

Croissance de Fines Couches de Silicium sur une Double Couche de Silicium Poreux Par EPL.

A. Ould Abbas , S. Berger*, A. Kaminski*, A. Fave*, A. Laugier*, D. Barbier* et N. E. Chabane-Sari

Laboratoire de physique de la Matière, LMER, Université de Tlemcen, BP 119 Tlemcen 13000, Algérie
E-mail: a_ouldabbes@mail.univ-tlemcen.dz

*Laboratoire de Physique de la Matière, UMR-CNRS 5511, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,

Résumé – *Les cellules en silicium cristallin à couche mince présentent un grand intérêt dans le domaine photovoltaïque. Toutefois, deux problèmes sont à résoudre : trouver le bon substrat à faible coût, ayant le même coefficient de dilatation thermique que le Si ainsi que la technique adéquate pour y déposer du silicium monocristallin. La croissance par épitaxie en phase liquide (EPL) sur du poreux a été utilisée pour la première fois en 1978, il restait toutefois à trouver un moyen pour séparer la couche épitaxiée afin de la coller sur un substrat à faible coût comme les céramiques. Ce problème a été résolu en utilisant une couche poreuse graduelle (faible porosité par dessus et forte par dessous) comportant une couche sacrificielle, localisée en son milieu. Pour réaliser des cellules solaires en silicium monocristallin à faibles coûts, le silicium poreux ainsi que son détachement est donc d'une grande nécessité ; les autres techniques offrant les mêmes résultats, comme le smart cut par exemple, se sont avérées trop coûteuses. Notre étude porte sur l'optimisation de la réalisation de la double couche poreuse graduelles, forte porosité en profondeur et faible en surface et ceci aussi bien pour le Si-p (100) que pour le Si-p (111). La première servira au détachement et la seconde prête à recevoir une couche mince d'EPL de silicium. Plusieurs essais ont été réalisés, que nous analysons par la suite avant et après traitement thermique (étape importante dans l'EPL), par microscopie électronique à balayage. Toutes ces étapes nous ont conduit à envisager la réalisation de cellules photovoltaïques par transfert de couches minces (couche épitaxiée sur du SiP) sur substrat économiques tels que les céramiques ou les verres. Les cellules ainsi réalisées présentent des rendements de l'ordre de 13% et des coûts relativement faibles.*

Abstract – *The crystalline silicon cells with thin layer are of great interest in the photovoltaic field. However, two problems are to solve: to find the good substrate at low cost, having the same thermal dilation coefficient as Si as well as the adequate technique to deposit single-crystal silicon there. The growth by epitaxy in liquid phase (EPL) on the porous silicon (PS) one was used for the first time in 1978, it remained however to find a means to separate the epitaxy layer in order to stick it on a substrate to low cost like ceramics. This problem was solved by using a porous layer gradual (low porosity over and strong by lower part) comprising a sacrificial layer, located in its medium. To carry out single-crystal silicon solar cells at low cost, porous silicon as its detachment is thus of a great need; the other techniques offering the same results, like the smart cut for example, proved too expensive. Our study relates to the optimization of the realization of the double porous layer gradual, strong in-depth and low porosity surfaces some and this as well for Si-p (100) as for Si-p (111). The first will be used for the detachment and the second ready one to receive a thin layer of EPL of silicon. Several tests were carried out, that we analyze there before and after heat treatment (significant stage in the EPL), by electronic scan microscopy. All these stages led us to consider the realization of photovoltaic cells per transfer of this layers (epitaxy layer on PS) on substrate economic such as ceramics or glasses. The cells thus carried out present outputs of about 13% and of the relatively weak costs.*

Mots clés : EPL – silicium poreux – C-Si

1. INTRODUCTION

En étudiant l'électropolissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique Uhlirs [1] découvre en 1956 une forme microstructurée du silicium sous la forme d'un film noir à la surface des échantillons. La nature poreuse de ce film est avancée par Turner [2] puis confirmée par les travaux de Watanabe et al. [3]. Les premières utilisations du silicium poreux ont été faites dans le domaine de la technologie SOI (Silicon On Insulator). Puis, en 1990, Canham [4] et Lehman et Gösele [5] découvrent les propriétés de photoluminescence du silicium poreux ce qui va contribuer à multiplier les recherches relatives à ce matériau. Enfin, récemment, le silicium poreux trouve des applications dans le domaine photovoltaïque par la réalisation de couches anti-reflet [6] ou comme couches sacrificielles comme le proposent Bergmann [7] ou Tayanaka [8].

2. PROCEDURES EXPERIMENTALES

2.1. Principe de l'élaboration et nacelle utilisée

Le silicium poreux est obtenu par anodisation électrochimique du silicium en milieu acide fluorhydrique HF : HF + H₂O ou HF + H₂O + C₂H₅OH dans les proportions HF : C₂H₅OH : H₂O (1 : 1 : 2)

La présence d'éthanol permet d'augmenter la mouillabilité de la solution acide et ce afin de permettre la diffusion des ions fluorures F^- au fond des pores. Dans le même temps, l'éthanol limite l'accumulation de bulles d'hydrogène formées lors de la réaction d'anodisation, augmentant ainsi l'homogénéité des couches.

Deux types de cellule d'anodisation peuvent

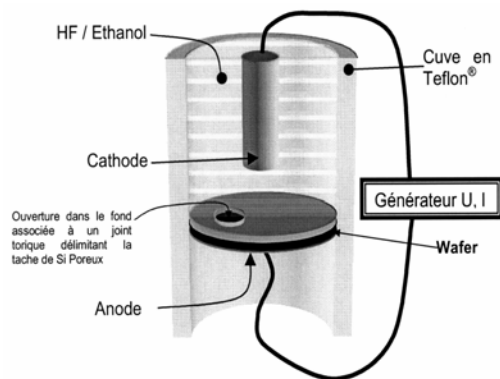


Fig. 1: Cellule d'anodisation à contact anodique métallique (anode en cuivre) (d'après [9])

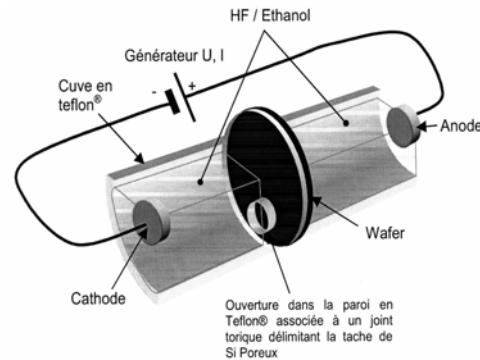


Fig. 2: Cellule d'anodisation à contact anodique par électrolyte (d'après [9])

2.2. Epitaxie sur Si poreux à 950°C

Le bâti d'épitaxie utilisé au LPM-INSA est un bâti horizontal avec une nacelle en graphite à cloisons coulissantes (figure 3).

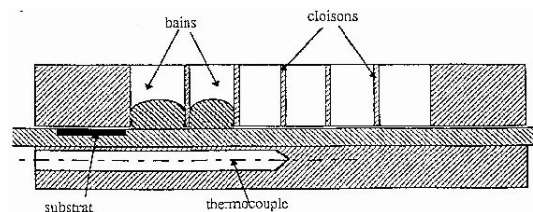


Figure 11bis : Bâti d'épitaxie horizontal

Fig. 3: Schéma du bâti d'épitaxie en phase liquide

Le bain [silicium + solvant (étain)] et le substrat sont introduits en même temps dans le four, et le système est porté à haute température ($\sim 950^\circ\text{C}$) pendant environ 2h

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Caractéristiques des couches obtenues

Le silicium poreux se divise en trois grandes catégories selon le diamètre des pores :

Type de silicium poreux	Diamètre des pores	Type de substrat
Microporeux	$\leq 2 \text{ nm}$	p ou n sous éclaircissement
Mésoporeux	2 à 100 nm	p^+ ou n^+
Macroporeux	$> 0,1 \mu\text{m}$	n sous obscurité

Enfin, le paramètre le plus couramment employé pour caractériser un type de silicium poreux est la porosité, définie comme la fraction de volume inoccupée au sein d'une couche de silicium poreux :

$$p = \frac{\rho_{Si} - \rho_{Si-poreux}}{\rho_{Si}}$$

avec ρ_{Si} : masse volumique de l'élément Si.

3.2. Facteurs déterminant le type de silicium poreux

Le type et la porosité d'une couche de silicium poreux dépendent [10] :

- du type et du dopage du substrat silicium (cf. tableau précédent).
- de la densité de courant J (A/cm^2) utilisée : la porosité p augmente lorsque la densité de courant augmente.
- de la concentration en acide [HF] de la solution d'attaque : la porosité diminue lorsque [HF] augmente.
- du temps d'anodisation : l'épaisseur de la couche poreuse augmente linéairement avec le temps d'anodisation.

- de la présence d'un surfactant tel que l'éthanol.
- de la présence ou non d'un éclairage contrôlé.

3.3. Options choisies

Dans l'optique de la réalisation de couches monocristallines épitaxiées sur les couches poreuses, le choix s'est porté sur le silicium mésoporeux du fait de la taille et de la forme des pores qu'il présente. Est aussi entré en compte le fait que le procédé d'anodisation ne nécessite pas d'étape de dopage préalable (car le substrat est fortement dopé, il assure donc l'ohmicité du contact) et se déroule sous obscurité. Pour notre application, le matériau choisi est du silicium de type p (100) ou (111) de résistivité de l'ordre de 0.01-0.02 Ω .cm. L'attaque électrochimique est effectuée dans une solution de HF : C₂H₅OH : H₂O, conduisant à des porosités variables selon la densité de courant, le temps d'anodisation et de la concentration en HF. Les pores sont constitués par des canaux dont le diamètre moyen varie de 3 à 10 nm.

Des couches de porosité graduelles peuvent également être réalisées en faisant varier la densité de courant pendant l'électrolyse. La couche de faible porosité est en surface pour faciliter la croissance épitaxiale et la forte porosité en profondeur pour faciliter le détachement. Nous avons ainsi testé différentes combinaisons de bicouches de silicium poreux (variation de la porosité et de l'épaisseur des couches) afin de définir les conditions optimales de décrochage de la couche épitaxiée. Pour cela, nous avons fait varier la densité de courant, le temps d'anodisation et la concentration en HF. Un exemple de bicouche de silicium poreux optimisée est présenté sur la figure 4 [10]. Elle se caractérise par une couche de faible porosité (<20%) de 1,5 μ m environ et une fine couche poreuse enterrée de forte porosité

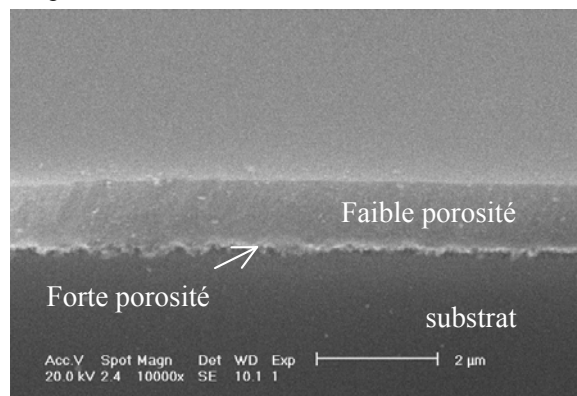


Fig. 4: Vue de profil d'une bicouche de Si poreux.

3.4. Caractérisation des couches obtenues

L'épaisseur des couches obtenues et une indication sur la morphologie des pores sont obtenues par microscopie optique en première approche puis par microscopie électronique à balayage (MEB).

La caractérisation des couches méso-poreuses peut être faite selon différentes méthodes que nous avons comparées sur deux porosités différentes en particulier. La première porosité correspond à une densité de courant de 5 mA/cm² et la deuxième à 75 mA/cm².

3.4.1. Mesure de porosité par gravimétrie

Les substrats de silicium sont pesés avant anodisation (m_1), puis après anodisation (m_2) et enfin après décapage de la couche poreuse par une solution molaire de KOH (m_3). La porosité est alors donnée par la formule suivante :

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

Avec les conditions expérimentales décrites précédemment, on obtient : $p = 24 \pm 8 \%$ pour une densité de courant J égale à 5 mA/cm² et $p = 50 \pm 8\%$ pour $J = 75$ mA/cm². Comme on le remarque, cette méthode bien que relativement simple, présente l'inconvénient de fournir des résultats entachés d'une incertitude très élevée.

3.4.2. Mesure de porosité par ellipsométrie

Le modèle de Bruggeman [11, 12] appliqué à un mélange air-silicium nous donne la relation suivante :

$$(1-p) \frac{\varepsilon_{Si} - \varepsilon_p}{\varepsilon_{Si} + 2\varepsilon_p} + p \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_p}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_p} = 0$$

avec ε_i : permittivité de l'élément i , déterminée à l'aide des mesures ellipsométriques. Les conditions expérimentales choisies donnent : $p = 23 \%$ pour $J = 5$ mA/cm².

3.3.3. Observation au MEB de l'évolution de la structure poreuse avec la température

Pour initier une étude sur le futur décrochage des couches épitaxiées, des structures présentant deux couches de porosité différente (bi-couches) ont été réalisées.

Afin de simuler les différentes étapes nécessaires à l'élaboration de la cellule solaire, les couches poreuses (mono et bi-couches figures 5 (a,b),6 (a,b),7,8) ont été soumises à différents recuits :

- recuit sous hydrogène (à 450°C) pendant 15min pour désorber le silicium poreux puis à 950°C pendant 2h pour simuler l'étape d'épitaxie en phase liquide,
- recuit à 1000°C pendant 1h sous azote pour simuler l'élaboration de la jonction puis 700°C/30s sous air pour simuler la cuisson des contacts [13].

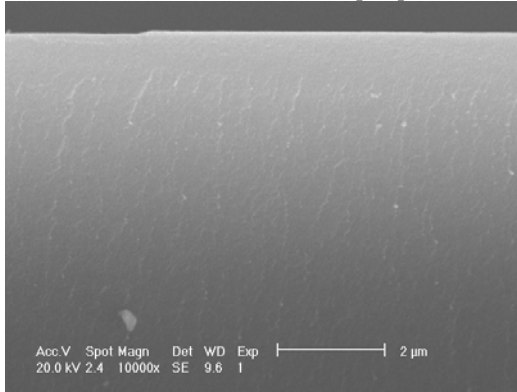


Fig. 5 a): Structure poreuse (monocouche de porosité 20%) avant recuit.

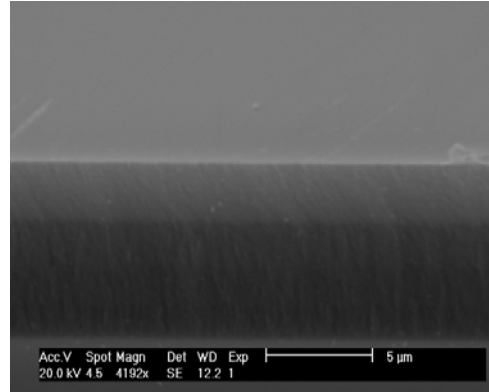


Fig. 6 a): Structure poreuse (bicouche) avant recuit.

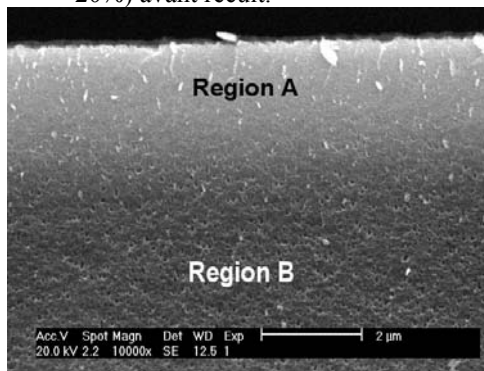


Fig. 5 b): Structure poreuse (monocouche de porosité 20%) après recuit sous hydrogène à 950°C.

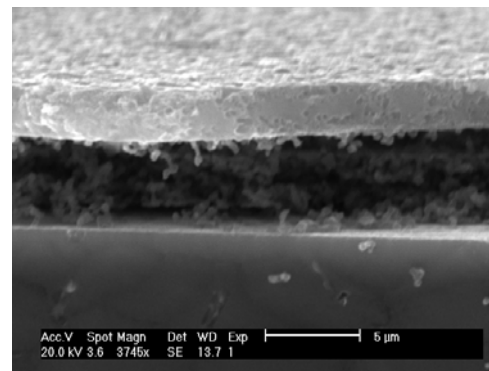


Fig. 6 b): Structure poreuse (bicouche) après recuit sous hydrogène à 1050°C.

Nous avons fait croître par EPL une couche mince de silicium (quelques dizaines de μm) sur l'échantillon A Si-p (100) et sur un échantillon en Si-p (111) de 20% de porosité (élaborées dans les mêmes conditions) . Les figures 7 et 8 représentent les micrographies de deux échantillons après épitaxie en phase liquide. La différence de morphologie entre ces deux couches provient sans doute de la présence d'oxyde natif à la surface du poreux. La couche poreuse issue d'un substrat d'orientation (111) s'adapte mieux à une telle croissance par EPL du fait que la vitesse de croissance latérale est plus importante [14, 15].

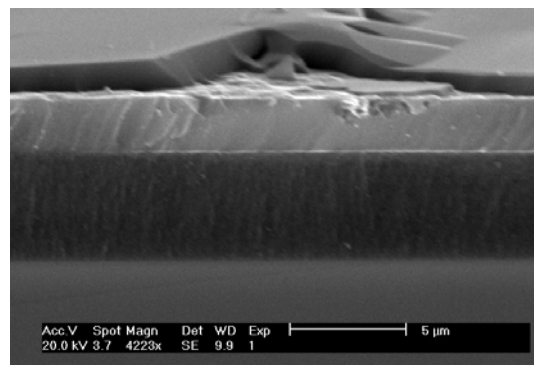
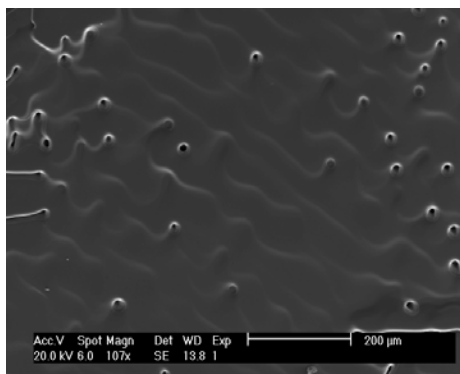


Fig. 7: Analyse MEB de la couche épitaxiée élaborée sur SiP bicouche Si-p (111) a) vue de dessus et b) vue sur la tranche

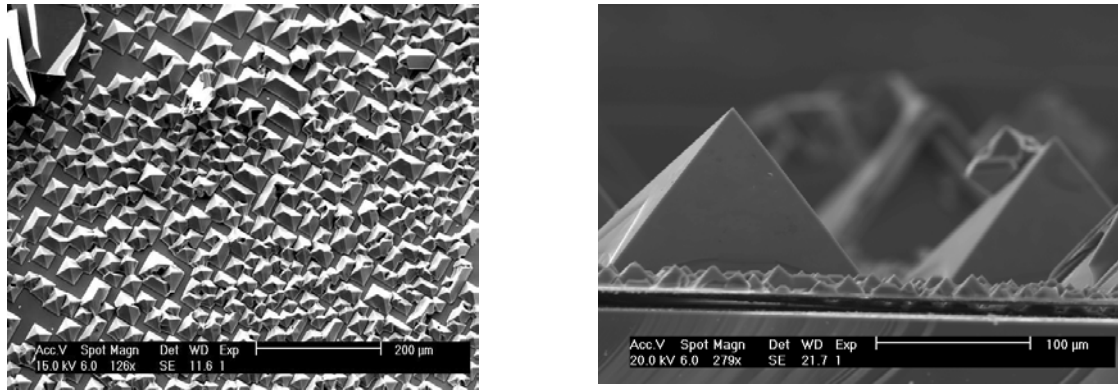


Fig. 8 : Analyse MEB de la couche épitaxiée Si-p (100) a) vue de dessus b) vue de profil

Après le recuit sous hydrogène, on observe une tendance à une recristallisation en surface (sur 2 à 3 μm à partir de la surface : région A de la figure 6) et à une modification microstructurale (coalescence des pores : région B de la figure 5). Le silicium poreux (111) subit les mêmes modifications que le (100). Les publications de Canon sur ce sujet confirment nos observations microscopiques. Cependant, ces résultats ne sont pas reproductibles et tous les échantillons de silicium poreux ne subissent pas cette transformation. Nous sommes probablement à la limite de la température de recristallisation (aux alentours de 1050°C d'après la littérature) [12, 16]. Les résultats sont plus reproductibles (figures 6 et 7) mais dépendent de la propreté du four. Nous avons ainsi été amenés à augmenter le temps et la température du pré recuit sous hydrogène utilisé pour faire désorbiter le silicium poreux.

En ce qui concerne les couches graduelles qui ont subi tous les recuits nécessaires à la croissance du silicium et à l'élaboration de la cellule solaire, nous n'avons pas observé de décrochement prématuré du silicium poreux (figures 7 et 8). Néanmoins après le recuit sous hydrogène, l'interface poreux / substrat est attaquée par endroits (figure 6) mais ce phénomène n'est plus visible après clivage des échantillons. Il pourra ainsi peut-être être exploité pour le décrochage des couches. Après le recuit sous hydrogène, les couches de silicium poreux ne semblent plus subir de modification majeure de structure lors des recuits suivants, sous azote et sous air (simulation du procédé de la fabrication de la cellule).

4. CONCLUSION

Une attaque électrochimique est effectuée sur un substrat de silicium (100) et (111) de type p, avec des temps et des densités de courant variables de telle manière à obtenir deux couches de porosités graduelles se formant depuis la surface. Dans ce travail nous avons analysé la microstructure des couches poreuses en fonction des traitements thermiques des différentes étapes d'élaboration des couches minces de Si à l'aide de l'épitaxie en phase liquide. L'ellipsométrie utilisée avant recuit nous a renseigné sur la porosité des couches à faible densité de courant. Les autres techniques d'analyse ont montré que durant les traitements à haute température, le silicium poreux se recristallise : la microscopie électronique à balayage montrent que la couche de faible porosité s'approchant de la surface se referme en trous et celle de forte porosité présente une plus grande taille au niveau des pores. Notons que les mesures ont été effectuées sur des échantillons ayant subi une oxydation dans l'air, ce qui pourrait affecter l'évolution de la microstructure des cristallites. Nous avons aussi montré la faisabilité de la croissance par EPL de couche mince de silicium monocristallin. Le problème de la coalescence des pyramides observée pour les échantillons d'orientation (100) a été résolue, en élevant la température de croissance à 1050°C tandis que l'homogénéité des couches sur les substrats p(100) et p(111) reste à ajuster en trouvant de meilleurs paramètres d'épitaxie.

REFERENCES

- [1] A. Uhler, Bell Syst. Tech. J., 1956, Vol.35, p. 333
- [2] D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., 1958, Vol. 105, p. 402
- [3] Y. Watanabe and T. Sakai, Rev. Electron. Commun. Labs., 1971, Vol. 19, p. 899
- [4] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, Vol. 57, p. 1046
- [5] V. Lehman and U. Gösele, Appl. Phys. Lett., 1991, Vol. 58, p. 85
- [6] R.R. Bilyalov et al., 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1997, p. 788
- [7] J. H. Werner and R. B. Bergman, Technical Digest of International PVSEC-11, Sapporo, 1999, p. 923
- [8] H. Tayanaka, 2nd W.C.E.P.E.C., Vienna, 1998, p. 127.
- [9] P. Roussel, Thèse, INSA de Lyon, 24 novembre 1999.

- [10] A. Ould Abbas, K. Rerbal, N. E. Chabane Sari, A. Kaminski, A. Fave, S. Quizola, S. Berger, A. Laugier, « *Réalisation de cellules solaires par transfert de couches minces de silicium monocristallin sur supports économiques* ». 2^{ème} congrès arabe sur les sciences des matériaux le 25-27 Octobre 2001 Rabat, MAROC
- [11] D. E. Aspnes, J. B. Thetien and F. Hottier, Phys. Rev. B 20, 1979, p. 3292
- [12] A. Ould Abbas-Bensaoula, , Thèse de doctorat d'état 16/06/03 LPM, Tlemcen
- [13] A.Ould Abbas, K. Rerbal, N.E Chabane Sari « *Formation de couche sacrificielle de silicium poreux, caractérisation et application photovoltaïque*. Congrès euro-méditerranéen de la Matière Condensée 04, 05, 06 Juin 20001, Tlemcen-Algérie.
- [14] S. Berger, S. Quizola, A. Fave, A. Ould Abbas, A. Kaminski, S. Périchon, N. E Chabane Sari, D. Barbier, A. Laugier, « *Liquid phase epitaxial growth of porous silicon for photovoltaic applications* », Sixth polish conference on crystal growth, 20-23 May 2001, Poznam, Pologne.
- [15] S. Berger, S. Quizola, A. Fave, A.Ould Abbas, A. Kaminski, S. Périchon, N.E Chabane Sari, D. Barbier, A. Laugier, « *Liquid phase epitaxial growth of porous silicon for photovoltaic applications* », crystal research and technology, journal of experimental and industrial crystallography, number 8-10, volume 36, 2001.
- [16] S. Berger, A. Fave, A.Ould Abbas, , A. Kaminski, A. Laugier, PV in Europe : from PV technology to energy solutions conference, octobre 2002, Rome (Italie).