure and Mechanical Properties of Aluminium Back Contact Layers,» chez *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburg, 2009.
- [15] J. Henau, «Communication interne,» 2004.
- [16] M. Argoud, «Mécanismes de collage et de transfert de films monocristallins dans des structures à couches de polymères,» Thèse, 2012.
- [17] C. Beyer, «Cold Split - A New Technology for Kerf-Less Wafering of Silicon,» chez *Freiberg Silicon Days*, 2015.
- [18] S. Bedell, K. Fogel, P. Lauro, D. Shahrjerdi, J. Ott et D. Sadana, «Layer transfer by

- controlled spalling,» *Journal of Physics D : Applied Physics* 46, 2013.
- [19] S. Schoenfelder, *Energy Procedia* 38, pp. 942 - 949, 2013.
- [20] J. McEntee, «Properties of Silicon,» [En ligne]. Available: <http://www.design.caltech.edu/Research/MEMS/siliconprop.html>.
- [21] AeroSpace Metals, «AISI Type 304 Stainless Steel,» [En ligne]. Available: <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MQ304A>.
- [22] Schott, «Technical Glasses : Physical and Technical Properties,» [En ligne]. Available: http://www.schott.com/epackaging/english/download/schott-brochure-technical-glasses_english.pdf. [Accès le 10 Novembre 2016].
- [23] J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe et L. Laanab, «A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si,» *Applied Physics Letters* 75, 852, 2000.
- [24] C. Richtarch, «Procédé de préparation de surface épitaxiale sur films minces de SiC». France Brevet WO2005009684 A1, 3 février 2005.
- [25] Huntsman, «Araldite: General Purpose Adhesives,» [En ligne]. Available: http://www.maxepoxi.com.br/pdf/adesivos_sortimento_usa.pdf. [Accès le 10 Novembre 2016].
- [26] J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe et L. Laanab, «A transmission electron microscopy quantitative study of the growth kinetics of H platelets in Si,» *Applied Physics Letters*, vol. 76, n° 17, pp. 852-854, 2000.
- [27] L. Huang, Q. Tong, Y. Chao et T. Lee, «Onset of blistering in hydrogen-implanted silicon,» *Applied Physics Letters* 74, 7, pp. 982 - 984, 1998.

Chapitre 4 : Réalisation de cellules solaires à l'aide de substrats ultra-minces

Table des matières :

INTRODUCTION DE CHAPITRE	136
I. Cellules en homojonctions	137
I.1. Echantillons utilisés	137
I.2. Structure réalisée	148
I.3. Caractérisation des cellules et résultats	139
I.3.i. Equipements de caractérisation : le simulateur solaire	139
I.3.ii. Résultats.....	141
I.3.iii. Résultats des échantillons obtenus par implantation d'hydrogène haute énergie	144
I.4. Conclusion sur les cellules solaires à homojonction	145
II. Cellules à hétérojonctions	145
II.1. Echantillons utilisés : couches minces détachées par implantation haute énergie.....	146
II.2. Structure réalisée	146
II.3. Résultats obtenus	147
III. Récapitulatif des cellules solaires réalisées	148
IV. Potentiel d'optimisation des cellules solaires	149
IV.1. Réponse spectrale des cellules solaires en silicium.....	149
IV.2. Implémentation de nanoparticules dans des cellules solaires	150
IV.2.i. Dépôt des nanoparticules.....	151
IV.2.ii. Adaptation de la structure de la cellule solaire	153
CONCLUSION DE CHAPITRE.....	155
BIBLIOGRAPHIE	157

Introduction de chapitre

Dans le chapitre précédent, les protocoles expérimentaux menant au détachement de couches minces de silicium monocristallin ont été décrits. Des germes de 710 nm d'épaisseur, ainsi que des couches plus rugueuses et épaisses, ont été détachées par ce procédé combinant la fracture thermomécanique et l'implantation d'hydrogène. Dans ce nouveau chapitre, ces couches de silicium seront utilisées pour la production de cellules solaires. Dans un premier temps, les cellules solaires en homojonction réalisées au laboratoire iCube de Strasbourg seront décrites : structure choisie, méthode de réalisation et résultats obtenus seront détaillés. Dans un second temps, les cellules solaires par hétérojonction réalisées au laboratoire LPICM à Palaiseau seront présentées, puis les résultats décrits et expliqués. Pour finir, ce chapitre se terminera par un volet « perspectives ».

Dans le cadre du projet EUROSUNMED dans lequel cette thèse s'est déroulée, un des objectifs a été la production de cellules solaires à base de films de silicium ultra-minces. Dans le cadre de ce programme, deux types de substrats ont été utilisés : les substrats présentés dans le chapitre 3, ainsi que des substrats ultra-minces de silicium détachés par implantation d'hydrogène à haute énergie. Le procédé de fabrication de ces derniers substrats sera présenté.

I. Cellules en homojonctions

Les homojonctions sont des structures de cellules solaires simples, la plupart du temps utilisées dans la production de cellules solaires à base de silicium cristallin. Afin de créer les jonctions p-n, le matériau utilisé sera dopé uniquement par diffusion. Une telle structure de cellule peut être observée sur la Figure 1.

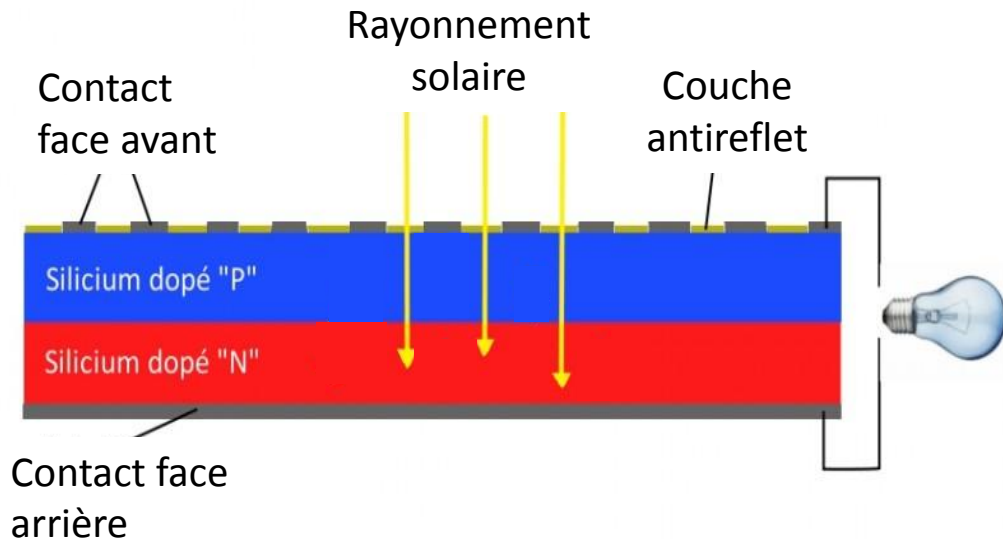


Figure 1 : Schéma représentant une cellule solaire en homojonction de structure simple

La production d'une telle cellule ne nécessite que le dopage et la formation des électrodes en face avant et en face arrière.

I.1. Echantillons utilisés

Dans le procédé 4, différents types d'échantillons ont été obtenus : au-delà des germes ultra-minces détachés, des couches de plusieurs dizaines à une centaine de micromètres d'épaisseurs ont aussi été obtenues. Dans ce travail, alors que la croissance et la cristallisation de couches de silicium sur les germes obtenus est encourageante mais toujours en cours d'étude, ce sont les substrats ultra-minces de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur qui ont été utilisés pour la production de ces cellules solaires. Pour rappel, ces substrats ultra-minces sont obtenus lorsque le recuit thermique précédant le collage se déroule à une température inférieure à 450 °C.

Quatre échantillons issus de ce procédé ont été utilisés, comme résumé dans la Figure 2. Deux couches détachées depuis un silicium implanté, ainsi qu'une couche de silicium non implantée détachée par ce procédé. Leurs épaisseurs et recuits respectifs sont détaillés dans le Tableau 1. Ces échantillons ont tous été réalisés à l'aide du silicium Fz (111) de résistivité 5,2 $\Omega \cdot \text{cm}$, et les échantillons implantés l'ont été à 80keV avec une fluence de $7.140^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$.

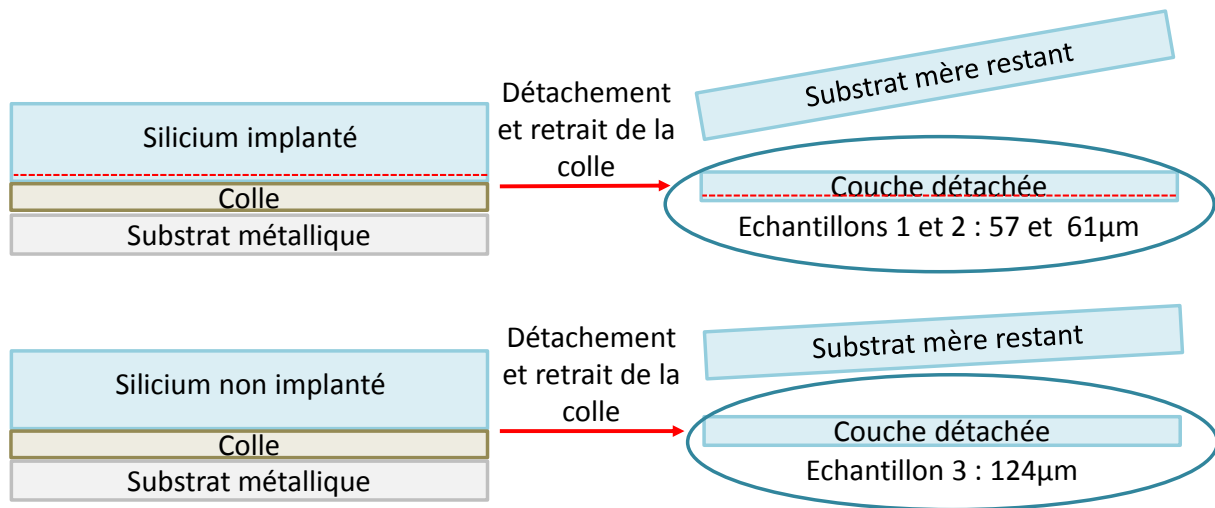


Figure 2 : Echantillons du procédé 4 utilisés pour la production de cellules solaires.

Echantillon	Epaisseur (μm)	Implanté ?
1	57	Oui
2	61	Oui
3	124	Non

Tableau 1 : Detail des échantillons utilisés pour la fabrication de cellules solaires en homojonctions.

Tous les échantillons utilisés ont été détachés par le procédé 4.

I.2. Structure réalisée

La structure réalisée pour ces cellules est illustrée en Figure 3.

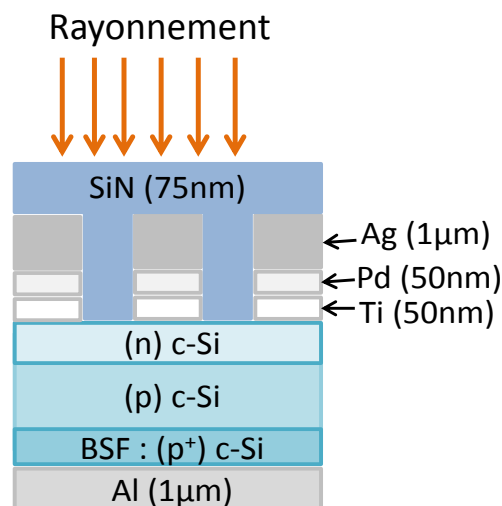


Figure 3 : Schéma de la structure des cellules solaires à homojonctions réalisées au laboratoire iCube

La structure réalisée est composé de différentes parties :

- Nos échantillons composent la couche active en silicium cristallin. Ils sont dopés (n) en face avant par un dopage phosphore, et un BSF (pour *Back Surface Field*) est réalisé en face arrière par dépôt d'une couche d'aluminium puis recuit permettant la diffusion. En plus d'entraîner une zone sur-dopée, ce BSF passive la face arrière pour

en réduire les combinaisons de surface, et permet un contact ohmique entre la couche active et l'électrode, facilitant le transfert des charges.

- Une couche d'aluminium d'une épaisseur de $1\mu\text{m}$ est déposée en face arrière et sert d'électrode arrière.
- Trois couches métalliques sont déposées en face avant à l'aide d'un masque : 50 nm de titane, 50 nm de palladium, puis $1\mu\text{m}$ d'argent sont utilisées. Il s'agit des électrodes en face avant.
- Enfin, une couche de Si_3N_4 est déposée sur la face avant. Elle sert de couche antireflet ainsi que de passivation.

I.3. Caractérisation des cellules et résultats

Les résultats obtenus seront décrits dans cette partie. Tout d'abord, le principe de fonctionnement des équipements de caractérisation sera décrit, puis les résultats obtenus. Par la suite, une comparaison avec les résultats obtenus pour des échantillons ultra-minces détachés par implantation haute énergie sera faite.

I.3.i. Equipements de caractérisation : le simulateur solaire

Le simulateur solaire est un équipement de caractérisation classique de cellules solaires : il permet de déterminer la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire, de laquelle découlent ses propriétés principales : tension de circuit ouvert, courant de court-circuit, facteur de forme et rendement. Pour mesurer cette caractéristique, une tension est appliquée à ses bornes. Cette tension est balayée entre 0 (la valeur de courant est alors I_{cc} , ou courant de court-circuit) et la valeur à laquelle ce courant devient nul (V_{oc} , la tension de circuit ouvert). Les valeurs obtenues sont généralement présentées de façon similaire à la Figure 4.

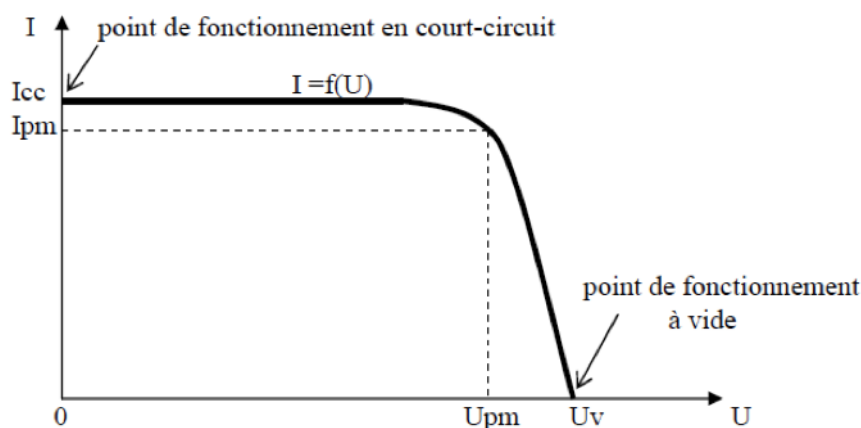


Figure 4 : Exemple de caractéristique courant-tension pour une cellule solaire. Le courant est ici pris en valeur absolue.

Il est ainsi possible, grâce à un tel diagramme, de déterminer les différentes propriétés d'une cellule solaire :

- Courant de court-circuit : c'est la valeur de l'intensité I_{cc} quand $V = 0$.
- Tension de circuit ouvert : c'est la valeur de tension V_{oc} associée à un courant $I = 0$.
- Puissance maximale : c'est la plus grande valeur de puissance ($I \times V$) que la cellule

peut atteindre. Elle est associée aux valeurs I_{pm} et V_{pm} qui sont respectivement le courant et la tension correspondantes à cette puissance maximale.

Ces valeurs permettent de déterminer le facteur de forme, qui est l'indice de la qualité de la cellule solaire : un haut facteur de forme indique une faible résistance en série de la cellule (le courant électrique peut ainsi y circuler sans pertes), ainsi qu'une forte résistance de shunt (il n'existe pas d'alternative de moindre énergie pour le courant que de passer par la cellule). Le facteur de forme est ainsi déterminé selon (1).

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc} \cdot V_{oc}} \quad (1)$$

Cette puissance maximale permet aussi de déterminer le rendement de la cellule solaire, suivant (2) :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} \quad (2)$$

Où la puissance incidente correspond à l'irradiance de la lumière du soleil (généralement considérée à 1000 W/m^2) sur la surface de la cellule.

Le simulateur solaire est essentiellement composé de trois éléments :

- Une lampe, illustrée en Figure 5, dont le spectre est proche de celui du soleil, est utilisée afin d'irradier les cellules solaires avec une irradiance de 1000 W/m^2 . Les lampes utilisées sont généralement des lampes à arc au xénon ou aux halogénures métalliques, ou encore des lampes halogènes ou, plus récemment, LED. L'irradiance de la lampe doit être calibrée régulièrement à l'aide d'une cellule référence.
- Un sourcemètre : la cellule solaire à mesurer est reliée à un sourcemètre qui a trois fonctions : d'une part, il impose à la cellule le balayage de la tension, permettant la mesure de la caractéristique courant-tension. D'autre part, il mesure le courant résultant aux bornes de la cellule solaire. Pour finir, ces données sont transmises à un logiciel d'acquisition.
- Un logiciel d'acquisition : le sourcemètre est relié à un ordinateur, qui lui envoie les données des mesures à effectuer et reçoit les données mesurées via un logiciel d'acquisition. Dans notre cas, l'acquisition a été réalisée par un programme personnalisé créé par LabView.

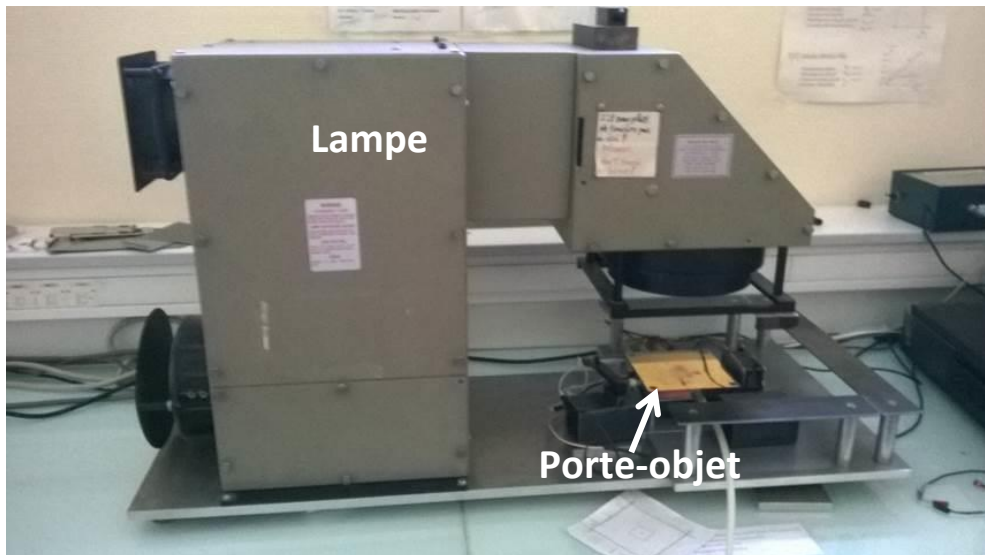


Figure 5 : Photographie de la lampe du simulateur solaire utilisé

I.3.ii. Résultats

I.3.ii.a Echantillons implantés et exfoliés (1 et 2)

Les résultats obtenus pour ces cellules peuvent être observés en Figure 6. Dans notre cas, les cellules réalisées étant parfois particulièrement petites, les valeurs de courant ont été converties en densité de courant. La cellule trois n'ayant pas un comportement cohérent, son spectre ne sera pas montré. Pour rappel, les cellules 1 et 2 sont des cellules de 57 et 61 μm d'épaisseur respectivement, obtenues par détachement de silicium implanté par le procédé 4.

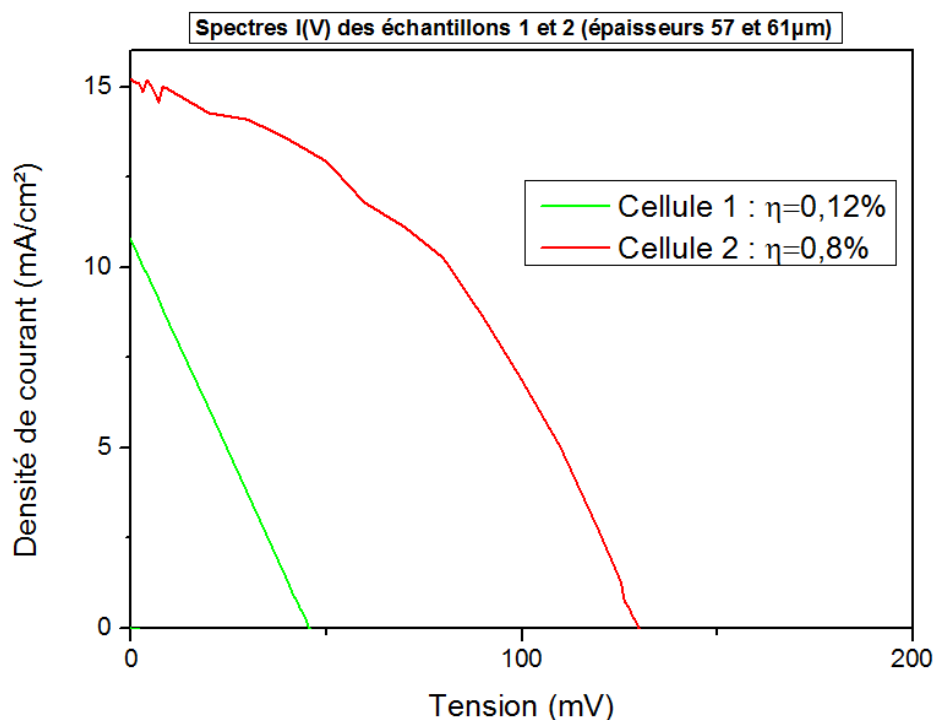


Figure 6 : Courbes I(V) des cellules solaires 1 et 2.

Les résultats obtenus permettent les observations suivantes :

- Les deux cellules ont un comportement de cellule solaire
- Leurs efficacités sont cependant très faibles : $\eta = 0,12 \%$ pour la cellule 1, $\eta = 0,8 \%$ pour la cellule 2. Leurs valeurs de V_{oc} et I_{cc} sont très faibles, comme résumés dans le Tableau 2.

Cellule	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1	45,71	10,74	24,67	0,12
2	129,63	15,08	41,92	0,82

Tableau 2 : Caractéristiques mesurées des cellules 1 et 2.

Notre explication de ces résultats médiocres est la suivante : les échantillons possèdent toujours, en face avant, une surface implantée. Durant le procédé de fabrication des cellules solaires, ils subissent plusieurs recuits à haute température. Sans présence d'aucun raidisseur, l'échantillon a sans doute cloqué, et ces cloques se détachent, menant à la formation d'une multitude de trous, comme illustrés dans la Figure 7. Ces trous seront ainsi présents durant la phase de dopage, créant des inhomogénéités et la fabrication d'un type de jonctions inédit, d'où des caractéristiques médiocres. La profondeur de la jonction ayant été estimée à environ 200 nm, tandis que les trous induits par le cloquage ont des profondeurs d'environ 710 nm, la jonction créée est telle qu'illustrée en Figure 7 : discontinue. Il est alors difficile d'en estimer l'efficacité.

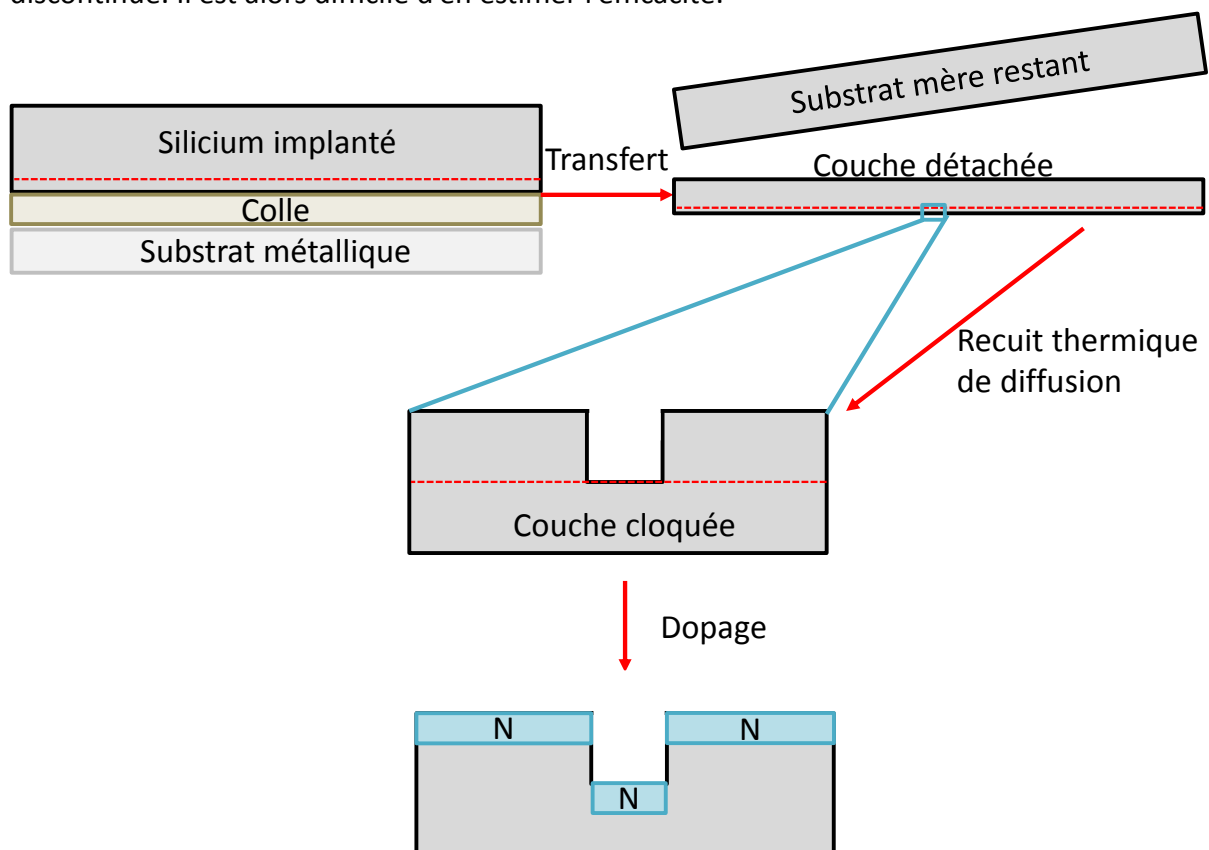


Figure 7 : Schéma représentant le cloquage d'un échantillon après recuit thermique puis dopage.

Cette hypothèse implique la nécessité d'une étape supplémentaire lors d'essais ultérieure : la gravure de la face avant des échantillons, afin d'en retirer la zone de défauts. Afin de vérifier cette hypothèse une couche détachée par le procédé 4 sans implantation d'hydrogène a été utilisée.

I.3.ii.b Echantillon non implanté (124 μm d'épaisseur)

Les caractéristiques de cet échantillon peuvent être observées en Figure 8. Pour rappel, cet échantillon est issu de la couche de 124 μm d'épaisseur obtenue à partir d'un échantillon de silicium non implanté par le procédé 4. Les caractéristiques de type rugosités de cet échantillon sont comparables à celles des couches précédentes.

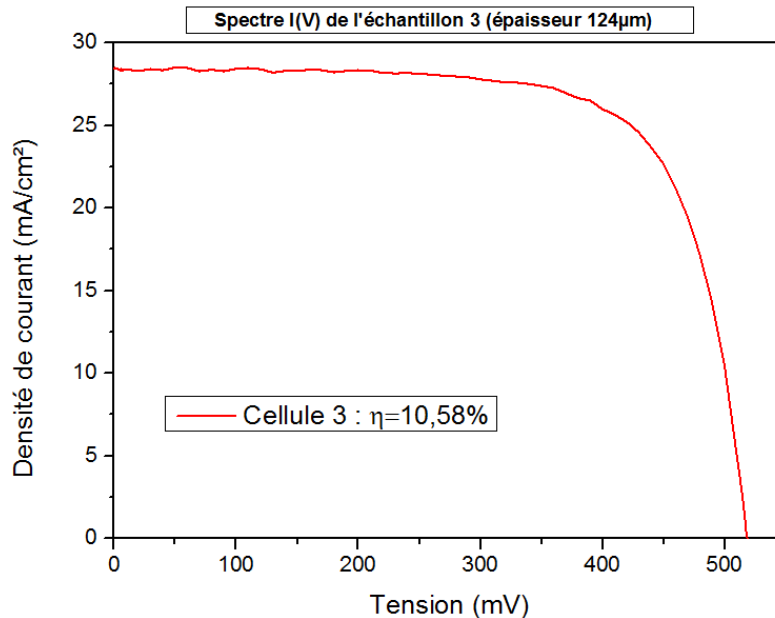


Figure 8 : Courbe I(V) de la cellule solaire 3.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées des résultats de cette cellule :

- **L'échantillon a des caractéristiques de cellule solaire, avec un rendement plus cohérent de 10,58%.**
- **Le facteur de forme correspondant est de 71,68%.**

Ce substrat est aussi rugueux que les autres échantillons détachés par le procédé 4 utilisés pour la fabrication de cellules solaires, prouvant que cette rugosité n'est pas limitante pour la production de cellules solaires de relativement bonne qualité.

La présence des cloques à leur surface semble donc bien être la cause des résultats insuffisants des cellules 1 et 2, car c'est la seule différence réelle entre ces deux types d'échantillons. De nouvelles cellules intégrant une gravure de la surface implantée sont en cours de réalisation.

Les résultats obtenus semblent tout de même relativement faibles comparés aux rendements habituellement observés sur des cellules solaires en silicium cristallin, probablement à cause d'un manque d'optimisation de la méthode de production des cellules.

I.3.iii. Résultats des échantillons obtenus par implantation d'hydrogène haute énergie

Dans le cadre du projet EUROSUNMED, des cellules solaires utilisant d'autres substrats ultra-minces ont été réalisées. Ces substrats ont été obtenus par implantation d'hydrogène à haute énergie, tel qu'illustré en Figure 9 : l'échantillon est implanté avec de l'hydrogène avec une énergie de 2 MeV et avec une forte fluence, puis soumis à un traitement thermique. Celui-ci, de façon similaire à ce qui a été décrit jusqu'à présent, va entraîner la croissance des défauts induits par l'implantation, puis le transfert d'une couche autoportée : celle-ci sera suffisamment épaisse pour être utilisée en tant que substrat ultra-mince [1].

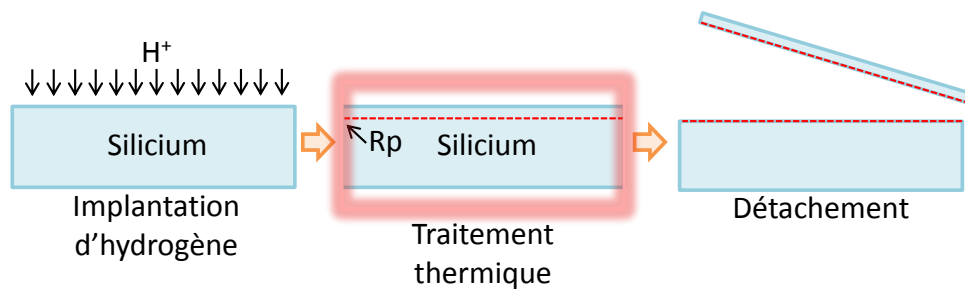


Figure 9 : Schéma représentant les différentes étapes du transfert de couches minces par implantation haute énergie

Dans notre cas, les échantillons utilisés proviennent du même silicium que les échantillons précédents, implanté à 2 MeV avec une fluence de 1.10^{17} H⁺/cm², pour une épaisseur des échantillons transférées de 50 µm. Les résultats obtenus sont illustrés en Figure 10.

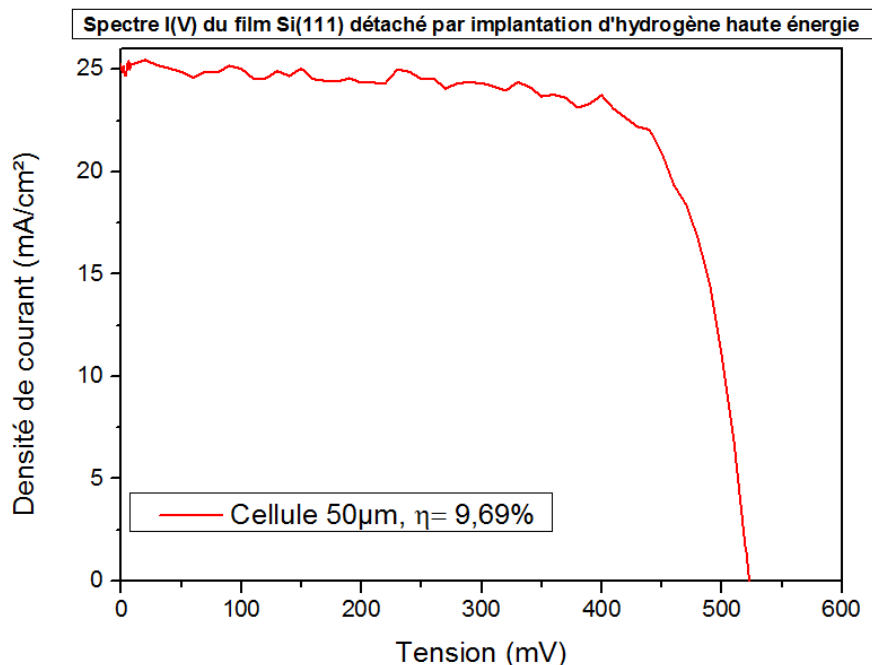


Figure 10 : Courbes I(V) d'un échantillon de 50 µm détaché par implantation haute énergie.

Ces résultats permettent les observations suivantes :

- Les résultats obtenus sont très similaires à ceux obtenus pour l'échantillon non

implanté détaché par le procédé 4.

- La qualité des substrats n'est pas remise en cause : les échantillons détachés entraînent la production de cellules de bonne qualité, même comparé à des substrats solaires entiers.
- La technologie de fabrication semble bien être la cause des caractéristiques relativement faibles obtenues.
- Le rendement est cependant inférieur à la cellule 3 réalisée à partir d'une couche obtenue par le procédé 4.
- Ceci peut s'expliquer en partie par la différence d'épaisseur : une couche de 124 μm (cellule 3) absorbera plus de photons qu'une couche de 50 μm utilisée ici.

I.4. Conclusion sur les cellules solaires à homojonction

Les cellules solaires réalisées nous ont permis ces conclusions :

- Les procédés de détachement des substrats ultra-minces sont viables pour la fabrication de cellules solaires. Des cellules de rendement supérieur à 10 % ont été réalisées.
- Avant la production des cellules, les échantillons implantés utilisés devront cependant être gravés en face avant, afin d'éviter la formation d'inhomogénéités à la surface des cellules, menant à des cellules ayant des caractéristiques médiocres.
- La technologie en elle-même doit être optimisée : les rendements obtenus à l'aide de substrats monocristallins devraient être supérieurs. La fabrication des cellules doit être repensée afin d'optimiser les rendements.
- Trois pistes d'améliorations sont envisagées : l'amélioration de l'absorption lumineuse par optimisation de la couche antireflet, texturation ou ajout de nanoparticules, amélioration de la qualité du dopage par implantation au lieu de diffusion, et suppression de la zone de défauts des cellules par gravure du premier micromètre en surface.

II. Cellules à hétérojonctions

Les cellules solaires à hétérojonctions utilisent les matériaux de différentes bandes interdites afin de créer les jonctions, contrairement aux homojonctions qui utilisent le même matériau. Ce type de cellule solaire a vu sa popularité croître grâce à ses rendements importants, notamment avec les cellules solaires HITTM de Panasonic ayant récemment atteint les 25,7 % de rendement [2]. Ce type de structure est illustré en Figure 11 [3].

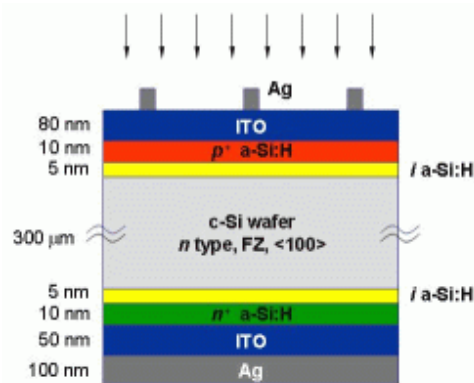


Figure 11 : schéma de la structure d'une cellule solaire à hétérojonction classique [3]

La structure classique d'une cellule à hétérojonction utilise un wafer de silicium monocristallin de type n. Une couche de 5nm de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque (i.e. non dopée) est ensuite déposée sur chaque face du wafer de silicium cristallin, suivi d'une couche de 10 nm de silicium amorphe hydrogéné fortement dopé : n^+ en face arrière, p^+ en face avant. Une couche d'oxyde transparent conducteur (TCO, pour *Transparent Conductor Oxide*) est déposée sur chaque face, qui est ensuite métallisées.

La couche de silicium amorphe intrinsèque sert ici de couche de passivation : l'hydrogène en forte présence va combler les liaisons pendantes présentes en surface de la couche de silicium cristallin, et ainsi réduire les recombinaisons de surface. Les couches de silicium amorphe fortement dopées ont quant à elles deux rôles : d'une part, elles ont le rôle de jonctions comme dans toute cellule solaire : elles induisent le champ électrique qui va guider les charges vers les électrodes. D'autre part, le silicium amorphe hydrogéné ayant une bande interdite supérieure à celle du silicium cristallin [4] (généralement compris entre 1,7 et 1,9 eV, contre 1,12 eV pour le silicium cristallin), ces couches permettent l'absorption de photons d'énergie supérieure à la bande interdite du silicium cristallin et d'éviter la thermalisation (c'est-à-dire l'absorption de photons trop énergétiques par une bande interdite trop basse, induisant une thermalisation par émission de phonons, soit une vibration du réseau).

Les hauts rendements des cellules solaires à hétérojonction, ainsi que leur procédé de fabrication d'apparence simple car reposant majoritairement sur des dépôts, en font une approche prometteuse pour la fabrication de cellules solaires. Nous avons donc décidé de réaliser des cellules solaires en hétérojonction au laboratoire LPICM de l'école Polytechnique à Palaiseau, France.

II.1. Echantillons utilisés : couches minces détachées par implantation haute énergie

Ces cellules solaires ont été produites dans l'objectif d'obtenir des cellules solaires à haut rendement dans le cadre du projet EUROSUNMED. Les échantillons utilisés ont ainsi été des substrats détachés par implantation haute énergie à 2,5 MeV, par le procédé décrit auparavant. Deux échantillons ont été utilisés, décrits dans le Tableau 3. Il s'agit de silicium Czochralski orienté (100), de type p et de résistivité 15-20 $\Omega \cdot \text{cm}$.

Echantillon	Energie d'implantation (MeV)	Epaisseur (μm)	Fluence d'implantation (H^+/cm^2)	Surface (cm^2)
1	2,5	70	1.10^{17}	2,11
2 (référence)	Pas d'implantation	Standard	Pas d'implantation	3,25

Tableau 3 : Détails des échantillons utilisés pour la fabrication de cellules solaires en hétérojonction

II.2. Structure réalisée

La structure des cellules solaires réalisées peut être observée en Figure 12. Il s'agit d'une structure très proche de celle présentée en Figure 11, à quelques détails près :

- La couche active utilisée est de type p, contrairement aux couches habituellement utilisées, de type n. Cela aura un impact sur la qualité finale de la cellule, mais devrait tout de même permettre la production de cellules à bon rendement [5].
- Une couche de carbure de silicium SiC est déposée sur chaque face de la couche

active. L'enceinte de PECVD utilisée permettant l'épithaxie de silicium cristallin à basse température si le substrat utilisé est d'orientation (100), une couche très fine de carbure de silicium est déposée afin d'éviter la cristallisation du silicium amorphe.

- Les couches de silicium amorphe déposées sont légèrement plus épaisses : 10 nm au lieu de 5 pour le silicium intrinsèque, et 15 nm au lieu de 10 pour le silicium fortement dopé.

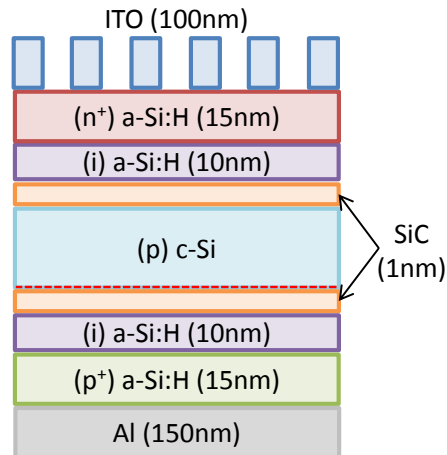


Figure 12 : Schéma de la structure des cellules solaires à hétérojonction réalisées au LPICM

II.3. Résultats obtenus

Les cellules solaires obtenues sont visibles en Figure 13.



Cellule 1 : 70 μ m Cellule 2 : référence

Figure 13 : Cellules solaires à hétérojonctions réalisées par dépôts de couches de silicium amorphe, d'aluminium et d'ITO au LPICM à Palaiseau.

Des mesures I-V sous simulateur solaire ont été réalisées au laboratoire GeePs à Gif-sur-Yvette, en France. Les résultats obtenus peuvent être observés sur la Figure 14.

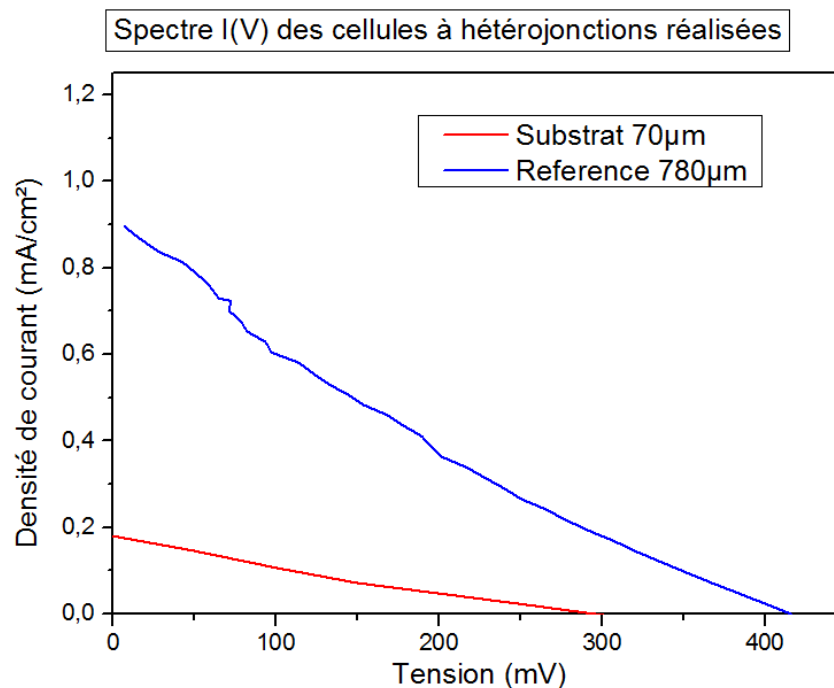


Figure 14 : Spectres I(V) des cellules 1 et 2.

Les V_{oc} et I_{cc} de ces cellules sont listées dans le Tableau 4.

Cellule	J_{cc} (mA)	V_{oc} (mV)
1	0,18	295
2 (référence)	0,9	410

Tableau 4 : mesures obtenues sur les cellules à hétérojonctions.

Ces résultats donnent lieu à plusieurs observations :

- Les cellules obtenues n'ont pas un fonctionnement de cellules solaires. Seules les valeurs de V_{oc} obtenues sont similaires à des valeurs habituelles de cellules solaires.
- Les valeurs de courant sont extrêmement faibles.
- La faiblesse de ces cellules vient de la méthode de fabrication et non des substrats utilisés, car des substrats identiques ont été utilisés dans la production d'homojonctions, avec des rendements obtenus autour de 10 %.

Des études plus approfondies doivent cependant être réalisées afin de déterminer quelles sont les critères limitants dans la méthode de fabrication de ces cellules solaires.

III. Récapitulatif des cellules solaires réalisées

Les différentes cellules obtenues ainsi que leurs caractéristiques principales sont résumées dans le Tableau 5.

Cellule	Type de cellule	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	Rendement (%)
1	Homojonction	45,71	10,74	0,12
2	Homojonction	129,63	15,08	0,82
3	Homojonction	520	28	<u>10,58</u>
4	Homojonction	525	25	<u>9,96</u>
1'	Hétérojonction	295	0,18	/
2'	Hétérojonction	410	0,9	/

Tableau 5 : Récapitulatif des cellules solaires présentées.

Les cellules 3 et 4 sont encourageantes quant au potentiel des procédés mis en œuvre d'élaborer des couches de silicium pour le photovoltaïque. Des cellules de **10,58 %** pourraient d'ores-et-déjà être utilisées pour la production d'électricité.

Afin d'atteindre de plus hauts rendements, caractéristiques des cellules solaires en silicium cristallin, ces cellules doivent avant tout être optimisées.

IV. Potentiel d'optimisation des cellules solaires

IV.1. Réponse spectrale des cellules solaires en silicium

L'utilisation de substrats ultra-minces de silicium monocristallin dans la production de cellules solaires entraîne une contrainte supplémentaire à la fabrication des cellules : l'optimisation de l'absorption lumineuse via l'augmentation du chemin lumineux. En effet, comme évoqué dans le chapitre 1 et illustré en Figure 15, le coefficient d'absorption du silicium est réduit drastiquement au-delà de 800 nm et dans l'infrarouge. Couplé à une réduction de l'épaisseur des couches utilisées, cette baisse du coefficient d'absorption entraîne une baisse de l'efficacité des cellules solaires à partir d'une certaine longueur d'onde.

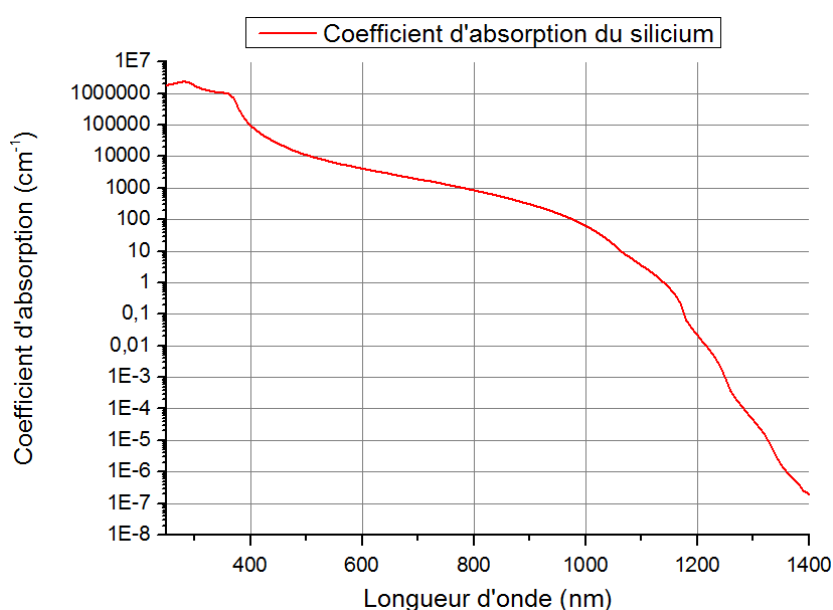


Figure 15 : Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde

Cette baisse d'efficacité a été observée à l'aide d'un équipement de réponse spectrale. Celui-ci envoie un faisceau incident monochromatique sur une cellule solaire afin de déterminer son rendement quantique RQ, défini par l'équation (3), à comparer avec celui d'une cellule référence.

$$RQ = \frac{\text{électrons convertis}}{\text{photons incidents}} \quad (3)$$

Cette technique de mesure permet ainsi de déterminer les faiblesses d'absorption d'une cellule solaire, qui pourra être optimisée en conséquence. Cette méthode nécessitant une cellule solaire de surface suffisante (afin de recevoir le spot lumineux en entier), la cellule basée sur un échantillon de 50µm d'épaisseur détachée par implantation haute énergie a été utilisée. Les résultats obtenus sont illustrés en Figure 16.

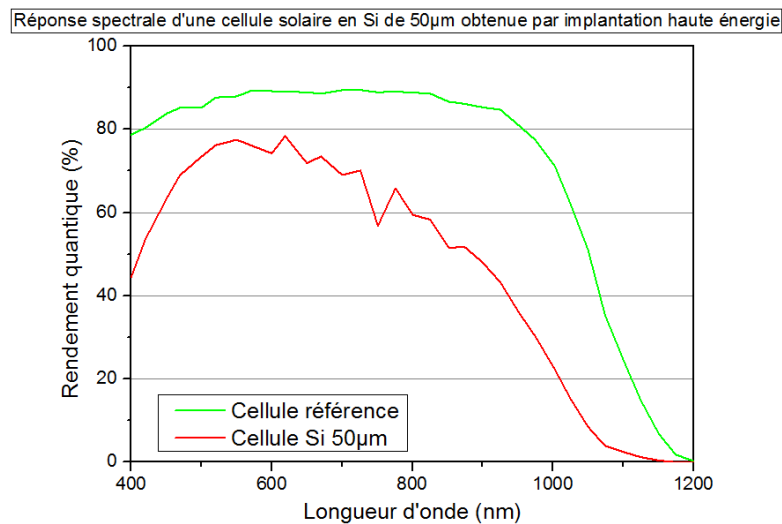


Figure 16 : Réponse spectrale d'une cellule réalisée à partir d'une couche de 50µm de silicium détachée par implantation d'hydrogène haute énergie.

Cette réponse spectrale mène à plusieurs observations :

- L'échantillon a une réponse spectrale inférieure à l'échantillon référence sur toute la gamme de longueurs d'ondes. La cellule solaire n'étant pas optimisée, cela est cohérent.
- A partir de 800nm, la différence par rapport à la référence s'accroît jusqu'à 1150 nm où le rendement quantique devient nul.
- Cela confirme une chute des caractéristiques de la cellule à partir de 800 nm. L'amélioration de l'absorption lumineuse à ces longueurs d'onde pourrait donc être intéressante pour l'optimisation des cellules solaires en films minces.

IV.2. Implémentation de nanoparticules dans des cellules solaires

En général, et comme décrit dans le premier chapitre, deux méthodes principales sont utilisées afin d'améliorer l'absorption lumineuse d'une cellule solaire : la texturation de surface et le dépôt d'une couche antireflet. Dans la première, la face avant de la cellule est

texturisée afin, d'une part, de réduire la réflexion en surface et d'autre part, de dévier les photons avec un angle leur permettant d'augmenter leur chemin dans la cellule solaire, et donc leur chance d'être absorbés. La deuxième méthode est le dépôt d'une couche antireflet en surface, ayant déjà été réalisée dans notre cas par le biais d'une couche de nitrure de silicium déposée en surface, et permettant simplement la réduction du taux de photons réfléchis en surface, sans incidence sur leur chemin dans la cellule. Dans notre cas, les échantillons étant tous en silicium d'orientation (111), la texturation n'est pas possible. Comme évoquée dans le chapitre 1, l'utilisation de nanoparticules d'argent afin d'augmenter l'absorption est une solution envisagée.

Dans le chapitre 1, nous avons mis en évidence le fait que des nanoparticules d'argent en face arrière étaient la meilleure possibilité d'utilisation de ces nanoparticules dans des cellules solaires en silicium cristallin : la rétrodiffusion qu'elles entraînent permet de réintégrer les photons ayant traversé la cellule dans la direction opposée, doublant ainsi leur chemin dans la cellule, et leurs chances d'absorption. Des travaux effectués par P. Yu dans notre laboratoire ont mené à des résultats prometteurs pour l'utilisation de nanoparticules d'argent dans les cellules solaires [6].

IV.2.i. Dépôt des nanoparticules

Dans ses travaux, P. Yu a déposé des nanoparticules d'argent par pulvérisation plasma sur différents substrats transparents conducteurs, utilisés en face avant comme vitre protectrice et électrode : AZO (oxyde de zinc dopé d'aluminium), SnO_2 lisse et SnO_2 texturé, tels qu'illustrés en Figure 17.

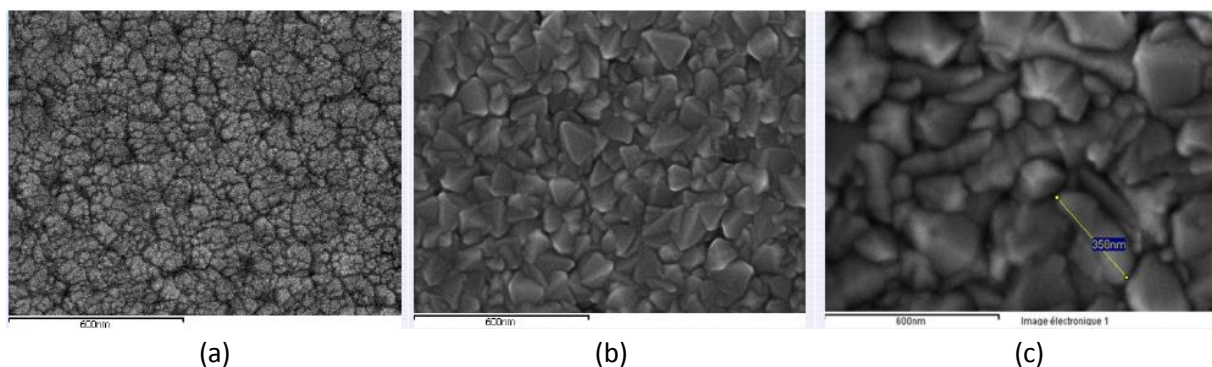


Figure 17 : Observations MEB des différents substrats utilisés par P. Yu pour le dépôt de nanoparticules d'argent (a) AZO (b) SnO_2 lisse (c) SnO_2 texturé.

Deux méthodes de dépôt des nanoparticules ont ensuite été utilisées :

- Dépôt sans recuit : dans un premier cas, une couche de 6nm d'argent est déposée à 300 °C sur les substrats en une minute, formant des nanoparticules.
- Dépôt avec recuit : une couche de 6 nm d'argent est déposée à température ambiante en une minute, puis recuite à 300 °C pendant une heure afin d'obtenir de plus grosses nanoparticules.

Les résultats obtenus peuvent être observés en Figure 18.

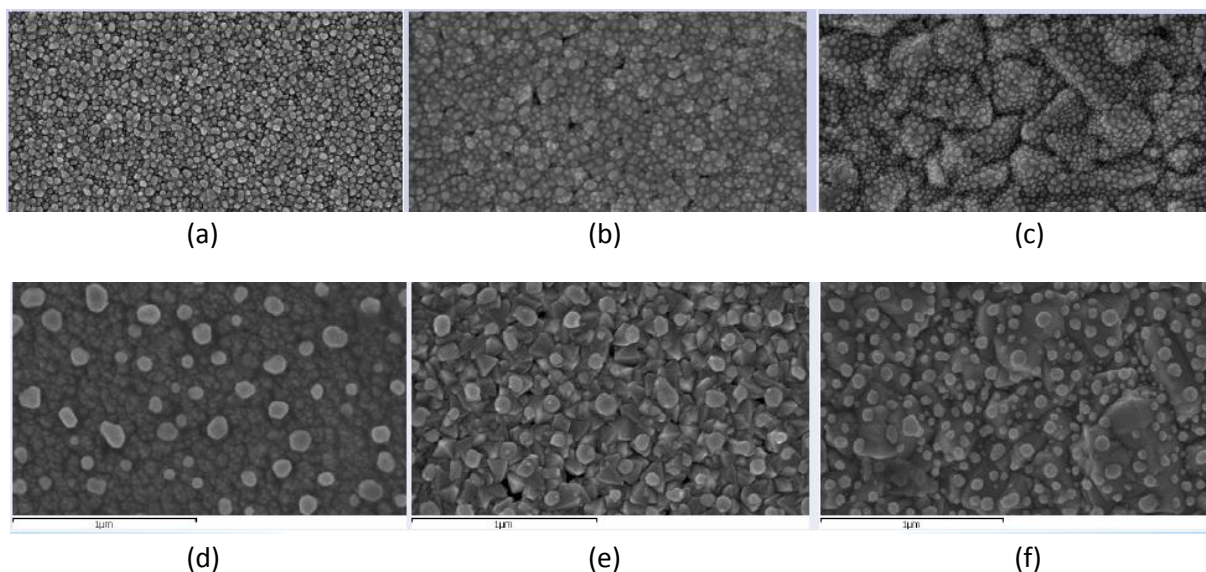


Figure 18 : Observation MEB des nanoparticules d'argent déposées (a, b, c) sans recuit et (d, e, f) avec recuit.

- Le dépôt sans recuit entraîne la formation d'une plus grande densité de nanoparticules plus petites.
- Le dépôt avec recuit, lui, entraîne la formation de grosses particules isolées.
- Le taux de couverture en nanoparticules est ainsi inférieur pour le dépôt avec recuit.
- Les nanoparticules rapprochées du dépôt sans recuit rendent possible un couplage des nanoparticules, et ainsi un décalage vers l'infrarouge de la longueur d'onde de résonance.
- Ceci est d'autant plus vrai pour le SnO_2 texturé, illustré en Figure 18 (c).

Des mesures de résonances ont été réalisées par spectrométrie UV-visible, menant à des résultats illustrés en Figure 19.

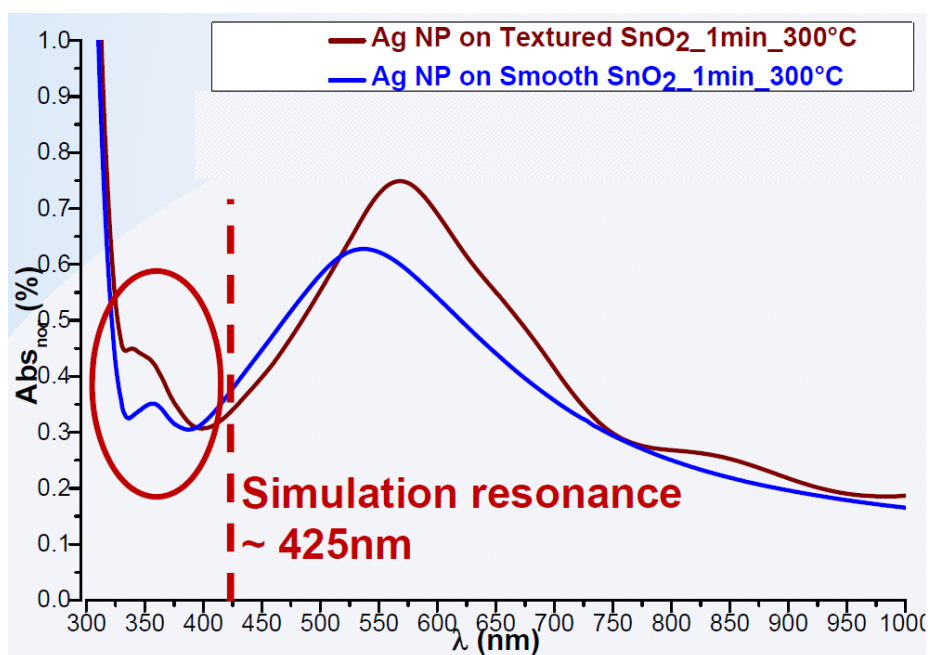


Figure 19 : Pics de résonance observés par spectroscopie UV-visible sur les substrats déposés de nanoparticules

Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Les longueurs d'ondes de résonance varient d'environ 30 nm pour un même protocole de dépôt de nanoparticules en fonction de la texturation des substrats, indiquant une influence de la morphologie de surface de ces derniers.
- Le SnO_2 texturé, menant à un effet de couplage plus prononcé, entraîne effectivement un léger décalage vers l'infrarouge du pic de résonance principal, de 540 à 575 nm. Comme évoqué dans le chapitre 1, cet effet de couplage est désirable dans l'objectif d'un décalage des longueurs d'ondes de résonance vers l'infrarouge.

L'utilisation d'une telle méthode, en utilisant des nanoparticules un peu plus larges par augmentation du temps de dépôt, et en optimisant la texturation du substrat afin d'augmenter les effets de couplage pourrait ainsi être envisagé. Comme discuté dans le chapitre 1, ces nanoparticules seraient intégrées en face arrière, entre l'électrode et la couche active. Cela nécessite cependant une optimisation de la structure des cellules réalisées.

IV.2.ii. Adaptation de la structure de la cellule solaire

Afin d'utiliser ce type de nanoparticules d'argent dans une cellule solaire, une structure spécifique doit être mise en place. En effet : les nanoparticules, pour entraîner une résonance, ne doivent pas être déposées sur une couche métallique. L'utilisation de matériaux tels l'AZO ou le SnO_2 est ainsi idéale, car leur conductivité leur permet tout de même une utilisation en tant qu'électrode en face arrière des cellules solaires déposées.

Afin d'inclure ce type de nanoparticules dans les cellules solaires utilisant nos substrats de silicium ultra-minces, deux structures ont été envisagées. Ces deux structures sont illustrées en Figure 20. Dans les deux cas, et comme discuté dans le premier chapitre, les nanoparticules sont incluses en face arrière pour entraîner la rétrodiffusion des photons.

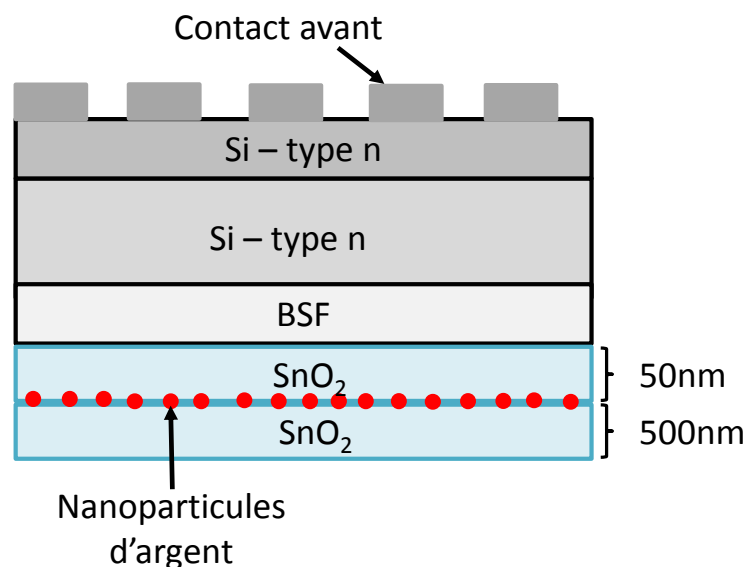


Figure 20 : Schéma de structures possibles pour l'inclusion de nanoparticules dans des cellules solaires réalisées.

L'idée étant ici d'inclure les nanoparticules dans une couche de SnO_2 , une structure a été envisagée :

- Le SnO_2 pouvant être déposé par pulvérisation plasma [7], tout comme les nanoparticules d'argent, toute cette étape peut être réalisée dans une seule enceinte.
- Une première couche de quelques dizaines de nanomètres de SnO_2 est déposée en face arrière de la cellule. Cette couche accueillera les nanoparticules d'argent et permettra de les inclure dans un milieu d'indice homogène. Il est aussi possible de déposer cette couche par CVD [8] ou même par dépôt sol-gel, ce dernier pouvant même permettre le dépôt d'une couche texturée [9], idéale pour l'utilisation d'effets de couplage.
- Les nanoparticules sont ensuite déposées à 300 °C : elles ne nécessitent donc aucun recuit supplémentaire et la seconde couche de SnO_2 peut directement être déposée.
- Une couche plus épaisse de SnO_2 est donc déposée. Elle servira d'électrode en face arrière.

Cette structure permettrait donc d'optimiser le trajet lumineux au sein des cellules solaires réalisées.

Conclusion de chapitre

Dans ce chapitre, les substrats réalisés par les procédés que nous avons mis en œuvre dans le chapitre 3 ont été utilisés pour la fabrication de cellules solaires.

Dans un premier temps, des cellules à homojonctions ont été fabriquées. Les structures choisies, les méthodes de fabrication de ces cellules ainsi que les résultats obtenus ont ainsi été détaillés.

Les résultats obtenus sont encourageants, et indiquent que les substrats ultra-minces détachés peuvent être utilisés de façon efficace dans des cellules solaires de première génération. Des cellules de rendement supérieur à 10% ont ainsi été réalisées. Afin d'utiliser les échantillons implantés détachés dans le procédé 4 dans des cellules solaires de bonne qualité, une optimisation du procédé de fabrication sera nécessaire, notamment par gravure du premier micromètre en surface des cellules utilisées.

Dans un second temps, des cellules solaires à hétérojonction ont été réalisées sur le modèle des cellules HIT™ de Panasonic, par dépôt de silicium amorphe en surface des échantillons utilisés. Les résultats obtenus sont toutefois peu encourageants, notamment à cause des courants obtenus, particulièrement faibles. Il est difficile de comprendre précisément la raison de ces résultats.

Pour terminer, une piste d'optimisation par l'inclusion de nanoparticules métalliques en face arrière de ces cellules solaires a été abordée, mais reste à expérimenter. Une structure a été envisagée pour l'inclusion de nanoparticules d'argent en face arrière, entre deux couches déposées de SnO₂.

Bibliographie

- [1] P. Pokam Kuisseu, T. Pingault, E. Ntsoenzok, G. Regula, F. Mazen, A. Sauldubois et C. Andreazza, «Wafering of ultra-thin silicon substrates by MeV hydrogen implantation : effects of fluence and energy,» chez *Physica Status Solidi C*, 2016.
- [2] D. Quick, «Panasonic's HIT solar cell hits record 25.6 percent conversion efficiency,» New Atlas, 2014. [En ligne]. Available: <http://newatlas.com/panasonic-hit-solar-cell-256-efficiency/31573/>.
- [3] S. De Wolf, «a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells,» 2016. [En ligne]. Available: http://pvlab.epfl.ch/heterojunction_solar_cells.
- [4] F. Gaspari, «Optoelectronic properties of amorphous silicon, the role of hydrogen: from experiment to modeling,» chez *Optoelectronics - Materials and Techniques*, InTech, 2011.
- [5] T. Wang, M. Page, E. Iwaniczko, Q. Wang, Y. Xu, Y. Yan, L. Roybal, D. Levi, D. Bauer et H. Branz, «17.5% p-type Silicon Heterojunction Solar Cells with HWCVD a-Si:H as the Emitter and Back Contact,» chez *2005 DOE Solar Energy Technologies*, Denver, Colorado, 2005.
- [6] P. Yu, «Performances enhancement of thin-film a-Si:H photovoltaic (PV) deviced by incorporating Ag nanoparticles (Ag NPs),» chez *ECM4*, Aberdeen, 2015.
- [7] D. Leng, L. Wu, H. Jiang, Y. Zhao, J. Zhang, W. Li et L. Feng, «Preparation and properties of SnO₂ film deposited by magnetron sputtering,» *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- [8] Y. Lu, *SnO₂ thin films - Chemical Vapor Deposition and Characterization*, 2007.
- [9] W. Hamd, *Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂*, Limoges, 2009.

Conclusion générale

Ce travail de thèse visait à l'utilisation de la fracture induite par l'implantation d'hydrogène à forte dose pour détacher des germes cristallins de silicium. Dans un premier temps, des raidisseurs bas coût ont été collés à l'échantillon implanté pour réaliser un transfert de couche. Dans un deuxième cas, les défauts d'implantation ont été utilisés pour guider la fracture.

Les principales conclusions peuvent être présentées comme suit :

Dans le cas où un raidisseur bas coût est collé au silicium implanté :

- L'effet raidisseur, nécessaire pour le transfert, n'a pas été suffisant pour mener au transfert d'une couche, et ce quel que soit la nature et l'épaisseur des raidisseurs étudiés. En conséquence, seul le cloquage de l'échantillon a été observé.
- L'utilisation d'un système raidisseur a systématiquement abouti à l'inhibition du détachement des cloques ainsi qu'à l'inhibition de leur croissance.
- Le collage est un paramètre essentiel au bon déroulement du transfert. Ainsi, un meilleur effet raidisseur a été observé à l'aide de couches bien collées. Une faible épaisseur d'aluminium ($1,5\mu\text{m}$) déposée par pulvérisation cathodique magnétron a ainsi permis un effet raidisseur supérieur à un substrat de $450\mu\text{m}$ d'épaisseur collé à l'aide d'une pâte d'aluminium.
- De plus, on a pu noter un effet raidisseur identique en comparant un échantillon utilisant une pâte d'aluminium pour coller un substrat d'aluminium de $450\mu\text{m}$ d'épaisseur, et un autre utilisant la pâte d'aluminium seule. Cela montre clairement que le substrat d'aluminium a un effet négligeable quand le collage n'est pas parfait.
- Le cloquage reste utilisable : dans des conditions adaptées, notamment lorsque le silicium est collé sur un substrat d'aluminium à l'aide de pâte d'aluminium, les cloques se détachent et sont observables à la surface de la pâte d'argent. Ce type de structures reste utilisable pour la croissance de couches de silicium multi-cristallines.

Dans le cas du guidage de la fracture mécanique par les défauts induits par l'implantation d'hydrogène, par l'utilisation d'une colle polymérique sur un substrat d'acier fin :

- Des couches minces ont pu être détachées. Ces couches minces, ou germes, ont une épaisseur dépendant de l'énergie d'implantation des ions.
- Le guidage de la fracture mécanique par la zone implantée a bien eu lieu.
- Les procédés à bas coût donnent les meilleurs résultats.
- Le recuit thermique précédant le collage est l'élément clé, déterminant la nature de la couche détachée.
- Lorsque le seuil de cloquage est dépassé lors du recuit thermique, les couches transférées seront trouées. De telles couches peuvent toutefois être utilisées pour la croissance de couches cristallines.

- Lorsque le recuit thermique est stoppé à la limite du seuil de cloquage, il est possible de détacher une couche de silicium continue et d'épaisseur souhaitée. C'est un résultat pionnier n'ayant jamais été observé auparavant, et pouvant être adapté pour la croissance de couches cristallines dans l'industrie.
- Pour une température inférieure au seuil de cloquage, les défauts étendus au sein de la matrice de silicium sont trop peu nombreux pour guider la fracture. Les couches détachées sont ainsi plus épaisses, de plusieurs dizaines à une centaine de micromètres.
- L'épaisseur de ces couches semble être corrélée au recuit thermique précédant le collage. Une telle corrélation serait très bénéfique, et permettrait le détachement de couches d'épaisseur souhaitée par simple modulation du recuit thermique précédant le collage.

Ces couches ultra-minces détachées ont par la suite été utilisées. Dans un premier temps, les germes ultra-minces ont été déposés par une couche de silicium amorphe nanocristallin par PECVD. La cristallisation de ces couches a été observée.

Par ailleurs, des couches ultra-minces de quelques dizaines à une centaine de micromètres d'épaisseur ont été utilisées pour la production de cellules solaires. Les résultats obtenus des cellules solaires prototypes réalisées avec ces couches minces sont très encourageants, même si le procédé de fabrication des cellules solaires reste à optimiser.

Perspectives :

Plusieurs axes de perspectives peuvent être envisagés à la suite de cette étude exploratoire.

Dans un premier temps, le procédé de détachement de germes doit être optimisé pour en permettre l'utilisation dans des procédés industriels. Cela passe par le remplacement de la couche d'Araldite par une colle conductrice et résistante en température, ou par un dépôt. Ces deux approches ont déjà été étudiées au cours de cette thèse, et ne semblent pas permettre le transfert d'une couche mince. Une idée serait le dépôt d'une couche métallique, telle que l'aluminium, après recuit thermique du silicium et à une température telle que 200°C afin d'en améliorer l'adhérence tout en évitant le cloquage. Après dépôt d'une couche de plusieurs micromètres d'épaisseur, l'assemblage est refroidi à l'air libre sous la forme d'une trempe à la température ambiante. La contrainte appliquée par cette trempe, couplée aux défauts induits dans le silicium, pourrait en entraîner la fracture à l'épaisseur désirée. Une telle structure serait ensuite idéale pour la croissance de silicium pour la production de cellules solaires.

Par ailleurs, les mécanismes exacts de guidage de la fracture doivent être approfondis. Si les résultats obtenus ne laissent aucun doute sur les mécanismes macrométriques mis en jeu

dans ces conditions, l'observation des défauts induits aux températures seuils, ainsi que leur distribution, doit être réalisée.

Dans un second temps, les méthodes de fabrication des cellules solaires utilisant ces couches ultra-minces de silicium doivent être optimisées. Divers aspects de ces cellules peuvent être optimisés :

- L'absorption des cellules doit être améliorée. Le silicium utilisé étant d'orientation (111), la gravure KOH de pyramides en face avant n'est pas envisageable. Ainsi, l'utilisation de couches antireflets, combinée à l'utilisation de nanoparticules métalliques en face arrière peut être imaginée. Cette approche requiert cependant l'utilisation de substrats spécifiques sur lesquels les nanoparticules seront déposées.
- Le procédé en lui-même doit être adapté à l'épaisseur des couches utilisées : profondeur du dopage, épaisseurs du champ de face arrière doivent être modifiés.
- Les protocoles de fabrication eux-mêmes doivent aussi être adaptés : un substrat souple et fragile ne doit pas être tenu à l'aide de bande adhésive ou d'une pression mécanique sur un porte-objet sans risque de fracture.

Timothée PINGAULT

Etude pionnière combinant l'implantation d'hydrogène et la fracture induite par contrainte pour le détachement de couches ultra-minces de silicium pour le photovoltaïque

Résumé :

La motivation de cette thèse est la production innovante de germes ultra-minces de silicium cristallin. L'utilisation de tels germes dans un procédé de fabrication de cellules solaires permettrait une réduction importante de la consommation de silicium, qui compte déjà pour 60% du coût de production des panneaux solaires de première génération. Dans le cadre de cette thèse, une méthode pionnière de détachement de germes minces a été mise en œuvre. Dans cette méthode, une contrainte induite mécaniquement est guidée par des défauts étendus induits par l'implantation d'hydrogène. Par cette méthode, le détachement de germes minces d'environ 710nm d'épaisseurs a été obtenu. Le but est ensuite d'utiliser ces germes pour faire croître du silicium cristallin avec des épaisseurs variables à souhait, soit une technique *kerf-free* : sans pertes.

Cette étude présente ainsi les étapes menant à la mise en œuvre de ce procédé : en premier lieu, un état de l'art des méthodes de détachement de films ultra-minces existants est réalisé. Celui-ci nous a ainsi guidés vers l'implantation d'hydrogène en tant que méthode viable du guidage de la fracture. Par la suite, différents tentatives de détachement de germes ultra-minces ont été réalisés puis caractérisés, notamment par MEB, MET, AFM et DRX. Dans de bonnes conditions de collage et de croissance de défauts, le détachement de germes ultra-minces de silicium cristallin a été réalisé. Par la suite, la croissance et la cristallisation de couches de silicium amorphe a été réalisée sur les germes détachés. Pour finir, certaines couches détachées ont été utilisées pour la production de cellules solaires prototypes.

Mots clés: Implantation ionique, hydrogène, exfoliation, matériaux semiconducteurs, photovoltaïque, silicium-couches minces, défauts étendus, microfissures, contrainte mécanique, germes minces

Pioneer study combining hydrogen implantation and stress-induced spalling for the detachment of ultra-thin silicon layers for photovoltaic applications

Summary :

The goal of this thesis is to find an innovative way to produce ultra-thin crystalline silicon seeds. The use of such seeds in a solar cell production process could lead to a significant reduction of the silicon consumption, which cost alone is worth 60% of the total cost of a first generation solar panel. Within the context of this PhD thesis, a pioneer seed exfoliation method was implemented. This method use the defects induced by hydrogen implantation to guide a stress-induced spalling process. This method has allowed the exfoliation of 710nm-thick crystalline silicon seeds. These seeds will then be used for the growth of crystalline silicon layers of any desired thickness, hence a totally *kerf-free* method.

This thesis work presents the steps leading to the implementation of this process: firstly, the state of the art of ultra-thin films exfoliation methods is reviewed, which guided us towards the use of hydrogen implantation as a crack guide. Then, different ultra-thin seeds exfoliation processes were tried and characterized, specifically by SEM, TEM, AFM and XRD. In the right conditions of bonding and defects growth, ultra-thin silicon seeds were successfully exfoliated. The growth and crystallization of amorphous silicon layers on these seeds were then studied. Finally, several exfoliated layers were used for the production of prototype solar cells.

Keywords: Ion implantation, hydrogen, exfoliation, semiconductor materials, photovoltaics, extended defects, microcracks, mechanical stress, seed layers



**CEMHTI: Conditions Extrêmes et Matériaux:
Haute Température et Irradiation
3A Rue de la Férollerie 45071 Orléans, France**

