



HAL
open science

Etude des nanofils de silicium et de leur intégration dans des systèmes de récupération d'énergie photovoltaïque

David Kohen

► To cite this version:

David Kohen. Etude des nanofils de silicium et de leur intégration dans des systèmes de récupération d'énergie photovoltaïque. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENT026 . tel-00859825

HAL Id: tel-00859825

<https://theses.hal.science/tel-00859825>

Submitted on 9 Sep 2013

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

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

THÈSE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **NanoÉlectronique et NanoTechnologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

PRÉSENTÉE PAR

DAVID KOHEN

THÈSE DIRIGÉE PAR **ARNAUD BRIOUDE** ET

CO-DIRIGÉE PAR **SIMON PERRAUD**

PRÉPARÉE AU SEIN DU

**CEA, LITEN, LABORATOIRE DES COMPOSANTS POUR LA RÉCUPÉRATION
D'ÉNERGIE**

DANS L'ÉCOLE DOCTORALE : **EEATS "ÉLECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE,
AUTOMATIQUE, TÉLÉCOMMUNICATION, SIGNAL"**.

Étude des nanofils de silicium et de leur intégration dans des systèmes de récupération d'énergie photovoltaïque

THÈSE SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE **19 SEPTEMBRE 2012**,

DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

MME. ANNE KAMINSKI-CACHOPO

Professeur à Grenoble INP, présidente du jury

M. GEORGES BREMOND

Professeur à l'INSA Lyon, rapporteur

M. DIDIER STIÉVENARD

Directeur de Recherche au CNRS, chercheur à l'IEMN, , rapporteur

M. STEPHEN PURCELL

Directeur de Recherche au CNRS, chercheur à l'UCBL, examinateur

M. SIMON PERRAUD

Ingénieur de recherche au CEA Liten, encadrant

M. ARNAUD BRIOUDE

Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1, directeur de thèse



À mon père

Remerciements

Je remercie Didier Stiévenard et Georges Bremond d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse ainsi que Steve Purcell et Anne Kaminski d'avoir fait partie de mon jury.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration avec un grand nombre de personnes que je tiens à remercier. Tout d'abord Simon Perraud et Emmanuelle Rouvière qui m'ont accueilli dans la filière photovoltaïque du LCRE. Simon, j'espère que cette première expérience d'encadrement de thèse a été aussi instructive et bénéfique pour toi que pour moi, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Merci à Manu de m'avoir fait (re)découvrir Picsou Magazine, qui traînait sous ma pile de publis à lire.

Je me dois également de remercier Arnaud Brioude, pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Merci pour ton soutien, tes conseils et ton financement pour les mesures Raman et la conférence à Hambourg.

De nombreuses personnes sont passées dans le labo depuis nos anciens bureaux à l'open space. Étienne : au moins tu auras réussi à faire quelque chose de bien avec tes nanofils ! Peut-être qu'un jour on rencontrera Lensch-Falk en vrai. Joël, merci pour ton aide notamment sur FactSage, bon courage pour ton projet. Vaso, merci pour le temps que tu as passé à caractériser mes fils et pour ta bonne humeur. Pascal, franchement, merci pour ton aide, tes explications, ta tenacité dans la résolution des problèmes liés à la Centura. Christine, merci pour ton aide précieuse, ta balconnière, ta rigueur et pour ta disponibilité, notamment pour les nettoyages HF ; c'est dommage que tu n'aies pas pu te libérer pour ma soutenance. J'espère qu'ils ne te feront pas trop travailler dur dans ta nouvelle filière. Michel je pense que tu profites bien de ta retraite méritée. Merci à ceux qui sont passés par le labo et avec qui j'ai aimé travailler et discuter : Audrey, Pascale, David H, Gaëlle, Flore, Jérôme, Lise. Merci également aux personnes arrivées dans le labo dernièrement : Hélène (fais attention à ne pas t'étouffer avec les croissants) et Fabrice. Chloé amuse toi bien dans le CZTS. Pauline bon courage pour la suite. Nico merci pour tes conseils avisés et pour le brevet. Profite bien avec Louane et Els de ta vie de famille. Dario merci pour ton aide précieuse et tes excellents cookies. Seb merci pour tes conseils et ta disponibilité, objectif marathon à Singapour...

Un merci à ceux qui ont été disponibles pour des formations ou des manipes diverses : Anne Laure, Delphine, Adeline, Jacqueline, Anis, Romain, Éric De Vito, Guillaume, Amit, Bassem.

Un grand merci à Cyril, tu as été très disponible et formateur. Merci aussi aux pros de la DRX : Claude Chabrol et Olivier Sicardy.

Merci à l'équipe d'Anne Kaminski, Mehdi et Jérôme pour votre aide et vos manipes. Bon courage pour la suite de la thèse.

Bon courage pour la suite aux thésards du département : Stéphanie et Olivier.

Un bonjour à Matthieu, Kruno, Radivoje, Laurent, Laure, Julia et GBG de la filière ther-

moélec.

Charles et Giovanni, merci pour tous les bons moments passés ensemble, du pesto aux soirées PES. Arrachez vous pour la suite et passez me voir à Singapour à l'occasion. Un coucou à Jérémie, bon courage pour la suite.

Louigi, j'ai même pas essayé de caser une contrepèterie dans ces remerciements, c'est parce que je suis en manque d'inspiration ouaich t'as vu... Bon je sais que toi Singapour ca risque pas trop de t'intéresser mais si jamais tu changes d'avis...

Merci encore pour ce cadeau de thèse qui m'a fait très plaisir. Je vais peut être me reconverter en pro-gamer Ps Vita.

Une petite dédicace aux amoureux du vin : Didier, Seb et Caro, Nico (encore), Arnaud (super ton appart'), Rémi, Matthieu.

Arnaud, bravo encore pour ton poste. Prend bien soin de la table et roucoule bien avec Vincianne.

Merci aux chercheurs de Lyon qui m'ont aidé pour la soutenance ou mes manipes : le labo de Bernard Champagnon et celui d'Arnaud Brioude, notamment Vincent et Cathy.

Je n'oublie pas les amis de Lyon avec qui j'ai passé de bons moments (moins pendant cette thèse malheureusement). Docteur Kohen est dans la place. Un bonjour à vous : Benjo, James, Simcard, Tino, Google, Lienju, Claudio, Nico et Yann sans oublier vos moitiés et enfants.

Un coucou à la première doctoresse du groupe : Mélanie. Bravo encore et merci pour ton aide dans les préparatifs de notre voyage. J'espère te revoir vite à Singapour.

Aude et Mika un petit coucou à vous et à bientôt j'espère.

Ici doivent à présent figurer toutes les personnes que j'ai oubliées mais qui se reconnaîtront.

Et enfin, merci à ma famille pour m'avoir amené là où je suis maintenant. A celle qui partage ma vie, merci de m'avoir suivi à Grenoble pendant cette troisième année de thèse et de m'avoir attendu un an avant de partir à l'étranger avec moi.

Liste de publications

Articles à comité de lecture

- Kohen D., Tileli V., Cayron C., Faucherand P., Morin C., Dufourcq J., Noël S., Brioude A., and Perraud S., (2011). *Al catalyzed growth of silicon nanowires and subsequent in situ dry etching of the catalyst for photovoltaic application*. **Physica Status Solidi (A)**, 208(11), 2676-2680. doi :10.1002/pssa.201127072
- Kohen D., Cayron C., De Vito É., Tileli V., Faucherand P., Morin C., Brioude A., and Perraud S., (2012). *Aluminum catalyzed growth of silicon nanowires : Al atom location and the influence of silicon precursor pressure on the morphology*. **Journal of Crystal Growth**, 341(1), 12-18. doi :10.1016/j.jcrysgro.2011.12.057
- Morin C., Kohen D., Tileli V., Faucherand P., Levis M., Brioude A., Salem B., Baron T., and Perraud S., (2011). *Patterned growth of high aspect ratio silicon wire arrays at moderate temperature*. **Journal of Crystal Growth**, 321(1), 151-156. doi :10.1016/j.jcrysgro.2011.02.024
- Grenet L., Bernardi S., Kohen D., Lepoittevin C., Noël S., Karst N., Brioude A., Perraud S., and Mariette H., (2012). *Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ based solar cell produced by selenization of vacuum deposited precursors*. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 101, 11-14. doi :10.1016/j.solmat.2012.02.016

Oraux donnés à des conférences internationales

- Kohen D., Tileli V., Cayron C., Morin C., Faucherand P., Dufourcq J., Noël S., Levis M., Brioude A., and Perraud S., *Aluminum-catalyzed Silicon Nanowire Array growth followed by in-situ Catalyst Dry Etching for Photovoltaic Application*. **26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**, 5-8 Septembre 2011, Hambourg, Germany
- Kohen D., Tileli V., Morin C., Faucherand P., Dufourcq J., Noël S., Levis M., Brioude A., and Perraud S., *Al-catalyzed Growth of Silicon Nanowires and Microwires, Combined with an In-situ Dry Catalyst Etching Technique*, **International Conference on Materials for Advanced Technologies**, 26 Juin-1 Juillet 2011, Singapour

Table des matières

Chapitre 1	Introduction et état de l'art	1
1.1	Introduction générale sur les cellules solaires	4
1.1.1	Principe de fonctionnement	4
1.1.2	Les différents types de cellules solaires	13
1.1.3	Pourquoi des cellules solaires à nanofils ?	14
1.2	Cellules solaires à nanofils de silicium cristallin	15
1.2.1	État de l'art	15
1.2.2	Intérêt des nanofils de silicium pour le photovoltaïque	22
1.2.3	Verrous technologiques et justifications de nos méthodes d'élaboration	29
Chapitre 2	Techniques Expérimentales	35
2.1	Le dépôt chimique en phase vapeur	35
2.1.1	Croissance de nanofils de silicium	35
2.1.2	Dépôt de silicium amorphe hydrogéné	41
2.2	Les dépôts physiques en phase vapeur	41
2.2.1	Évaporation de métaux	41
2.2.2	Pulvérisation d'oxyde transparent conducteur	43
2.3	La photolithographie	43
2.4	Les outils de caractérisation	45
2.4.1	La spectroscopie Raman	45
2.4.2	La microscopie électronique	49
2.4.3	La spectrophotométrie	50
2.4.4	Le SIMS	51
Chapitre 3	Résultats expérimentaux	53
3.1	Catalyseur aluminium	53
3.1.1	Introduction	53
3.1.2	Conditions expérimentales	55
3.1.3	Propriétés morphologiques et cristallographiques	56
3.1.4	Contamination des nanofils par le catalyseur aluminium	65
3.1.5	Gravure du catalyseur aluminium	75
3.1.6	Propriétés optiques	79
3.1.7	Conclusion	81
3.2	Catalyseur cuivre	83
3.2.1	Introduction	83
3.2.2	Croissance avec une couche mince de cuivre	85
3.2.3	Croissance d'un réseau de nanofils ordonnés	95

3.2.4	Bilan et choix du catalyseur pour la réalisation de la cellule solaire .	102
3.3	Cellule solaire à nanofils de silicium	104
3.3.1	Protocole de fabrication	104
3.3.2	Résultats photovoltaïques	107
3.3.3	Voies d'amélioration et conclusion	113
Chapitre 4	Conclusion	115
Appendices		
Chapitre A	Croissance de réseaux de microfils avec catalyseur aluminium	121
Bibliographie		129

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1

Introduction et état de l'art

Sommaire

1.1	Introduction générale sur les cellules solaires	4
1.1.1	Principe de fonctionnement	4
1.1.2	Les différents types de cellules solaires	13
1.1.3	Pourquoi des cellules solaires à nanofils ?	14
1.2	Cellules solaires à nanofils de silicium cristallin	15
1.2.1	État de l'art	15
1.2.2	Intérêt des nanofils de silicium pour le photovoltaïque	22
1.2.3	Verrous technologiques et justifications de nos méthodes d'élaboration	29

Les besoins énergétiques de la population mondiale sont en constante augmentation. Une partie de cette énergie est produite sous forme d'électricité, qui peut être créée par différents moyens. Le principal est la combustion d'espèces carbonées (ou ressources fossiles), extraites de la surface de la terre. Actuellement, les principales ressources fossiles utilisées sont le charbon, le pétrole et le gaz. L'énergie nucléaire a une part croissante dans ce qu'on appelle le « mix énergétique » depuis le début des années 1970. La répartition des différentes ressources dans le mix énergétique est présentée sur la figure 1.1 page suivante.

La production d'électricité à partir de l'énergie hydraulique est la principale qui ne nécessite pas de ressources fossiles. La part des autres énergies renouvelables (solaire, éolien, etc.) reste faible. On peut remarquer que chaque nouvelle source d'énergie s'ajoute aux précédentes. Ainsi, l'apport du nucléaire n'a pas réduit la part des énergies fossiles. La tendance globale est à l'augmentation de la production d'électricité. Ce besoin croissant en électricité peut s'expliquer par l'augmentation de la population et par l'élévation du niveau de vie moyen.

Cette situation n'est pas viable pour deux raisons :

1. le prix des ressources nécessaires à la production l'électricité varie selon la loi du marché, c'est à dire en fonction de l'offre et de la demande. La demande est croissante pour les raisons évoquées précédemment. De plus, les ressources fossiles (charbon, pétrole, gaz et même combustible nucléaire) sont présentes en quantités limitées sur Terre. L'offre finira donc pas se réduire. Il apparaît donc que le prix de ces énergies fossiles ne peut qu'augmenter.
2. Une des conséquences néfastes de l'utilisation de combustibles fossiles pour la production d'électricité est le rejet de CO_2 dans l'atmosphère, ce qui à terme pourrait

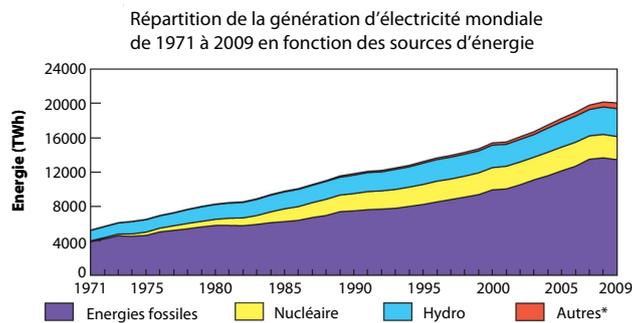


Figure 1.1 – Production d'électricité dans le monde selon les différentes sources d'énergie. Autres englobe l'énergie photovoltaïque, la biomasse, la géothermie et l'éolien. Source : IEA Key World Energy Statistics 2011 (http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2011/key_world_energy_stats.pdf)

engendrer une augmentation de la température à la surface de la Terre. Les effets de cette augmentation de la température sont néfastes pour l'homme et son environnement. Concernant l'énergie nucléaire, les récents événements à Fukushima nous ont appris que la maîtrise du risque nucléaire est un sujet délicat.

Il est donc nécessaire de tirer parti de ce que l'on appelle les énergies renouvelables afin de réduire progressivement notre consommation de ressources fossiles. Les énergies renouvelables sont des ressources d'énergie dont la quantité n'est pas altérée par la consommation humaine. Les principales sources d'énergies renouvelables sont :

- le vent (énergie éolienne) ;
- l'eau (énergie des courants marins, l'énergie des marées, l'énergie des barrages hydrauliques) ;
- le soleil (énergie solaire photovoltaïque et thermique) ;
- la biomasse (bois, ou biocarburant), qui est considérée comme une énergie renouvelable tant que la consommation n'excède pas la production.

Les trois premières ressources sont infinies à notre échelle de temps. Cependant, afin d'être développées à grande échelle, le coût de ces énergies doit être comparable (ou inférieur) à celui des énergies fossiles. Un effort de recherche important est donc nécessaire pour trouver des solutions relativement peu coûteuses pour utiliser les énergies renouvelables.

L'énergie solaire est la source d'énergie la plus importante sur Terre ; elle est de plus disponible partout. Une illustration des ressources énergétiques est montrée sur la figure 1.2 page suivante. Bien que de nouvelles réserves d'énergies fossiles puissent être découvertes, le rayonnement solaire constitue une énorme source d'énergie comparée à nos besoins actuels ainsi qu'aux autres formes d'énergies.

La figure 1.3 page ci-contre montre la puissance moyennée sur une année du rayonnement solaire reçu sur une surface horizontale en différentes parties du globe. L'Afrique sub-saharienne reçoit une grande partie du rayonnement solaire. Ainsi, plusieurs projets d'envergure sont mis en place dans le but d'utiliser les déserts comme lieux de production d'électricité d'origine solaire (thermique ou photovoltaïque) ; on peut notamment citer le

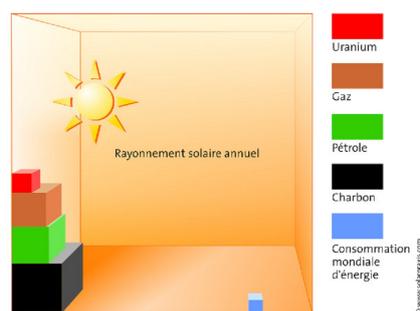


Figure 1.2 – Répartition schématique des ressources énergétiques mondiales. Source : Solarpraxis

projet Desertec¹ qui prévoit d'utiliser le désert du Sahara pour alimenter une partie de la consommation nord-africaine et européenne.

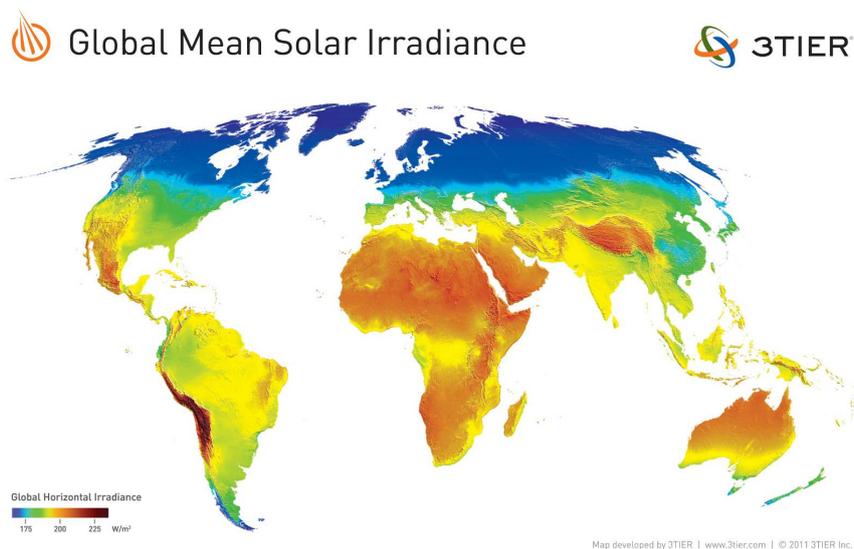


Figure 1.3 – Carte de l'irradiance solaire sur la Terre, d'après 3TIER (http://www.3tier.com/static/ttcms/us/images/support/maps/3tier_solar_irradiance.jpg)

Le principal inconvénient de l'énergie solaire est son caractère intermittent. Cela rend nécessaire le stockage de l'énergie accumulée la journée. La recherche sur l'énergie solaire s'accompagne donc d'une intense recherche sur le stockage de l'énergie, notamment grâce à des batteries. L'autre inconvénient réside dans son caractère diffus. Il est donc nécessaire d'exploiter de grandes surfaces pour produire de l'électricité. Cet inconvénient peut être réduit par l'utilisation de panneaux solaires sur les toits des habitations, qui sont la plupart du temps inutilisés.

1. <http://www.desertec.org/en/global-mission/focus-region-eu-mena>

1.1 Introduction générale sur les cellules solaires

1.1.1 Principe de fonctionnement

L'énergie solaire

L'énergie solaire est portée par un quantum d'énergie électromagnétique, le photon. Son énergie E_{photon} dépend de sa fréquence par la relation $E_{\text{photon}} = h\nu$, avec h la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde électromagnétique. La distribution énergétique du spectre solaire se rapproche de celle d'un corps noir de température 5504 °C. Juste au dessus de l'atmosphère, l'intensité de la radiation solaire vaut en moyenne 1367 W m^{-2} .

Lors de son passage dans l'atmosphère, le rayonnement électromagnétique peut être réfléchi, diffusé par des particules de poussière ou absorbé (par des gaz). Le spectre solaire dépend donc de la position géographique de l'observateur, de l'heure et de l'inclinaison de la terre par rapport au soleil. La « masse d'atmosphère » (*Air Mass* en anglais, notée AM) qui mesure comment le rayonnement solaire est modifié par son passage dans l'atmosphère, est défini par la formule suivante :

$$\text{Air Mass} = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (1.1)$$

avec θ l'angle d'incidence des rayons lumineux ($\theta=0^\circ$ lorsque le soleil est au zénith). La *Air Mass* est toujours supérieur ou égal à 1 à la surface de la Terre. Afin d'unifier les tests de cellules solaires, un spectre solaire standard a été défini. Il s'agit du spectre AM1.5 normalisé à une densité de puissance totale de 1000 W m^{-2} . Sur la figure 1.4, les densités de puissance surfacique (ou irradiance) des spectre solaire AM0 et AM1.5 sont tracées. Les pics d'absorption par diverses molécules de l'atmosphère sont annotés. On peut voir que les molécules qui absorbent le plus sont l'eau, le dioxyde de carbone, l'ozone et l'oxygène.

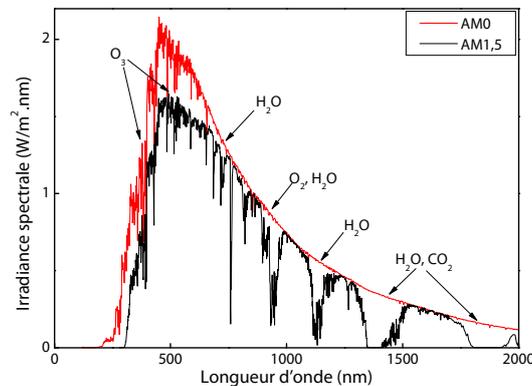


Figure 1.4 – Spectre AM1.5 comparé au spectre AM0.

La conversion de l'énergie solaire

Une cellule photovoltaïque ne peut pas stocker d'énergie. Elle doit être connectée à une charge pour délivrer une puissance électrique. En fonctionnement, un dispositif photovoltaïque convertit la lumière (les photons) en électricité (électrons). Les deux étapes de la conversion sont donc :

- l'absorption optique qui va permettre de créer une paire électron-trou (qu'on appelle aussi porteurs libres) ;
 - la collecte des porteurs photogénérés pour leur utilisation dans le circuit électrique.
- Intéressons nous d'abord au phénomène d'absorption optique.

L'absorption par les semiconducteurs L'absorption de la lumière dans les semiconducteurs peut être décrite de manière quantique. De manière schématique, un photon incident d'énergie égale à la largeur de bande interdite du matériau est absorbé. L'énergie de ce photon est transféré à un électron de la bande de valence qui passe dans la bande de conduction, laissant dans la bande de valence un trou (chargé positivement), voir figure 1.5. Si l'énergie du photon incident est inférieure à la largeur de bande interdite du matériau, le photon le traverse sans être absorbé. Si l'énergie du photon est supérieure à la largeur de bande interdite du matériau, l'excès d'énergie (par rapport à la largeur de bande interdite du matériau) donné à l'électron est converti en chaleur et est donc perdu (temps de relaxation très rapide, de l'ordre de la femto-seconde), c'est la thermalisation des porteurs.

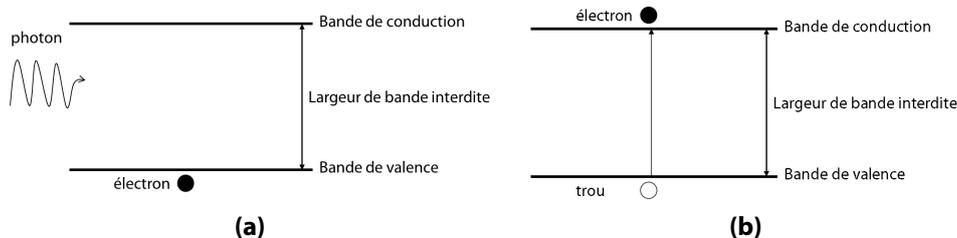


Figure 1.5 – Phénomène d'absorption dans un semiconducteur. **(a)** Un photon incident pénètre dans le semiconducteur. **(b)** Son énergie est suffisante pour extraire un électron libre de la bande de valence et le transférer à la bande de conduction.

La probabilité d'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ dans un matériau est définie par le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$. Sur la figure 1.6 page suivante, les spectres d'absorption de différents semiconducteurs sont comparés. Le silicium cristallin a un coefficient d'absorption faible car sa bande interdite est indirecte. Ainsi l'absorption d'un photon dans le silicium fait intervenir un phonon (vibration du réseau cristallin) afin de satisfaire aux conditions de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Les probabilités d'absorption sont donc réduites par rapport aux matériaux à bandes interdites directes.

Dans l'hypothèse où chaque photon absorbé par le matériau est converti en une paire électron-trou, on peut calculer le courant maximal qui peut être généré. Pour cela, on calcule le flux de photons incidents. Le flux de photon est relié à l'irradiance spectrale par la formule suivante :

$$I(\lambda) = \Phi(\lambda)E_{\text{photon}}(\lambda) \quad (1.2)$$

avec $\Phi(\lambda)$ le flux de photons incidents. On peut donc calculer le flux en fonction de la longueur d'onde la lumière incidente λ :

$$\Phi(\lambda) = \frac{I(\lambda)\lambda}{hc} \quad (1.3)$$

avec c la vitesse de la lumière.

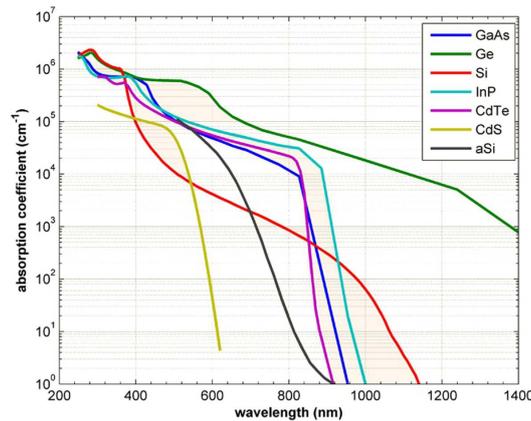


Figure 1.6 – Coefficient d'absorption de différents matériaux semiconducteurs à 300K en fonction de la longueur d'onde incidente

En multipliant cette densité de flux de photons par la charge de l'électron, on obtient une densité de flux d'électrons. On peut ensuite intégrer cette densité de flux d'électrons aux longueurs d'ondes dans lesquelles le matériau absorbe (soit aux énergies supérieures à sa largeur de bande interdite). L'intégrale donne le courant maximal que peut générer une cellule solaire. Le flux de photons et l'intégrale du flux d'électrons en fonction de la longueur d'onde sont tracés sur la figure 1.7. Dans le cas du silicium (de largeur de bande interdite 1,12 eV), le courant maximal atteignable est de $43,7 \text{ mAcm}^{-2}$. Pour un matériau de largeur de bande interdite plus faible, une quantité plus importante de photons peut être absorbée et la valeur du courant maximal est donc plus élevée.

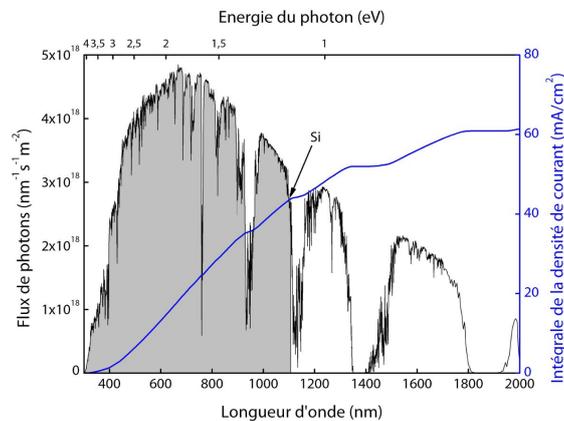


Figure 1.7 – Flux de photon incident pour un spectre AM1.5G et courant maximal associé dans le cas d'une conversion sans pertes des photons absorbés en électrons. La partie grisée correspond au flux absorbé par le silicium de largeur de bande interdite 1,12 eV. Le courant associé vaut $43,7 \text{ mA/cm}^2$.

La collecte des porteurs photogénérés En pratique, les porteurs photogénérés ne peuvent pas tous être récupérés (ou collectés) aux bornes de la cellule solaire. Des phénomènes de recombinaisons existent que nous allons détailler dans la suite du texte. Une cellule solaire est composée d'un absorbeur et de deux membranes semi-perméables, l'une aux électrons et

l'autre aux trous. Dans le cas des cellules en silicium cristallin, la membrane semi-perméable aux électrons est l'émetteur, une fine couche de silicium dopé de type n . L'absorbeur est un silicium moyennement dopé de type p et la membrane qui laisse passer les trous est le contact arrière de l'absorbeur. À l'interface entre l'émetteur (de type n) et l'absorbeur (de type p) se crée une jonction $p-n$. La création de cette jonction $p-n$ s'accompagne de la création d'un champ électrique interne qui permet de compenser la diffusion des porteurs de chaque côté de la jonction. Une illustration de la jonction $p-n$ est montrée à la figure 1.8.

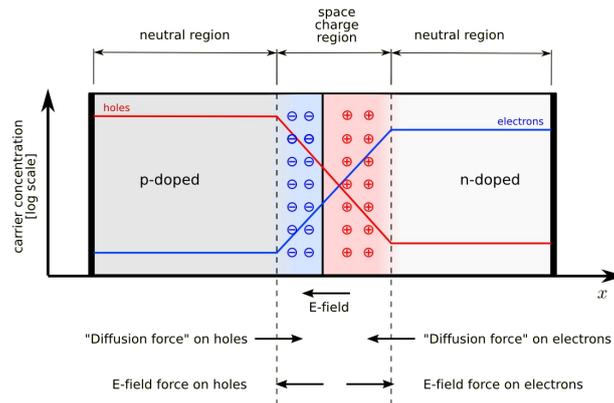


Figure 1.8 – Schéma d'une jonction $p-n$. La mise en contact d'une zone dopée p et d'une zone dopée n entraîne la formation d'une zone de charge d'espace, déplétée de porteurs, dans laquelle existe un fort champ électrique. Ce champ électrique contre-balaçte la diffusion des porteurs de part et d'autre de la jonction. On peut distinguer deux régions, la zone de charge d'espace et la zone quasi-neutre de part et d'autre de la jonction.

Lorsqu'un photon est absorbé dans la zone de charge d'espace, les porteurs photogénérés sont rapidement séparés par le fort champ électrique interne. La probabilité de collecte de ces porteurs est donc maximale. Lorsqu'un photon est absorbé dans une des zones quasi-neutres, les porteurs minoritaires (les électrons dans l'absorbeur de type p et les trous dans l'émetteur de type n) doivent diffuser jusqu'à la jonction afin d'être collectés. La distance caractéristique sur laquelle les porteurs minoritaires peuvent diffuser avant de recombiner est la longueur de diffusion, notée L_n dans le cas des électrons. Pour les cellules solaires en silicium cristallin, L_n vaut quelque centaines de micromètres. Une illustration de la probabilité de collecte en fonction de la position dans la cellule solaire est décrite sur la figure 1.9.

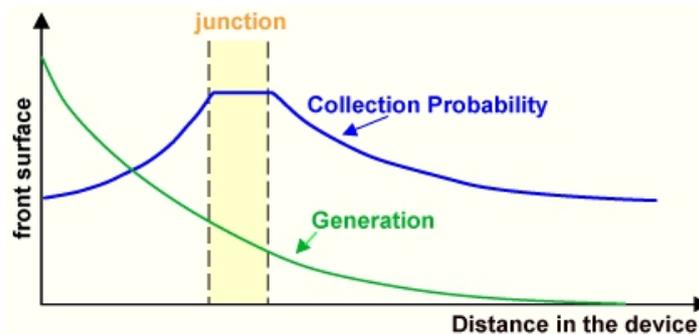


Figure 1.9 – Probabilité de collecte des porteurs en fonction de la position dans la cellule.

On considère que les porteurs générés à une distance plus grande que L_n de la jonction ne seront pas collectés et seront perdus. Les paramètres qui influencent L_n sont les différents mécanismes de recombinaisons. Les trois types de recombinaison sont illustrés sur la figure 1.10. Une brève description de ces mécanismes est la suivante :

Recombinaisons radiatives : Elles sont fréquentes dans un semiconducteur à bande interdite directe et ainsi peuvent être négligées dans le silicium. Elles concernent la recombinaison directe d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, produisant l'émission d'un photon d'énergie égale à la largeur de bande interdite.

Recombinaisons Auger : Ce type de recombinaison impliquent trois porteurs. Lorsqu'un électron de la bande de conduction recombine avec un trou de la bande de valence, l'énergie de l'électron peut être transmise à un troisième électron, appelé électron Auger qui peut s'échapper du matériau ou se thermaliser. Plus un matériau est dopé, plus le taux de recombinaison Auger est important et L_n est donc faible.

Recombinaisons assistées par pièges : Aussi appelées recombinaisons Shockley-Read-Hall, elles sont présentes dans les matériaux qui contiennent des défauts (joints de grains, impuretés, etc). Ces défauts introduisent des états électroniques dans la bande interdite du matériau. Si un électron et un trou sont capturés dans le même piège, ils recombinent. Plus le niveau du piège est proche de la bande de conduction (valence), plus la probabilité de capture du trou (de l'électron) est faible. Les niveaux de piège les plus recombinant sont ceux situés au milieu de la bande interdite car ils piègent aussi efficacement les électrons que les trous.

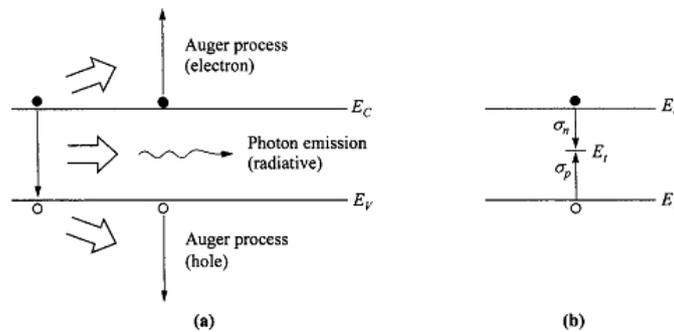


Figure 1.10 – Mécanismes de recombinaison. (a) Recombinaison radiative entraînant l'émission d'un photon et recombinaison Auger entraînant l'augmentation d'énergie d'un électron ou d'un trou. (b) Recombinaison assistée par piège. σ représente la section de capture du piège. D'après Sze [1]

L'influence du dopage sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium de type p est illustrée sur la figure 1.11 page ci-contre. À fort dopage, les recombinaisons Auger deviennent importantes et la longueur de diffusion diminue.

La modélisation analytique d'une jonction $p-n$ sous obscurité a été dérivée par Shockley sous la forme suivante :

$$I_0 = I_{00} \left(\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right) \quad (1.4)$$

Avec I_0 la densité de courant, V la tension aux bornes de la jonction, k la constante de Boltzmann, T la température, q ma charge élémentaire et I_{00} le courant de saturation décrit

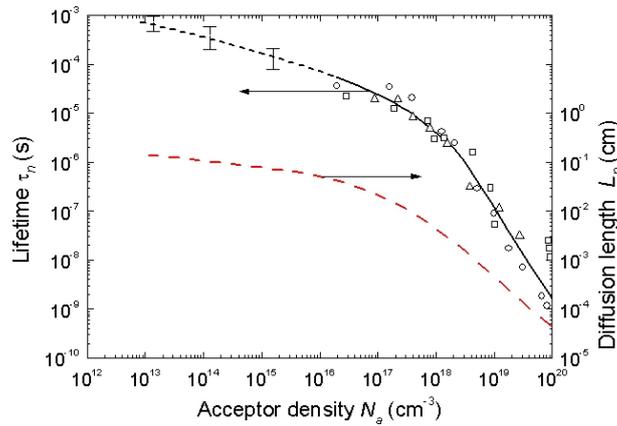


Figure 1.11 – Longueur de diffusion des électrons dans du silicium de type p en fonction du dopage. Source : Ioffe

par l'équation suivante :

$$I_{00} = qn_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n N_a} + \frac{D_p}{L_p N_d} \right) \tag{1.5}$$

avec n_i la concentration intrinsèque de porteurs, D_n (D_p) la constante de diffusion des électrons (trous), L_n (L_p) la longueur de diffusion des électrons (trous) et N_a (N_d) la densité de dopants accepteurs (donneurs).

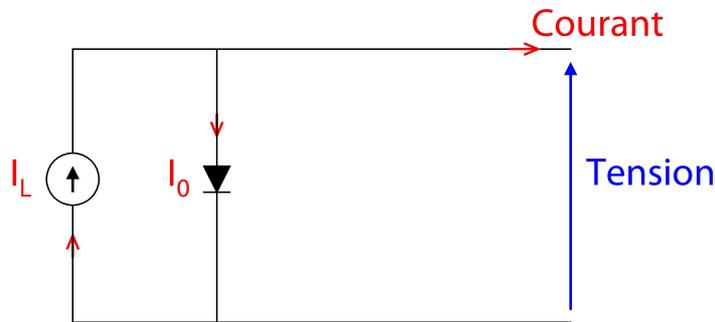


Figure 1.12 – Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire idéale.

Sous illumination, une source de courant parfaite symbolisant la création des porteurs photogénérés est ajoutée à l'équation de la jonction sous obscurité. Le circuit électrique équivalent est schématisé sur la figure 1.12.

La formule du courant sous illumination est donc

$$I_{illumination} = I_0 - I_L \tag{1.6}$$

avec I_L la densité de courant photogénéré

La caractéristique I-V d'une cellule solaire permet de déduire de nombreux paramètres liés à son fonctionnement. C'est tout d'abord un moyen de mesurer le rendement de conversion photovoltaïque. La caractéristique courant-tension d'une cellule solaire en fonctionnement est représentée sur la figure 1.13 page suivante. Le courant de court-circuit est noté I_{sc} et la

tension de circuit ouvert V_{oc} . Afin de comparer des cellules solaires de différentes surfaces, la densité de courant surfacique J_{sc} est souvent utilisée, avec

$$J_{sc} (A.cm^{-2}) = \frac{I_{sc}}{S} \quad (1.7)$$

où S est la surface de la cellule, en cm^2 .

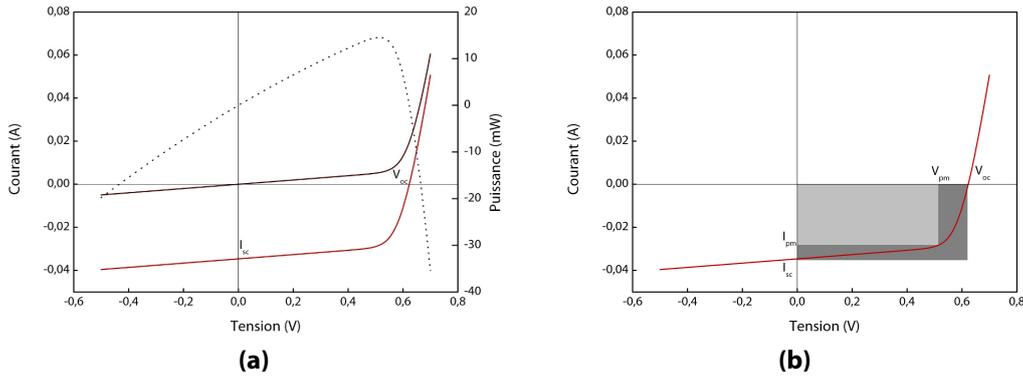


Figure 1.13 – (a) Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire sous obscurité, sous illumination et illustration de la puissance maximum délivrée. V_{oc} symbolise la tension de circuit ouvert, I_{sc} symbolise le courant de court-circuit. **(b)** Caractéristique courant-tension sous illumination, au point de puissance maximum, la tension vaut V_{pm} et le courant vaut I_{pm} . La puissance délivrée correspond à l'aire du rectangle gris clair.

Le rendement de la cellule est le rapport entre la puissance maximale délivrée et la puissance lumineuse incidente (100 mW cm^{-2} en conditions standards de test). Le facteur de forme représente l'écart à l'idéalité de la caractéristique courant tension de la cellule. Il équivaut au rapport entre l'aire du rectangle de puissance maximum (en gris clair sur la figure 1.13b) et le rectangle d'aire $V_{oc}I_{sc}$ (en gris sombre sur la même figure) : $FF = \frac{V_{pm}I_{pm}}{V_{oc}I_{sc}}$. On le note FF . Ainsi le rendement est calculé par la formule :

$$\eta = \frac{P_{délivrée}}{P_{incidente}} = \frac{V_{pm}I_{pm}}{P_{incidente}} = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{incidente}} \quad (1.8)$$

V_{oc} et I_{sc} sont reliés par la formule suivante :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_{o0}} + 1\right) \approx \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_{o0}}\right) \quad (1.9)$$

Afin d'augmenter le V_{oc} , il convient de maximiser le courant photogénéré et de minimiser les sources de recombinaisons.

Effets non-idéaux Dans le cas où le transport de charges n'est pas régi seulement par la diffusion dans les zones quasi-neutres, on introduit un facteur d'idéalité n . L'équation de la diode sous obscurité devient :

$$I_o = I_{o0} \left(\exp \frac{qV}{nkT} - 1 \right) \quad (1.10)$$

Pour les cellules réelles, n est compris entre 1 et 2 suivant le mode de transport dominant dans la jonction. Pour un transport régi par la diffusion dans les zones quasi-neutres, n vaut 1. Pour un transport de charges dominé par les recombinaisons dans la zone déplétée, n vaut 2. Des valeurs de n supérieures indiquent que d'autres mécanismes de transport des charges interviennent, ou que les résistances parasites (série ou parallèle) sont très importantes.

Les dispositifs réels sont en effet soumis à des résistances séries et à des courants de fuite symbolisés par une résistance parallèle. Le circuit équivalent de la diode inclut alors une résistance série (R_s) en série avec la charge. La résistance parallèle (R_p) est ajoutée en parallèle avec la diode. La caractéristique I-V de la jonction sous illumination devient :

$$I_{illumination} = I_{00} \left(\exp \frac{qV - qI_{illumination}R_s}{nkT} - 1 \right) + \frac{V - R_s I_{illumination}}{R_p} - I_L \quad (1.11)$$

ici I_L symbolise la densité de courant photogénéré.

Le circuit électrique équivalent de la cellule solaire est schématisé sur la figure 1.14.

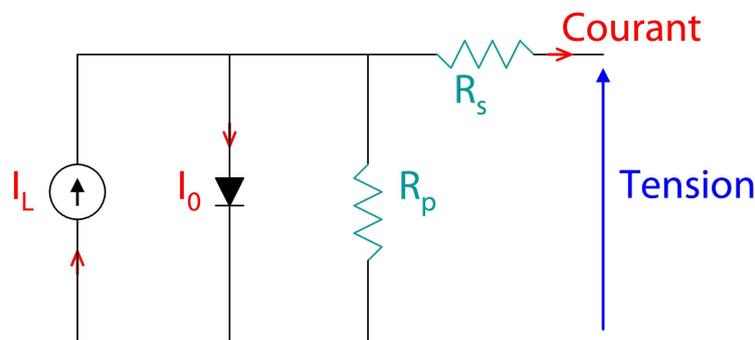


Figure 1.14 – Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire, en prenant en compte la résistance série et la résistance parallèle.

L'influence de la résistance série et de la résistance parallèle est illustrée sur la figure 1.15 page suivante. La résistance série influence principalement FF et I_{sc} . V_{oc} n'est pas affecté puisqu'en circuit ouvert aucun courant ne circule. La résistance parallèle joue principalement sur le V_{oc} et le FF . Ces résistances réduisent ainsi le rendement de la cellule. D'une manière générale, la résistance série sera la plus faible possible (inférieure à $1 \Omega \text{ cm}^2$ pour les cellules industrielles en silicium cristallin) et la résistance parallèle la plus élevée possible (supérieure à quelques dizaines de $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ pour les cellules industrielles en silicium cristallin).

Rendement quantique On définit le rendement quantique d'une cellule solaire $QE(\lambda)$ comme le rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents, pour chaque longueur d'onde. Si tous les photons d'une certaine énergie sont convertis en électrons et que ceux-ci sont collectés aux bornes de la cellule, le rendement quantique vaudra 1. Les phénomènes de recombinaison réduisent le rendement quantique. Il vaut 0 pour des énergies incidentes inférieures à la largeur de bande interdite du matériau puisque aucun photon n'est absorbé.

On fait la distinction entre le rendement quantique externe, qui prend en compte le flux de photons incident, et le rendement quantique interne qui ne prend en compte que les photons absorbés par la cellule (pour cela on tient compte de la réflexion dans le ratio calculé).

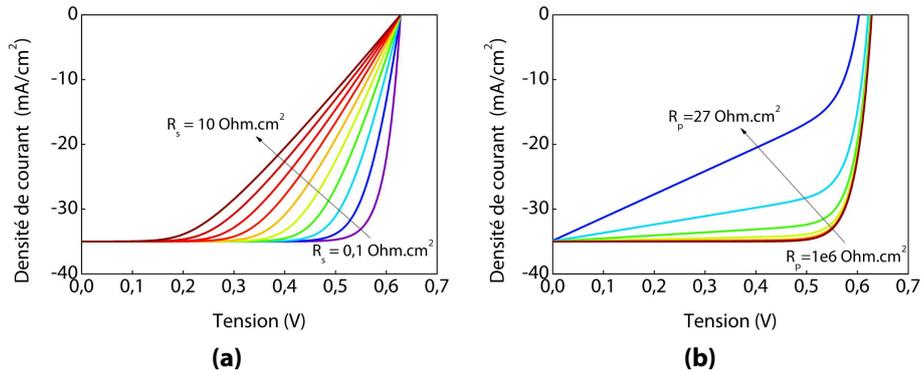


Figure 1.15 – Influence des résistances parasites sur la caractéristique courant-tension sous illumination. Sans résistances parasites, I_{sc} vaut 35 mA cm^{-2} et V_{oc} vaut 628 mV . **(a)** Influence de R_s **(b)** Influence de R_p

Un exemple de courbe de rendement quantique externe est schématisé sur la figure 1.16 page ci-contre.

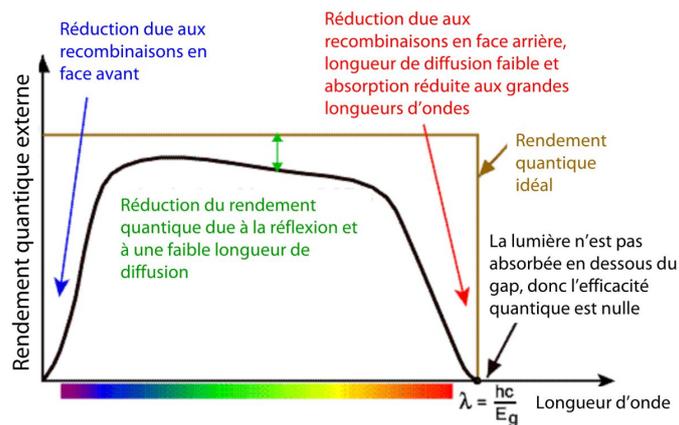


Figure 1.16 – Rendement quantique externe d'une cellule solaire et explications des différentes pertes. Source : <http://www.pveducation.org/pvc/drom/solar-cell-operation/quantum-efficiency>

Les facteurs qui réduisent le rendement quantique sont les recombinaisons en surface avant et arrière de la cellule, et la faible longueur de diffusion des porteurs. Il est donc important de passer les surfaces d'une cellule pour réduire ces recombinaisons et ainsi réduire la perte de rendement.

1.1.2 Les différents types de cellules solaires

Si la première cellule solaire fut fabriquée en 1883 par Charles Fritts à l'aide d'un absorbeur en sélénium et d'une fine couche d'or², les faibles rendements obtenus et la rareté du sélénium

2. D'après Encyclopædia Britannica, www.britannica.com/EBchecked/topic/552875/solar-cell/45872/.

cantonèrent cette expérience à l'histoire. Le matériau qui ne tarda pas à s'imposer fut le silicium, d'une part grâce à son abondance dans la croûte terrestre, et d'autre part grâce à son utilisation toujours croissante dans le domaine de la micro-électronique, grandissant dès les années 1950. Bell Labs a initié les recherches sur les cellules solaires commerciales en silicium et fut la première compagnie à en installer sur des satellites dans les années 1960 (voir figure 1.17).

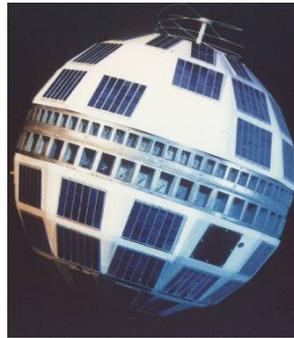


Figure 1.17 – Photo du satellite de télécommunication Telstar (dans les années 1960) couvert de panneaux solaires pour couvrir ses besoins énergétiques de seulement 14 Watt. Source : Wikipedia.

L'intérêt commercial pour les cellules solaires émergea d'abord pour alimenter les satellites. Leur important coût de production à l'époque cantonnèrent leur utilisation dans le domaine du spatial. Les recherches sur les cellules solaires en silicium bénéficièrent directement des avancées dans le domaine de la micro-électronique. On commença donc à créer des cellules avec des substrats (ou plaquettes) de silicium monocristallin. Ce matériau, très pur, possède une longueur de diffusion des porteurs minoritaires importante (centaine de micromètres) mais son coût de fabrication reste élevé. Ainsi des cellules utilisant du silicium multicristallin furent développées. Le silicium multicristallin est composé de gros grains (taille millimétrique à centimétrique), les recombinaisons aux joints de grains limitent les performances de ce matériau mais le gain de coût est considérable.

Afin de baisser les coûts de production, une nouvelle technologie de cellules a émergé, les couches minces. En utilisant une fine couche de matériau absorbeur les coûts de production peuvent être réduits. Parmi les matériaux utilisés actuellement par les industriels, on peut citer le silicium amorphe ($a\text{-Si:H}$), le tellure de cadmium (CdTe), les chalcopyrites (Cu(In,Ga)Se_2 , noté CIGS) et les couches minces organiques. Enfin pour certaines applications, le besoin d'obtention d'un très haut rendement nécessite l'utilisation de concentrateur de lumière sur une cellule de très petite surface. Les cellules en couches minces ont des rendements inférieurs aux cellules en silicium cristallin mais sont moins chères à fabriquer.

La répartition de la production mondiale de modules photovoltaïque est illustrée sur la figure 1.18. Le silicium cristallin domine encore le marché (80 % de la production mondiale en 2010).

Afin d'être compétitif sur le marché, une technologie se doit d'être la moins chère possible à fabriquer tout en ayant un rendement de conversion le plus important possible. On utilise souvent le rapport entre le coût de production d'un module photovoltaïque et la puissance en Watt crête délivrée par celui-ci, le $\frac{\$}{\text{Wc}}$. Le coût de production des modules en fonction de la capacité cumulée est illustré sur la figure 1.18. D'une manière générale, la baisse des coûts de production des modules permet une augmentation de la production cumulée.

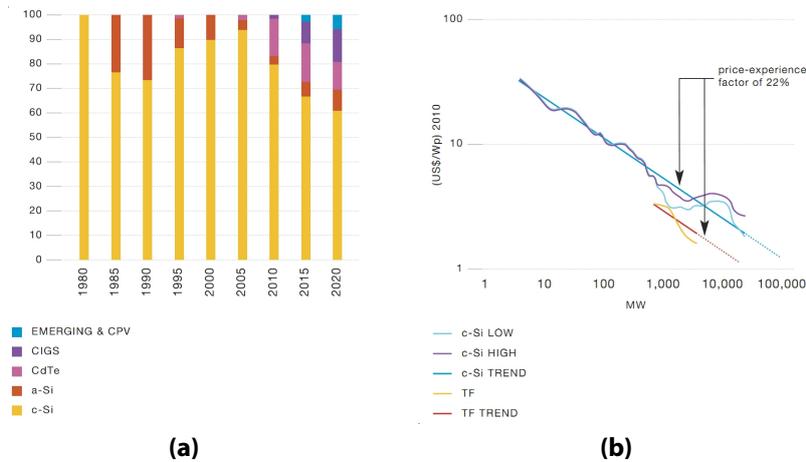


Figure 1.18 – (a) Répartition de la production de modules photovoltaïques selon les différentes technologies et estimations pour les 10 prochaines années. **(b)** Coût de production d'un module photovoltaïque en fonction de la production cumulée. On peut voir que pour un doublement de la production cumulée, le prix du module par Watt crête est réduit de 22 %. Source : Rapport EPIA Solar photovoltaic electricity empowering the world 2011.

Les évolutions des rendements records en laboratoire pour les différentes technologies de cellules sont reportées sur la figure 1.19 page ci-contre. On peut voir que les couches minces (CIGS notamment) peuvent atteindre des rendements élevés (proche de 20 %). Le défi pour ces technologies est de s'imposer grâce à un coût de production beaucoup plus faible.

1.1.3 Pourquoi des cellules solaires à nanofils ?

L'utilisation des nanofils de silicium cristallin s'inscrit dans la même stratégie que les couches minces : diminuer la quantité de matériau absorbé tout en conservant des rendements élevés. Les deux avantages des nanofils de silicium que nous détaillerons dans la suite sont les suivants :

1. grâce à leur taille sub-micrométrique, l'absorption optique d'une assemblée de nanofils est supérieure à celle d'une couche mince de même épaisseur. Ainsi, la quantité de matériau absorbé peut être diminuée tout en conservant une bonne absorption optique.
2. Le second avantage réside dans la géométrie particulière de la jonction radiale (jonction autour du nanofil). Cette structure permet l'utilisation de silicium de moins bonne qualité électronique tout en conservant une bonne collecte des porteurs. Il est donc possible d'utiliser des nanofils de silicium produits par une technique de croissance catalysée, dont la qualité électronique est réduite par les contaminations métalliques mais qui permet néanmoins de faire croître des nanofils sur de grandes surfaces et sur différents substrats (plaquette de silicium, verre, feuillard métallique).

L'utilisation de nanofils de silicium cristallin permettrait donc de diminuer le rapport $\frac{\$}{W_c}$.

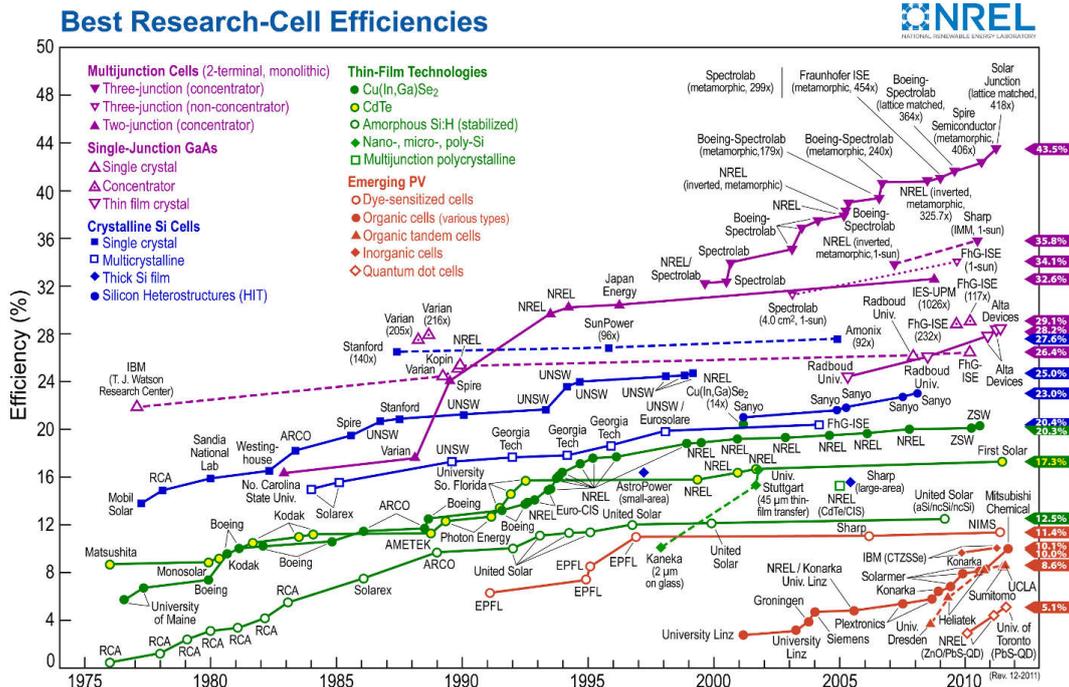


Figure 1.19 – Evolution des records de rendements pour différentes technologies de cellules photovoltaïques de laboratoire. Source : NREL.

1.2 Cellules solaires à nanofils de silicium cristallin

1.2.1 État de l'art

On peut distinguer principalement deux technologies de fabrication de nanofils de silicium cristallin :

- la fabrication de nanofils par gravure d'un substrat de silicium ou d'une couche mince de silicium cristalline : l'approche *top-down* ;
- la croissance de nanofils sur un substrat quelconque : l'approche *bottom-up*.

La principale différence entre ces deux techniques est la quantité de matériau nécessaire. Dans l'approche *top-down*, une couche massive est déposée (ou alors une plaquette de silicium est utilisée) et on grave le surplus de matière afin de former des nanofils. Pour l'approche *bottom-up*, les nanofils sont directement créés sur le substrat généralement par croissance catalysée par un métal. Nous expliquerons ce procédé à la section 2.1.1 page 38. L'avantage de la méthode *bottom-up* est qu'elle nécessite moins d'étapes technologiques que l'approche *top-down*. De plus, elle permet la création de nanofils de silicium mono-cristallin sur un substrat quelconque. À l'inverse, l'approche *top-down* nécessite la création d'une couche mince cristalline. Sur un substrat bas coût, il est pour l'instant possible de n'obtenir que des couches poly-cristallines, obtenues par cristallisation de dépôt de silicium préalable. L'approche *bottom-up* nous paraît donc plus prometteuse.

Nous nous focalisons sur les nanofils de silicium comme couche absorbeur dans une cellule photovoltaïque. Ainsi nous excluons les cellules solaires dans lesquelles la jonction électrique est réalisée entre les nanofils et le substrat, ainsi que les cellules dans lesquelles les

nanofils ne jouent qu'un rôle de couche anti-réflète³.

Parmi les groupes qui développent les nanofils de silicium comme absorbeur dans une cellule photovoltaïque, on peut distinguer deux façons de créer la jonction nécessaire à la collecte des porteurs photogénérés :

- la jonction est axiale, c'est à dire le long de l'axe du nanofil ;
- la jonction est radiale, c'est à dire dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanofil.

Jonction axiale

L'équipe de Havard dirigée par Charles Lieber fut la première à démontrer expérimentalement le concept de cellule solaire à jonction axiale dans un nanofil de silicium unique en 2008 [3]. Le nanofil est dopé le long de son axe pendant la croissance à l'aide de différents gaz dopants. Il est ensuite connecté à des électrodes métalliques par des techniques classiques de micro-électronique (lithographie, lift-off). La réalisation d'une cellule tandem dans un nanofil a aussi été démontrée par cette équipe dans le même article de 2008 [3]. L'utilisation d'une cellule tandem permet d'augmenter la tension de circuit ouvert, voir figure 1.20a page ci-contre.

Après la publication de ces résultats, de nombreuses équipes ont démontré la fabrication de jonctions axiales non plus avec un nanofil unique mais avec une assemblée de nanofils verticaux. Les cellules solaires à nanofils à jonction axiale les plus efficaces ont été réalisées par le Max Plank Institute en collaboration avec l'Institute of Photonic Technology de Jena dont les résultats ont été publiés en 2009 [4]. La cellule solaire est réalisée sur un substrat de verre. Les nanofils sont créés par l'approche *top-down*, en gravant une multi-couche de silicium polycristallin dopé *p-n*. La technique de gravure utilisée produit une assemblée de nanofils désordonnée sans contrôle ni sur le diamètre (la distribution varie de 20 à 100 nm), ni sur le positionnement des nanofils. Le rendement maximum obtenu est de 4,4 %. Les structures et les courbes courant-tension sous éclairage de l'équipe de Harvard et de l'Institut Max Planck sont présentées sur la figure 1.20 page suivante.

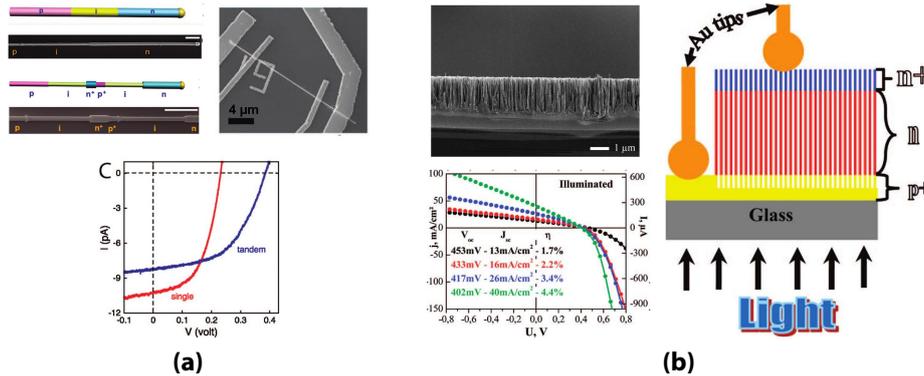


Figure 1.20 – Schéma de principe et résultats photovoltaïques de (a) cellules à nanofils à jonction axiale réalisées par Harvard, d'après [3] et (b) assemblée de nanofils à jonction axiale par l'Institut Max Planck, d'après [4]

3. Le plus haut rendement obtenu actuellement avec cette technique est de l'ordre de 16,5 % [2].

Jonction radiale

Malgré quelques résultats prometteurs sur les cellules à jonction axiale, la plupart des groupes de recherche travaillent sur la fabrication de cellules à jonction radiale. Les résultats de simulation des cellules à nanofils à jonction radiale établis par l'Institut de Technologie de Californie (Caltech) en 2005 prédisent de meilleures performances par rapport aux couches minces de même épaisseur [5]. La première démonstration expérimentale du concept de la jonction radiale a été apportée en 2007 par le groupe de Charles Lieber d'Harvard [6] (voir figure 1.21). La cellule consiste en un nanofil unique de silicium cristallin obtenu par l'approche *bottom-up*. La jonction, de type *p-i-n*, est créée par un dépôt de silicium polycristallin intrinsèque et poly-cristallin dopé de type *n*. Le rendement de ce dispositif a été évalué entre 2,3 % et 3,4 %, démontrant ainsi expérimentalement la validité du concept de jonction radiale.

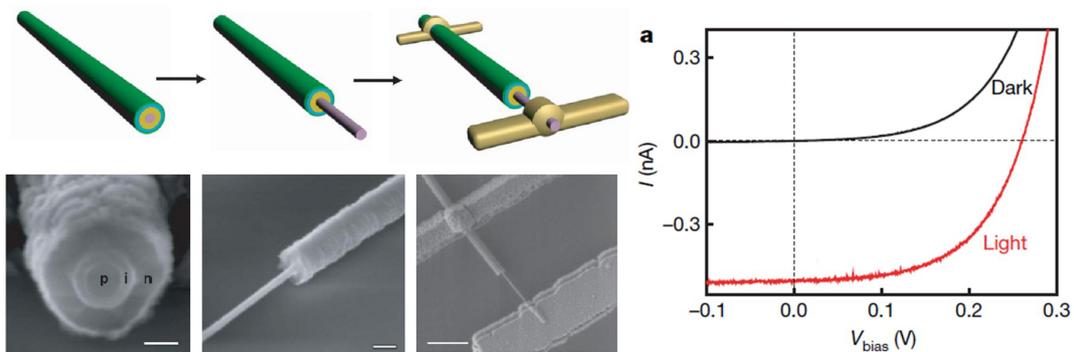


Figure 1.21 – D'après [6]. Résultats de l'équipe de Harvard sur une cellule à nanofil unique à jonction radiale.

Par la suite, de nombreux groupes ont commencé à développer des cellules solaires à base d'assemblées de nanofils à jonction radiale. Les méthodes de fabrication de la jonction radiale peuvent être regroupées en deux catégories :

- la jonction est formée de silicium cristallin (le même matériau que le cœur du nanofil), on obtient ainsi une homo-jonction. La création d'une homo-jonction sur un nanofil de silicium peut s'effectuer par diffusion d'espèces dopantes⁴, par implantation de dopants ou par épitaxie d'une couche de silicium [7].
- La jonction peut être créée par le dépôt d'une ou plusieurs couches sur les flancs des nanofils avec un matériau différent du cœur du nanofil. Une hétéro-jonction est ainsi créée. Les matériaux qui composent l'hétéro-jonction peuvent être du silicium polycristallin, du silicium amorphe hydrogéné (*a-Si:H*), ou des matériaux autres que le silicium (alliage *Si-Ge*, polymères, semiconducteur organique).

Nous avons résumé dans le tableau 1.1 les meilleurs résultats photovoltaïques des cellules solaires qui utilisent une assemblée de nanofils de silicium cristallin à jonction radiale pour chacune des différentes technologies de fabrication.

Bien que le substrat puisse jouer un rôle sur les performances photovoltaïques, le meilleur résultat toutes technologies confondues atteint les 11 % de rendement de conversion ce qui

4. Avec cette technique, le contrôle de la profondeur de jonction est critique. Il convient de s'assurer que la jonction obtenue est bien radiale. Dans le cas d'une diffusion trop importante, l'espèce dopante peut avoir diffusé dans toute la largeur du nanofil. La jonction se retrouve dans ce cas enterrée dans le substrat.

Cellules solaires à nanofils de silicium à jonction radiale						
<i>Top-down</i>				<i>Bottom-up</i>		
Homo-jonction		Hétéro-jonction		Homo-jonction		Hétéro-jonction
Diffusion	Implantation	Dépôt de Si	Organique	Diffusion	Dépôt de Si	Électrolyte
8,7 %	10,8 %	11 %	10,3 %	7,9 %	1,8 %	3 %
[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]

Table 1.1 – Résultats de la littérature des différentes technologies utilisées pour la fabrication de cellules solaires à nanofils de silicium à jonction radiale. Les résultats sont classés par la méthode d'obtention de l'assemblée de nanofils de silicium et par la nature de la jonction radiale. La liste n'est pas exhaustive, seulement les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque sont indiqués dans ce tableau. De plus, l'influence du substrat sur les performances n'est pas connue.

est supérieur au record établi pour la technologie couche mince en silicium amorphe [15]. Ces valeurs confirment donc le fort potentiel des cellules solaires à nanofils de silicium. Remarquons que les meilleurs rendements sont obtenus par l'approche *top-down*.

Les résultats les plus intéressants pour notre étude concernent la partie droite du tableau 1.1 qui traite de l'approche *bottom-up*. Trois méthodes de fabrication de la jonction sont exposées : la première est la diffusion d'espèces dopantes qui nécessite de hautes températures (entre 850 °C et 1000 °C). Les deux autres techniques créent une hétérojonction. La seconde méthode est le dépôt d'une couche de silicium dopée de façon opposée au cœur du nanofil. Ce dépôt peut être effectué à des températures comprises entre 300 °C et 1000 °C. Le dernier type de jonction est une technique qui permet d'analyser l'absorbeur (l'assemblée de nanofils de silicium) seulement. La jonction est en effet créée à l'aide d'un électrolyte dans lequel l'assemblée de nanofils est plongée. Les mesures s'effectuent donc en milieu liquide et permettent de valider le concept de la jonction radiale. Cette technique a été utilisée avec succès par Caltech dans une étude publiée dans Science [14] dans laquelle ils démontrent un rendement quantique interne supérieure à 70 % (à 808 nm), ce qui confirme la haute qualité électronique de leurs microfils de silicium.

Nous avons regroupé dans le tableau 1.2 tous les résultats de la littérature concernant les cellules solaires à jonction radiale réalisées avec des assemblées de nanofils de silicium produit par croissance (approche *bottom-up*) en excluant les jonctions réalisées avec électrolyte liquide.

La meilleure cellule est celle du groupe de Caltech, qui travaille sur des assemblées de nanofils de silicium de taille micrométrique (diamètre compris entre 1,5 et 3 µm). La croissance des fils s'effectue à 1000 °C sous pression atmosphérique. La hauteur des microfils varie entre 30 et 45 µm. La jonction est créée par diffusion à 850 °C. Les fils sont ensuite enrobés dans une matrice de polymère transparente dans laquelle sont incorporés des éléments diffusants (nanoparticules d'oxyde d'aluminium) afin d'accroître l'absorption de la lumière par les fils. Les moyens d'augmenter les performances de ces cellules est d'utiliser des fils plus long (100 µm) afin d'absorber une plus grande partie du spectre solaire, d'utiliser une grille en métal afin d'augmenter le facteur de forme (les résistances séries avoisinent les 300 - 3000 Ω cm²), et

Groupe	Caltech	PennState	IBM	General Electric
Substrat	c-Si	c-Si	c-Si	métal
Catalyseur	<i>Cu</i>	<i>Au</i>	<i>Au</i>	<i>Au</i>
Jonction	diffusion	diffusion	dépôt de <i>Si</i>	dépôt de <i>a-Si:H</i>
J_{sc} (mA/cm ²)	24,3	7,6	18	1,6
V_{oc} (mV)	498	500	270	130
FF (%)	65,4	57	37	28
rendement (%)	7,9	2,3	1,8	~ 0,1
Référence	[12]	[7]	[13]	[16]

Table 1.2 – Résultats de la littérature sur les cellules solaires à jonction radiale basées sur des nanofils obtenus par croissance catalysée.

d'améliorer la passivation de surface afin d'augmenter le V_{oc} . Caltech a récemment publié l'obtention d'un V_{oc} de 600 mV sur un nanofil unique grâce à une couche passivante de *a-SiN:H* [17]. Toutes ces améliorations permettraient d'obtenir un rendement d'environ 15 % et sont en cours d'étude par la jeune start-up Caelux. Un résumé de leur dispositif et de leurs résultats photovoltaïques sont illustrés sur la figure 1.22.

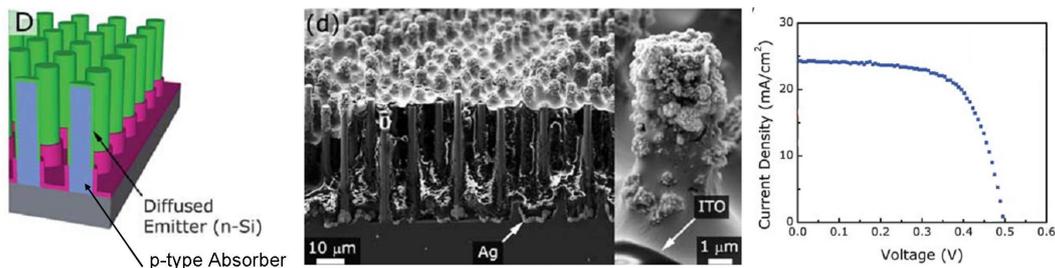


Figure 1.22 – D'après [12]. Cellule photovoltaïque à base de microfils réalisée par Caltech. La jonction est créée par diffusion. Le réseau de fils est enrobé dans un polymère contenant des nano-particules d'alumine pour diffuser la lumière. Le rendement obtenu est de 7,9 %.

Les travaux du groupe de l'université de Pennsylvanie (PennState) dirigé par Joan Redwing confirme qu'il est possible d'obtenir des tensions de circuit ouvert acceptables (de l'ordre de 500 mV) lorsque la jonction est créée par diffusion, comme les travaux de Caltech. La différence avec ces derniers réside dans le plus faible courant de court-circuit associé à une absorption optique moins élevée. Bien que les dimensions de fils soit comparables aux travaux de Caltech (diamètre 2,6 μm et hauteur de fil de 50 μm), l'absorption optique n'est pas optimisée par l'ajout d'éléments diffusants et la densité de fils est faible (10 % de la surface de la cellule est couverte par des fils). De plus, cette cellule souffre d'une résistance parallèle faible (12 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) probablement due à des mauvais contacts aux bords de l'échantillon.

Les travaux d'IBM Yorktown sont intéressants puisque leur procédé de fabrication utilise des températures de dépôts inférieures à 600 °C. En revanche, la méthode de croissance à partir d'un catalyseur en couche mince produit une assemblée de nanofils sans contrôle sur leurs positions, leurs diamètres et leur verticalité. L'amélioration des performances de leur cellule doit passer par une augmentation du diamètre des nanofils (le cœur du nanofil a un

diamètre de 100 nm) et par une meilleure jonction. Le V_{oc} faible (270 mV) semble être dû à la faible qualité de la jonction créée entre le cœur du nanofil monocristallin et la coquille de silicium poly-cristallin qui contient beaucoup de joints de grains. Ces joints de grains sont des centres recombinants qui résultent en une baisse du V_{oc} . Les particules d'or encore présentes peuvent aussi contribuer à l'abaissement du V_{oc} . Un résumé de leur dispositif et de leurs résultats photovoltaïques sont illustrés sur la figure 1.23.

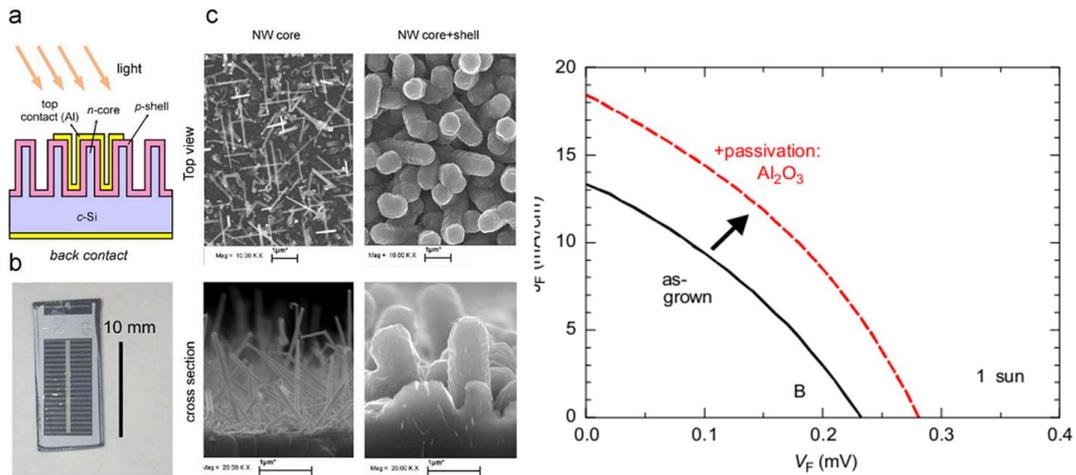


Figure 1.23 – D'après [13]. Cellules à nanofils d'IBM. Les nanofils sont désordonnés et ne sont pas tous verticaux. La jonction est créée par dépôt d'une couche de silicium. Le meilleur rendement obtenu est de 1,8 %.

L'un des points importants dans l'interprétation de ces résultats est l'influence du substrat dans les performances photovoltaïques. Il est en effet difficile de discriminer les performances issues de l'assemblée de nanofils d'avec celles du substrat. Un des moyens de s'affranchir des performances du substrat est d'utiliser, comme dans les travaux de Caltech notamment [12], un wafer de silicium dégénéré qui ne participe ainsi pas aux performances photovoltaïques du dispositif⁵. Le rendement obtenu est donc uniquement dû à l'assemblée de fils (et des éléments de piégeage optique ajoutés). L'autre moyen consiste en l'utilisation d'un substrat non semiconducteur comme un feuillard de métal. Cette approche a été choisie par General Electric.

L'équipe de General Electric dirigée par Loucas Tsakalakos a été la première à démontrer l'utilisation d'un substrat bas coût, l'acier inoxydable, dans une cellule solaire à nanofils. L'utilisation d'une couche barrière en TaN a été nécessaire pour éviter la contamination du substrat. La croissance catalysée des nanofils a été effectuée avec une couche mince d'or. Cette méthode de croissance produit une couche de nanofils désordonnés, sans contrôle sur le diamètre et leur position. La jonction a été créée sur la partie haute des nanofils par un dépôt de $a\text{-Si:H}$. Les contacts sont pris grâce à une couche d'oxyde transparent conducteur et d'une grille métallique. Les performances de ce dispositif sont encourageantes avec I_{sc} proche des

5. Dans un silicium dégénéré, le fort dopage induit une longueur de diffusion des porteurs minoritaires faible, inférieure à 100 nm. Les seuls porteurs photogénérés situés à une distance inférieure à environ 100 nm de la jonction contribueront au photocourant. L'équipe de Caltech a mesuré un rendement quantique externe de leur substrat de croissance sans fils proche de 0%.

2 mAcm^{-2} . Les cellules semblent souffrir d'une résistance série importante et d'une trop faible résistance parallèle. Le V_{oc} est faible (130 mV) malgré l'utilisation d'une couche de $a\text{-Si:H}$ en partie à cause du diamètre trop faible des nanofils (centré sur 100 nm). Leurs résultats sont résumés sur la figure 1.24. Les dopages visés engendrent une zone de charge d'espace de 50 nm de large ; ainsi une grande partie des nanofils peuvent être déplétés totalement ce qui n'est pas optimal d'après les résultats de simulations réalisées par différents groupes [5, 18].

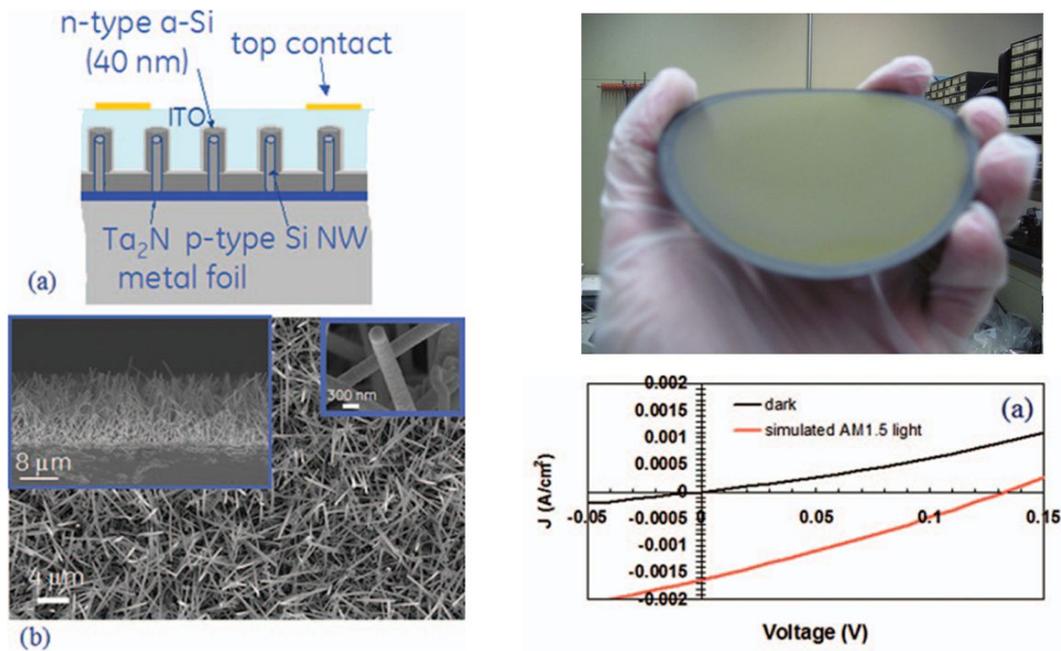


Figure 1.24 – D'après [16]. Cellule photovoltaïque réalisée par General Electrics sur substrat métallique. La jonction est créée par dépôt d'une couche de silicium. Le meilleur rendement est d'environ 0,1 %.

De ces résultats, on peut relever quelques informations importantes :

- les meilleurs rendements sont atteints avec un catalyseur cuivre ;
- les meilleurs V_{oc} sont obtenus avec une jonction créée par diffusion. Cependant le choix d'une autre technique de création de jonction sera influencé par sa facilité de mise en œuvre et surtout par son budget thermique nécessaire dans le cas de l'utilisation de substrat bas coût. Les verres les plus résistants par exemple, ne supportent pas des températures supérieures à 700 °C. Dans ce cas, une jonction créée par dépôt à basse température est la plus adaptée. La couche déposée qui peut créer une jonction avec le silicium cristallin de très bonne qualité électronique est le silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-Si:H}$). Cette couche est déposée en dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma et permet de passiver fortement la surface du silicium cristallin. Ainsi Sanyo utilise cette couche pour fabriquer ses cellules planes à hauts rendements [19] et a réussi à atteindre un V_{oc} de 743 mV.

1.2.2 Intérêt des nanofils de silicium pour le photovoltaïque

Dans cette section, nous détaillerons les deux avantages liés aux assemblées de nanofils à jonction radiale, à savoir :

1. l'augmentation de l'absorption optique par rapport à une couche mince de même épaisseur ;
2. le relâchement de la contrainte sur la pureté électronique du silicium pour une collecte efficace des porteurs.

Absorption optique augmentée

Une assemblée de nanofils possède des propriétés optiques différentes d'une couche mince. Lorsque la distance caractéristique (diamètre des nanofils ou la distance entre les nanofils) devient comparable à la longueur d'onde de la lumière, des phénomènes d'optique ondulatoire apparaissent. Les modèles d'optique géométrique et d'indice de réfraction effectif ne sont plus valables. Les assemblées de nanofils deviennent des structures photoniques et il est donc nécessaire d'utiliser les solutions rigoureuses aux équations fondamentales d'interaction entre la lumière et la matière (les équations de Maxwell) pour les décrire correctement.

Les différents effets d'optique ondulatoire qui ont été observés ou simulés sur des nanofils sont, entre autres, une excitation des modes guidés [20, 21], une résonance en mode guidé [22], des phénomènes de diffractions, réfractions et diffusions multiples [23].

Outre ces phénomènes d'optique ondulatoire, les réflexions multiples sur la surface des nanofils permettent d'augmenter le chemin optique parcouru par la lumière et augmente ainsi ses chances d'être absorbée par un nanofil. De plus, la lumière qui passe entre les nanofils peut être diffusée par des éléments diffusants introduits de façon intentionnelle dans le réseau de nanofils. C'est ainsi que le groupe de Caltech a démontré une absorption d'un réseau de micro-fil proche de 100 %, par l'ajout de particules diffusantes positionnées entre les microfils [24].

Modélisation optique de réseaux de nanofils verticaux Afin d'optimiser l'absorption optique d'un réseau de nanofils, de nombreuses simulations ont été réalisées par différents groupes. Le rendement optique, ou rendement ultime de conversion, est utilisé pour comparer les performances des réseaux de nanofils. Le rendement optique est défini selon l'équation suivante :

$$\eta = \frac{\int_{310 \text{ nm}}^{\lambda_g} I(\lambda) A(\lambda) \frac{\lambda}{\lambda_g} d\lambda}{\int_{310 \text{ nm}}^{4000 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda} \quad (1.12)$$

avec λ_g la longueur d'onde correspondante à la largeur de bande interdite du silicium, $A(\lambda)$ l'absorbance du réseau de nanofil, $I(\lambda)$ l'irradiance spectrale (densité de puissance) du spectre AM1.5G. Pour une cellule en silicium, la gamme de longueur d'onde utilisée s'étend de 310 nm (longueur d'onde en dessous de laquelle la puissance spectrale du spectre solaire devient négligeable) à $\lambda_g = 1127$ nm, longueur d'onde qui correspond à la largeur de bande interdite du silicium. Ce rendement suppose que chaque photon d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite du silicium est absorbé et converti en une paire électron-trou d'énergie égale à la largeur de bande interdite. La collecte des porteurs photogénérés est supposée être parfaite

et sans perte. Les recombinaisons de volume et de surface qui réduisent la collecte des porteurs ne sont pas prises en compte. Ce rendement est donc une valeur maximum atteignable du rendement réel d'une cellule.

Le calcul du rendement ultime de conversion nécessite donc de modéliser l'absorption $A(\lambda)$ d'un réseau de nanofils. Nous rapportons seulement les résultats de la littérature qui utilisent les modèles d'interaction lumière-matière (les équations de Maxwell) car ce sont les plus adaptés. Les paramètres qui influent sur l'absorption d'un réseau de nanofils ordonnés sont les suivants :

- le diamètre des nanofils ;
- la périodicité du réseau de nanofils ;
- la hauteur des nanofils.

Typiquement, des réseaux de nanofils d'une hauteur de quelques micromètres sont modélisés, afin de pouvoir comparer les résultats avec les cellules solaire dites « couches minces ». Différents groupes de recherche ont déterminé les valeurs des différents paramètres qui permettent de maximiser le rendement optique. Les résultats de ces simulations sont résumés sur le tableau 1.3.

Référence	[25]	[22]	[26]	[27]	[28]
Hauteur des nanofils (μm)	4	2,33	2,33	5	2,33
Périodicité du réseau (nm)	300	600	100	600	495
Diamètre des nanofils (nm)	300	540	80	480	250
Rendement optique (%)	/	23,8	12,5	30,5	15,8
Rendement optique d'une couche mince de même épaisseur (%)	/	13,8	15,5	19,5	13,8

Table 1.3 – Paramètres géométriques de réseaux de nanofils ordonnés permettant d'optimiser l'absorption optique

On peut remarquer deux résultats importants :

- le rapport diamètre/périodicité varie entre 0,5 et 1. L'optimum semble être entre 0,8 et 0,9 ; autrement dit une densité élevée de nanofils est importante pour maximiser l'absorption.
- Avec une hauteur de nanofils relativement faible (moins de 5 μm), le rendement optique atteint des valeurs élevées (entre 12,5 % et 30,5 %).

Ces résultats de simulations optiques sont encourageants : le rendement optique calculé est supérieur au cas de couches minces de silicium de même épaisseur. Le phénomène de piégeage optique est donc démontré par les calculs théoriques. De plus, le volume de silicium utilisé est très faible par rapport à une couche mince de même épaisseur ce qui permettrait de diminuer le coût de fabrication de telles structures.

Dépendance angulaire Dans le cas d'une utilisation pour le solaire photovoltaïque, il est important de maximiser l'absorption de la lumière solaire. Il faut donc s'assurer que la cellule solaire absorbe un maximum de lumière tout au long de la journée. Il est donc nécessaire de savoir si la forte absorption optique est maintenue pour différents angles d'incidence de la lumière.

Des simulations optiques ainsi que des données expérimentales ont confirmé la forte absorption des réseaux de nanofils jusqu'à des angles d'incidence de 60° [22, 26, 29]. L'absorption d'un réseau de nanofils avec des paramètres optimisés peut même, sous incidence oblique (30°), surpasser celle d'une couche mince de même épaisseur sous incidence normale [30]. De plus, les études expérimentales de Caltech ont démontré qu'un réseau de microfils couplé à des nano-particules diffusantes et à un anti-rélecteur en face arrière pouvait absorber 85 % de la lumière incidente pendant une journée (avec les variations angulaires prises en compte). En comparaison, une cellule commerciale en silicium, dont le volume de silicium est 100 fois plus important que le volume de silicium du réseau de microfils, absorbe 87 % de la lumière solaire journalière [24]. L'écart est faible et démontre l'avantage optique du réseau de fils de silicium. Les résultats d'une simulation de fils et de la dépendance du rendement optique avec l'angle d'incidence ainsi qu'une mesure des réseaux de microfils de Caltech sont présentés sur la figure 1.25. Le rendement optique est supérieur dans le cas des fils pour des angles d'incidence allant de 0 à 60° dans le cas d'une polarisation TE, et jusqu'à 80° dans le cas d'une polarisation TM [22]. L'absorption des réseaux de microfils ne varie quasiment pas en fonction de l'angle d'incidence.

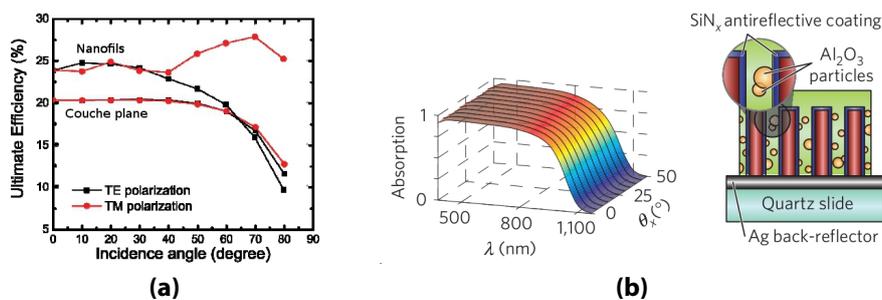


Figure 1.25 – Dépendance angulaire de l'absorption. **(a)** Résultats de simulation d'un réseau de nanofils d'une hauteur de $2,33 \mu\text{m}$, avec un diamètre de 540 nm et une période de 600 nm , d'après [22]. **(b)** Mesures expérimentales d'absorption d'un réseau de microfils contenant des éléments diffusants en fonction de l'angle d'incidence, d'après [24]. Dans les deux cas, l'absorption optique est peu modifiée par l'angle d'incidence.

Améliorations possibles pour augmenter l'absorption Alors que les simulations prennent en compte un réseau de nanofils ordonnés avec un diamètre constant et une périodicité constante, des études sur l'influence du désordre dans le réseau ont été réalisées récemment. Ces simulations prennent en compte un réseau de nanofils dont les diamètres peuvent varier, ainsi que la périodicité. Deux études rapportent qu'un écart au diamètre moyen des nanofils conduit à une augmentation de l'absorption optique (pouvant aller jusqu'à 40 %) [25, 31]. L'écart à la périodicité est lui aussi avantageux mais seulement avec des réseaux de nanofils assez denses (un rapport de diamètre/périodicité supérieur à 0,67) [32, 33]. L'optimum d'absorption est atteint lorsque la densité de fils atteint 48% (diamètre/périodicité = 0,8) avec une augmentation du rendement optique de 13,4 % par rapport à un réseau ordonné. Plus récemment, une étude a montré qu'un réseau de nanofils avec un diamètre de 160 nm et une périodicité de 200 nm contenant une aperiodicité de position conduisait à un rendement ultime de 25,69 % [34].

L'utilisation de nanofils de forme conique (avec un diamètre qui augmente depuis la tête du nanofil jusqu'à la base) permet d'augmenter l'absorption optique. Des simulations comparant des réseaux de nanofils et de nanocônes mettent en évidence un rendement ultime de conversion de la lumière augmenté des nanocônes par rapport aux nanofils (passant de 27 % à 31 %) [30, 35]. Des preuves expérimentales ont été rapportées par plusieurs groupes. Il a notamment été montré que la réflectance d'une assemblée de nanocônes est inférieure à la réflectance d'une assemblée de nanofils, et ce, pour le matériau *Si* [36] ou *Ge* [37]. Les mesures d'absorption de nanostructures (fils et cônes) de *a-Si:H* sont rapportées sur la figure 1.26. Les nanocônes ont une absorption supérieure aux nanofils de même hauteur et de même densité.

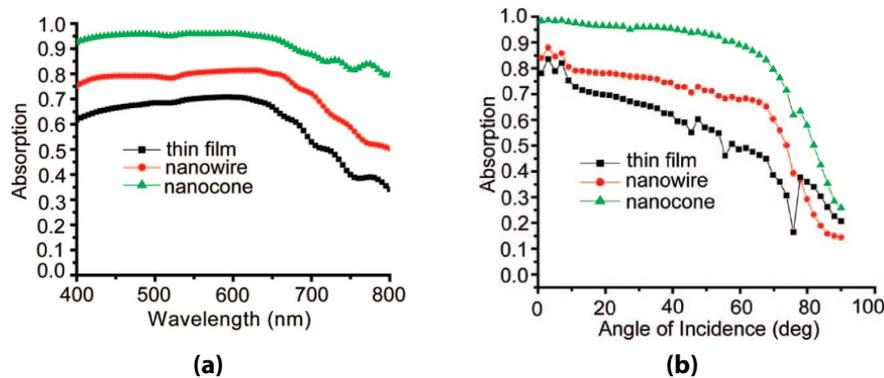


Figure 1.26 – D'après [38]. Spectre d'absorption de différentes structures en silicium amorphe d'une hauteur de 600 nm. **(a)** Absorption en fonction de la longueur d'onde sous incidence normale. **(b)** Absorption en fonction de l'angle d'incidence à une longueur d'onde de 488 nm. Les nano-cônes ont l'absorption la plus élevée pour tous les angles d'incidence et longueurs d'onde.

Ces résultats de simulations optiques attestent du potentiel des réseaux de nanofils pour des applications dans lesquelles une absorption importante de la lumière est nécessaire (photovoltaïque, photocatalyse pour la production d'hydrogène). Le désordre ou l'écart à la régularité dans un réseau de nanofils, inhérent à tout procédé de fabrication n'est pas nuisible à l'absorption mais au contraire, peut être bénéfique s'il est optimisé (diamètre et périodicité). De plus, une assemblée de nanofils désordonnés (c'est à dire dont les orientations ne sont pas parfaitement verticales) possède une très grande capacité de diffusion de la lumière [23], et permet l'excitation d'un plus grand nombre de modes de résonance⁶. L'effort de recherche doit donc être plus concentré sur la fabrication de nanofils de bonne qualité cristallographique et électronique ainsi que sur toute la technologie à mettre en œuvre pour réaliser une cellule solaire (prise de contact notamment), que sur l'obtention d'un réseau de nanofils avec le maximum de régularité et de verticalité. Dans la sous-section suivante, nous allons voir que les cellules à nanofils possèdent aussi un avantage pour la collecte des porteurs grâce à l'utilisation d'une jonction radiale.

6. Les modes de résonance qui dépendent du diamètre sont activés lorsque la lumière incidente est dans la direction radiale au nanofil. Ainsi, dans une assemblée de nanofils verticaux, les modes de résonance sont excités par la lumière diffusée alors que lorsque les nanofils sont désordonnés, la lumière incidente peut exciter les modes de résonance.

Collecte des porteurs augmentée

Les travaux de simulation pionniers de Caltech [5] ont mis en évidence l'avantage de la jonction radiale par rapport à une jonction plane (ou axiale dans le cas de nanofil). L'idée de base de la jonction radiale est de pouvoir relâcher la contrainte sur la qualité électronique du matériau absorbeur, ce qui permet alors d'utiliser des nanofils élaborés par des techniques potentiellement grande surface et bas coût telles que la croissance en phase vapeur catalysée⁷. Pour cela, il est nécessaire de découpler l'absorption optique (qui s'effectue selon la direction verticale) de la collecte des porteurs photogénérés (qui s'effectue dans la direction horizontale dans le cas des nanofils à jonction radiale). En effet, dans un matériau de faible qualité électronique (tel que les nanofils de silicium élaborés par croissance catalysée), la longueur de diffusion des porteurs minoritaires L_n devient faible (inférieure à $10\ \mu\text{m}$) et limite donc la collecte des porteurs à une petite zone proche de la jonction. Ainsi dans une jonction plane, seuls les porteurs générés à une distance inférieure à L_n de la jonction pourront être collectés. Dans le cas des nanofils à jonction radiale, les porteurs minoritaires doivent diffuser jusqu'à la jonction située sur les flancs du nanofil (soit une distance environ égale au rayon du nanofil) tandis que la génération des porteurs se produit sur toute la longueur du nanofil. Les phénomènes de génération de porteurs et de collecte sont donc découplés. La figure 1.27 page ci-contre illustre cette différence.

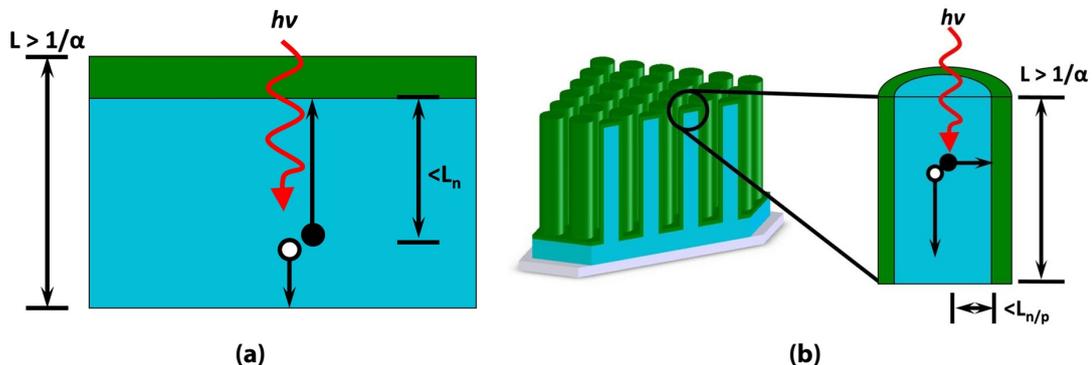


Figure 1.27 – D'après [39]. Schéma de principe (a) d'une jonction axiale et (b) d'une jonction radiale. L_n indique la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le cœur du nanofil, α représente le coefficient d'absorption du silicium, L représente la longueur de pénétration de la lumière dans le matériau. Les porteurs sont générés sur une longueur L mais seuls les porteurs situés à moins d'une longueur de diffusion peuvent rejoindre l'émetteur (la partie verte). Dans le cas de la jonction radiale, tous les porteurs photogénérés peuvent être collectés si L_n est supérieure au rayon du nanofil. Dans le cas de la jonction axiale, tous les porteurs photogénérés sont collectés si L_n est supérieure à L .

La jonction radiale permet donc d'utiliser un matériau avec une plus faible longueur de diffusion des porteurs minoritaires tout en obtenant un rendement photovoltaïque supérieur à une couche mince de même qualité électronique. Les critères qu'il convient de respecter sont les suivants :

7. La croissance de nanofils catalysée par des impuretés métalliques produit des nanofils ayant une contamination par l'élément métallique qui constitue le catalyseur. Cette contamination diminue la qualité électronique du matériau

- la densité de défauts dans la zone de charge d'espace doit être faible (le temps de vie des porteurs dans la zone de déplétion doit être supérieure à 1 μ s), sinon la perte de V_{oc} induite rend le rendement d'une jonction radiale plus faible qu'une jonction axiale [5]. La figure 1.28 page 28 montre les résultats de simulation établis par Caltech qui compare l'influence de la densité de pièges dans la zone de déplétion sur le rendement obtenu. Les structures à jonctions radiales sont beaucoup plus sensibles que les jonctions planes. Cependant, une récente étude a démontré qu'une structure radiale était moins sensible à la concentration de défauts qu'une jonction plane [40]. D'après leurs résultats, une jonction radiale conserve le même rendement photovoltaïque jusqu'à une concentration de défaut de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. En comparaison, la jonction plane voit ses performances dégradées dès que la concentration de pièges dépasse $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [40].
- Un optimum entre le rayon du nanofil et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires existe : si L_n est inférieur au rayon, tous les porteurs ne seront pas collectés ; le courant de court-circuit ne sera donc pas maximisé. Inversement, si L_n est supérieur au rayon du fil, tous les porteurs sont collectés. Néanmoins, plus le rayon diminue, plus la surface de jonction augmente (considérant une couverture surfacique égale), et donc le courant de saturation, I_{oo} augmente ce qui a pour conséquence de faire baisser le V_{oc} (d'après l'équation 1.9 page 10). En effet, on peut réécrire la formule 1.9 page 10 :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{S_L J_L}{S_{jonction} J_{oo}} \quad (1.13)$$

avec S_L la surface éclairée, J_L la densité de courant photogénéré, $S_{jonction}$ la surface de jonction et J_{oo} la densité de courant de saturation. Ainsi plus la surface de jonction augmente, plus le V_{oc} diminue. Pour une longueur de diffusion des porteurs minoritaires donnée, on choisira un rayon du nanofil du même ordre de grandeur afin de maximiser la collecte des porteurs tout en réduisant l'effet du courant de saturation. D'autres simulations prédisent que L_n doit être le plus grand possible afin que le V_{oc} ne soit pas trop abaissé [41]. Une récente étude a démontré par simulation que la seule valeur de L_n n'est pas suffisante pour prédire les performances photovoltaïques d'une cellule à nanofils [18]. L_n est proportionnelle à deux grandeurs : le temps de vie des porteurs, noté τ_n et leur mobilité noté μ_n . D'après leurs résultats, pour une même valeur de L_n , un temps de vie des porteurs τ_n élevé permet de conserver un bon V_{oc} . Il faut donc privilégier le temps de vie des porteurs par rapport à leur mobilité.

L'optimisation des paramètres de la cellule est donc un compromis entre l'optimisation de l'absorption optique et l'optimisation de la collecte des porteurs.

Propriétés photovoltaïques attendues

Bien que les rendements des cellules solaires à base de nanofils ne dépassent pas encore les 10 % (sauf pour l'approche *tow-down*), il est intéressant de savoir quel est le potentiel de cette technologie. Comme vu à la sous-section 1.2.2 page 22, l'absorption d'un réseau de nanofils optimisé peut atteindre des valeurs élevées. Afin d'avoir une simulation réaliste des performances de réseaux de nanofils, la collecte des porteurs doit aussi être modélisée. De telles simulations couplées ont été réalisées par deux groupes de recherche différents. Le tableau 1.4 résume les principaux paramètres utilisés pour les simulations et les résultats obtenus.

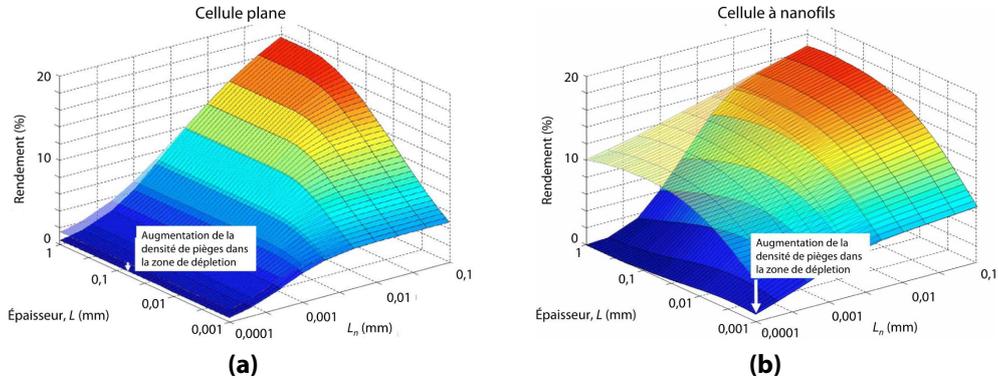


Figure 1.28 – Influence de la densité de pièges dans la zone de déplétion sur le rendement de cellules solaires **(a)** à jonction plane et **(b)** à jonction radiale. Pour les deux graphiques, la surface du haut est obtenue en considérant une densité de charges dans la zone de déplétion fixe de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (soit un temps de vie $\tau_n = 1 \mu\text{s}$). La surface du bas correspond à une densité de défauts dans la zone de déplétion égale à la densité de défauts dans la zone quasi-neutre pour chaque valeur de L_n . Dans le cas de la jonction radiale, le rayon des fils est égal à L_n . Adapté de [5].

Groupe	Caltech	A*STAR
Épaisseur du substrat (nm)	0	800
Hauteur des nanofils (μm)	75	1
Périodicité du réseau (nm)	7000	500
Diamètre des nanofils (nm)	1600	250
Éléments diffusants entre les nanofils	Oui	Non
Dopage base (cm^{-3})	10^{17}	5×10^{17}
Dopage émetteur (cm^{-3})	10^{19}	10^{20}
L_n (μm)	30	1
Vitesse de recombinaisons de surface sur les flancs des nanofils (cm s^{-1})	70	100
Rendement (%)	17,4	16,9
Référence	[17]	[41]

Table 1.4 – Simulations électro-optiques de cellules à nanofils de silicium.

Le groupe de Caltech a simulé un réseau de microfils (diamètre 1,6 μm) peu dense mais comprenant des éléments diffusants. Les paramètres utilisés pour les simulations sont proches et réalistes puisqu'ils correspondent à des valeurs mesurées par les réalisations expérimentales de ces groupes. Le rendement obtenu est aux environs de 17 % pour les deux groupes. Ce rendement est bien supérieur aux valeurs obtenues pour les couches minces à base de silicium amorphe (record actuel à 12,5 %) et proche des cellules à base d'alliages $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ et de CdTe .

Grâce à l'emploi de nanofils de silicium, des cellules photovoltaïques avec des rendements très intéressants peuvent être obtenus à partir d'un matériau non nocif, non toxique et abondant sur terre, par rapport aux autres matériaux qui composent les technologies couches minces (indium et cadmium notamment). Cependant, ces résultats de simulations indiquent un maximum théoriquement atteignable. De nombreux verrous technologiques doivent être levés afin de réaliser expérimentalement ces performances théoriques.

1.2.3 Verrous technologiques et justifications de nos méthodes d'élaboration

Nous passons en revue ici les différents verrous technologiques associés à la réalisation de cellules solaires à nanofils de silicium. Nos choix sont justifiés principalement par l'augmentation des performances possibles ainsi que par la facilité de mise en œuvre. Dans une moindre mesure, la baisse de coût peut être un argument en faveur de certaines solutions technologiques. Nous donnerons quelques exemples de solutions avancées tirées de la littérature pour chaque verrou technologique.

Choix du catalyseur de croissance

Dans notre étude, la croissance de nanofils s'effectue selon le mécanisme VLS (pour vapeur-liquide-solide) décrit dès 1964 par Wagner et Ellis [42], que nous expliciterons au chapitre 2 page 35. Le choix du catalyseur de croissance doit prendre en compte plusieurs critères :

1. il doit permettre une croissance de nanofils de bonne qualité cristallographique à des températures compatibles avec des substrats bas coût ;
2. la solubilité limite du catalyseur dans le silicium doit être assez faible pour ne pas dégrader les performances photovoltaïques.

L'or est connu pour dégrader très fortement les performances électroniques des circuits. Concernant la dégradation des performances photovoltaïques, une étude a récemment montré qu'une faible concentration d'or ($5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) dans une cellule en silicium cristallin diminuait les performances photovoltaïques d'environ 40% [43]. Nous avons donc choisi deux catalyseurs alternatifs à l'or pour nos études : l'aluminium et le cuivre. La température de l'eutectique du couple Al-Si est de 577 °C et 802 °C pour le couple Cu-Si . Ces températures sont acceptables et pourront être abaissées pour l'utilisation d'un mode de croissance dit VSS (pour vapeur-solide-solide). La solubilité limite de ces matériaux dans le silicium est relativement faible ($4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour le cuivre à 802 °C et environ $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour l'aluminium). De plus, ils figurent parmi les impuretés métalliques qui dégradent le moins les performances photovoltaïques du silicium cristallin [44].

Réalisation de la jonction

Pour la réalisation de la jonction, nous avons choisi le dépôt d'une couche de silicium amorphe (*a-Si:H*). Les cellules industrielles parmi les plus performantes actuellement utilisent une jonction avec une fine couche de *a-Si:H* et sont développées par Sanyo. L'avantage de cette couche est double : elle permet de réaliser une très bonne jonction électronique en contrôlant son dopage, et elle permet de passiver la surface des fils, limitant fortement les recombinaisons à la jonction. Ainsi cette couche combine deux fonctions. Par rapport au choix des autres groupes de recherche qui utilisent la diffusion d'espèce dopante pour créer la jonction, suivie de la passivation de surface par un oxyde d'aluminium [13] ou par un nitrure de silicium [17], notre méthode permet de combiner les deux fonctions (création de jonction et passivation de surface) en une seule couche. De plus, le dépôt du matériau *a-Si:H* se réalise à des températures relativement basses (moins de 300 °C), ce qui rend cette technique intéressante d'un point de vue de son applicabilité à des substrats bas coût.

Prise de contacts

Après avoir créé la jonction, il faut prendre les contacts sur le cœur du nanofil et sur la jonction. La difficulté par rapport aux couches minces est la fragilité de la couche de nanofils. Toute manipulation de l'échantillon doit être effectuée avec le plus grand soin pour éviter de casser les nanofils verticaux, et ainsi d'entraîner des courts-circuit.

Nous avons choisi de déposer un oxyde transparent conducteur sur les nanofils. Le matériau choisi est l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium *ZnO:Al*. Cet oxyde transparent conducteur dépasse de la zone des nanofils. Le contact sera pris sur la partie plane de l'oxyde transparent conducteur à proximité des nanofils afin d'éviter de casser ces derniers pendant la mesure. Le contact avec le cœur des fils est réalisé en recouvrant la face arrière du substrat avec une couche d'aluminium. Un schéma de la cellule solaire est représenté sur la figure 1.29.

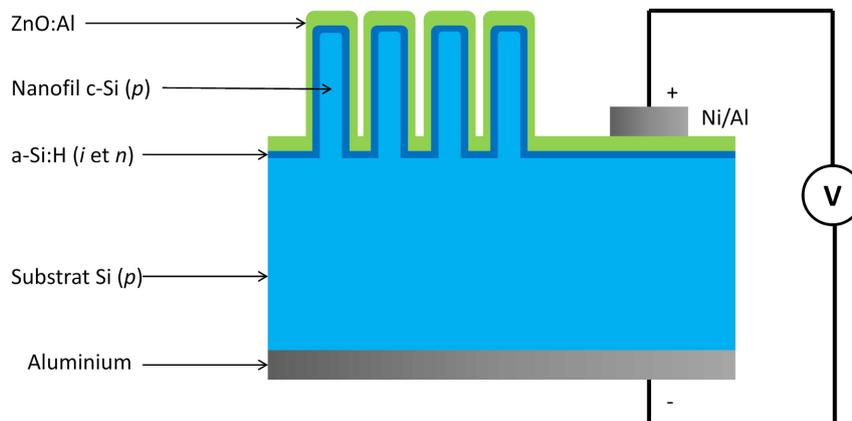


Figure 1.29 – Schéma de la cellule solaire à nanofils de silicium

Afin de protéger les nanofils, il est possible de les enrober dans un matériau protecteur. Ce matériau peut être un polymère (type PDMS ou résine comme vu précédemment). L'avantage est qu'il est ensuite possible de prendre le contact sur une partie des nanofils qui émergent de cette couche protectrice. Toutes les techniques de dépôts de couches minces peuvent ensuite être appliquées. De nombreux groupes de recherche utilisent cette technique avec du

PDMS [12, 45] ou du spin-on glass (oxyde de silicium) [46]. Une étude de plusieurs polymères différents et de leurs tenues en température a été faite par le groupe de McMaster University au Canada [47].

Fabrication de nanofils verticaux avec contrôle du diamètre et de la densité

Afin de permettre l'étude de l'absorption des nanofils comme système modèle, il est nécessaire de réaliser une croissance de nanofils verticaux, avec un diamètre contrôlé. Obtenir une verticalité parfaite de tous les nanofils par l'approche *bottom-up* requiert une parfaite maîtrise de la croissance. Le contrôle précis de la position et du diamètre des nanofils ne peut être obtenu qu'à l'aide de méthodes qui permettent de positionner le catalyseur avant la croissance. Les études à partir de catalyseur en couche mince ne serviront donc que pour étudier l'influence des différents paramètres de croissance.

Afin de positionner le catalyseur, nous avons choisi la méthode la plus directe et la plus fiable : la photolithographie. Elle permet d'atteindre une précision de l'ordre de la centaine de nanomètres. La régularité des motifs obtenus nous permettra d'étudier un système modèle, avec lequel il est facile de faire des comparaisons avec les simulations. Cependant, cette technique est lente et coûte cher. Il peut être envisagé d'utiliser d'autres techniques tel que la nano-imprint lithographie (ou stamping) pour remplacer l'étape de photolithographie dans l'avenir [48].

Afin d'obtenir des nanofils verticaux, la méthode la plus directe est d'utiliser des substrats de silicium (111) sur lesquels les nanofils seront épitaxiés. En effet les nanofils de silicium dont le diamètre est supérieur à 40 nm ont tendance à croître selon une direction de croissance $\langle 111 \rangle$ [49, 50]. Dans une optique industrielle, il est nécessaire de s'affranchir de ce coûteux substrat de croissance. L'un des moyens consiste en l'enrobage du réseau de nanofils dans une matrice polymère pour être ensuite dégreffé du substrat de croissance. Plusieurs groupes travaillent sur ce sujet, notamment Caltech qui a montré que leur substrat de croissance pouvait être réutilisé quatre fois tout en conservant une bonne fidélité du réseau de microfils [51]. Plusieurs images SEM de réseaux de nanofils enrobés dans des couches polymères sont présentées sur la figure 1.30.

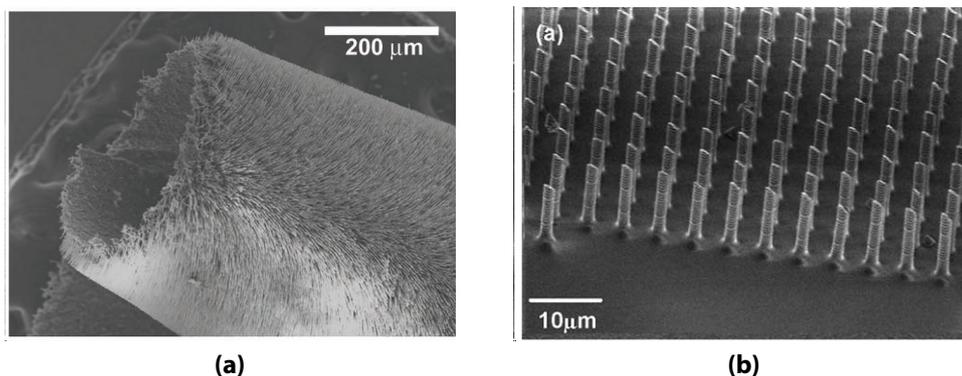


Figure 1.30 – Images SEM de réseau de nanofils enrobés dans un polymère de type (a) polydiméthylsiloxane (PDMS) et démontrant la flexibilité de la couche obtenue, d'après [52]. (b) Résultat d'un autre groupe de recherche qui utilise aussi le PDMS comme couche enrobante, D'après [53].

L'autre moyen pour s'affranchir du substrat de silicium monocristallin consiste à utiliser un substrat bas coût en verre ou en métal. Le verrou technologique associé est d'induire une croissance de nanofils avec une orientation verticale (ou relativement proche de la verticale). L'équipe de General Electric a démontré la croissance de nanofils de silicium sur un substrat en acier inoxydable mais les nanofils sont orientés aléatoirement (voir figure 1.24 page 21). Récemment, deux études ont montré qu'il était possible d'induire une croissance proche de la verticale grâce à l'utilisation d'un gradient thermique dans la direction verticale [54], ou bien par l'utilisation d'un catalyseur de type multicouche d'or et de silicium [55]. Des images SEM de ces réalisations sont présentées sur la figure 1.31.

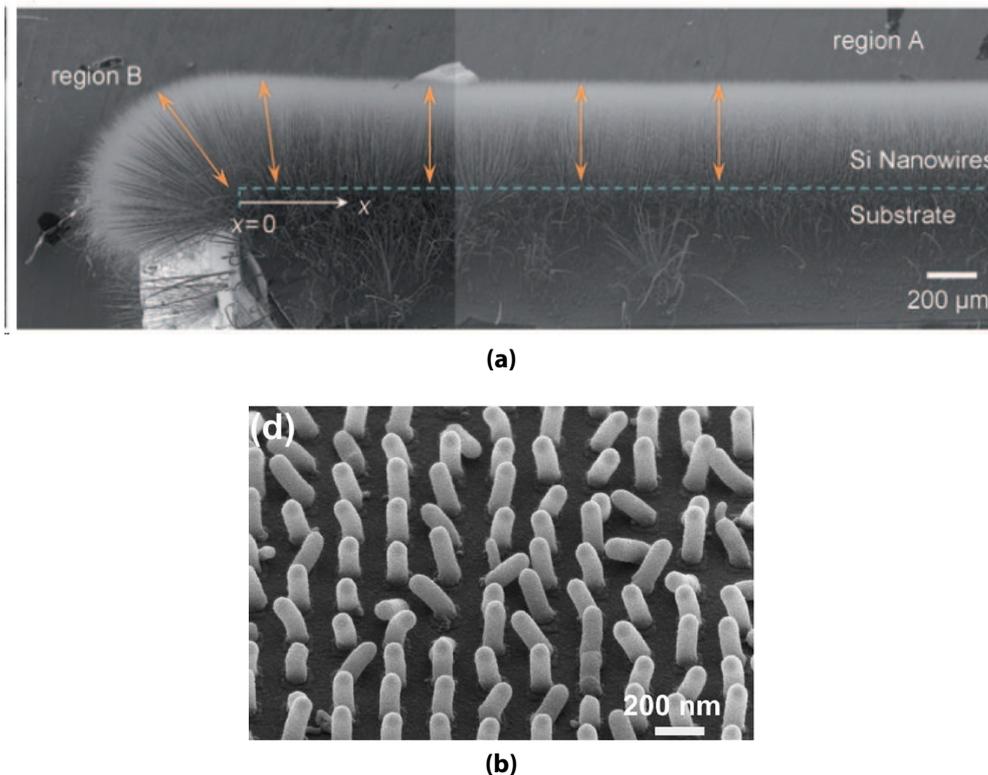


Figure 1.31 – Images SEM de nanofils dont la croissance verticale est induite par (a) un gradient de température vertical au moyen d'un refroidissement du substrat pendant la croissance, d'après [54]. (b) Verticalité des nanofils induite par une préparation du catalyseur : le catalyseur est une multi-couche de silicium et d'or, qui, après recuit conduit à une particule d'or enrobé dans du silicium, d'après [55].

Il existe encore un autre moyen qui consiste à guider les nanofils dans des cavités. La cavité peut être formée dans une couche d'alumine [56, 57] ou d'oxyde de silicium [58, 59]. Le catalyseur est placé au bas des cavités et le nanofil est guidé par les parois. Cette technique permet d'utiliser des substrats de croissance en silicium (100) [56] ou des substrats de matériaux quelconques. De plus, le diamètre et la densité des nanofils peuvent être contrôlés par la taille et la densité des cavités créées dans la membrane d'alumine ou de SiO_2 . Un exemple de réalisation d'une croissance à l'aide d'une membrane d'alumine est présenté sur la figure 1.32 page suivante.

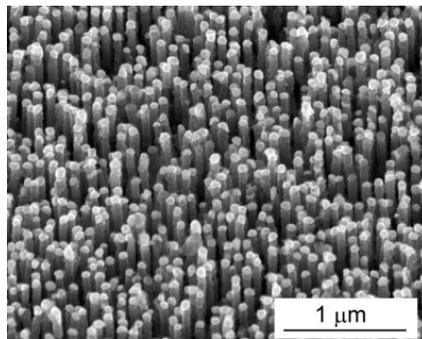


Figure 1.32 – Image SEM de nanofils dont la croissance s'est effectuée dans une matrice d'alumine. Le diamètre et la densité des nanofils sont directement reliés à la taille et la densité des pores dans la matrice d'alumine. D'après [56]

Chapitre 2

Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre, nous décrirons différents équipements utilisés pour la fabrication de cellules solaires à nanofils de silicium. Nous donnerons ensuite quelques détails sur les différents moyens de caractérisation utilisés.

Sommaire

2.1	Le dépôt chimique en phase vapeur	35
2.1.1	Croissance de nanofils de silicium	35
2.1.2	Dépôt de silicium amorphe hydrogéné	41
2.2	Les dépôts physiques en phase vapeur	41
2.2.1	Évaporation de métaux	41
2.2.2	Pulvérisation d'oxyde transparent conducteur	43
2.3	La photolithographie	43
2.4	Les outils de caractérisation	45
2.4.1	La spectroscopie Raman	45
2.4.2	La microscopie électronique	49
2.4.3	La spectrophotométrie	50
2.4.4	Le SIMS	51

2.1 Le dépôt chimique en phase vapeur

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons utilisé deux équipements de dépôt chimique en phase vapeur (*CVD* pour *chemical vapor deposition*). Le premier est un équipement de *CVD* thermique utilisé pour la croissance des nanofils de silicium de type *p*. Le second est un équipement de *CVD* assisté par plasma ; il est utilisé pour déposer des couches minces de silicium amorphe (*a-Si:H*) de type *n* qui servent d'émetteur dans la cellule solaire.

2.1.1 Croissance de nanofils de silicium

La croissance par *CVD*

La *CVD* repose sur la croissance d'une phase solide sur une surface chauffée à l'aide de réactions chimiques en phase vapeur. Le précurseur est un gaz contenant l'espèce que l'on

souhaite déposer. Dans notre cas, nous utilisons un gaz précurseur contenant des atomes de silicium, le silane (de formule chimique SiH_4).

Les différentes étapes d'une croissance par CVD sont schématisées sur la figure 2.1 et sont décrites ici :

1. le gaz précurseur et les gaz porteurs entrent en réaction chimique et se décomposent en espèces intermédiaires par l'action de la température ou d'un plasma ;
2. les molécules gazeuses formées diffusent jusqu'à la surface de l'échantillon ;
3. elles sont ensuite adsorbées à la surface ;
4. elles diffusent sur la surface de l'échantillon jusqu'à un site où se produit la réaction chimique ;
5. une réaction chimique se produit avec les atomes qui constituent la surface de l'échantillon. Cette réaction est activée thermiquement.
6. Les produits de la réaction chimique se désorbent et diffusent dans la phase gazeuse puis sont évacués.

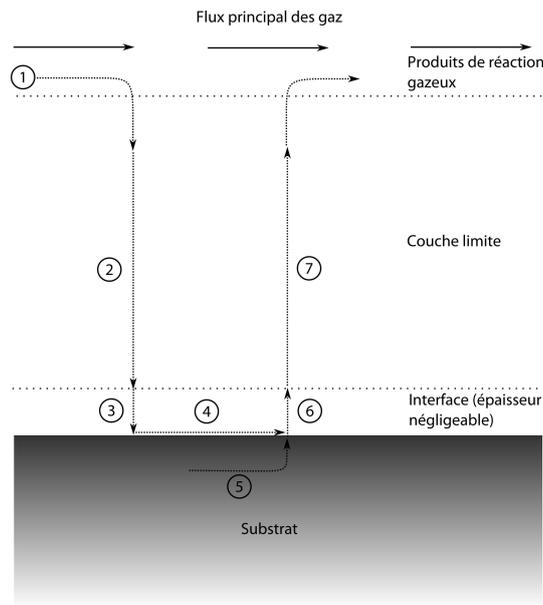


Figure 2.1 – Schéma des étapes du dépôt CVD

Les bâtis de CVD peuvent être utilisés pour plusieurs types de dépôts. L'épitaxie de silicium est réalisée en CVD thermique à haute température (typiquement de l'ordre de 1000 °C), le dépôt de *a-Si:H* est réalisé en CVD assistée par plasma à des températures plus basses (typiquement inférieures à 300 °C).

Selon la pression utilisée pendant le dépôt, on peut trouver d'autres acronymes. À pression atmosphérique, on parle de AP-CVD (*atmospheric pressure CVD*). Pour des pressions comprises entre le vide primaire et la pression atmosphérique, on parle de LP-CVD ou RP-CVD (pour *low-pressure* et *reduced-pressure CVD*). Les chambres de dépôt sous ultra-vide sont appelées UHV-CVD (pour *ultra-high-vacuum CVD*).

Description de l'équipement de croissance Centura 5200

Nous utilisons un équipement de croissance par CVD de modèle Centura 5200 d'Applied Materials. Il s'agit d'un équipement multi-chambres (aussi appelé *cluster-tool*) dédié à l'épitaxie et qui fonctionne à pression réduite (pression de travail entre 10 et 20 Torr). Un schéma de l'équipement est présenté sur la figure 2.2.

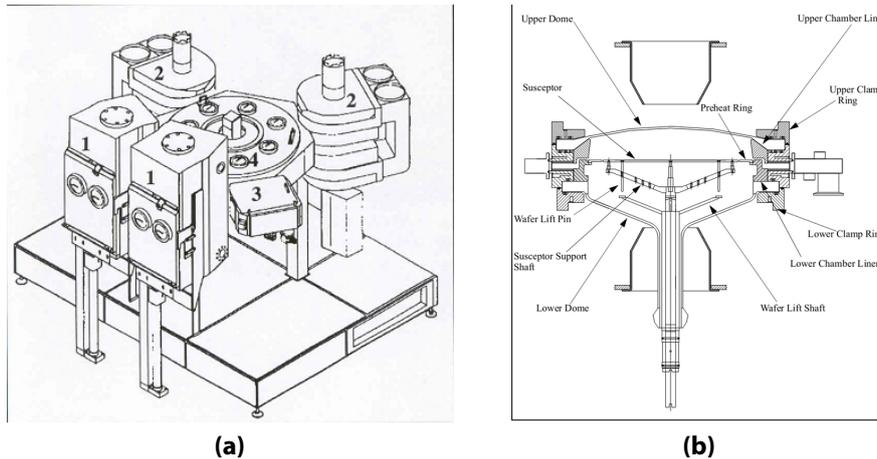


Figure 2.2 – (a) Schéma de l'équipement de croissance par CVD. Les échantillons sont introduits dans la machine par deux sas de chargements (1). Ils sont ensuite transférés dans les chambres de croissance (2) à l'aide d'une chambre de transfert (4). Après la croissance, les plaques de silicium sont refroidies dans une chambre dédiée (3). **(b)** Schéma de la chambre de croissance.

La chambre de croissance est recouverte d'un dôme en quartz. Le porte échantillon est un plateau rotatif en carbure de silicium (SiC). Le chauffage s'effectue grâce à un jeu de deux anneaux de lampes ; l'un chauffe par le haut et l'autre par le bas du porte échantillon. Le contrôle de la température s'effectue au moyen de deux pyromètres optiques situés en haut et en bas du porte-échantillon. En général, seul le pyromètre du bas est utilisé pour le contrôle de la température car le dôme en quartz peut se recouvrir d'un dépôt de silicium au cours du procédé ce qui fausse la mesure. Le flux de gaz est horizontal et laminaire, le débit de gaz avoisine les 10 litres par minutes.

La figure 2.3 page suivante montre des photos de la chambre de croissance ainsi que des chambres de chargements des échantillons.

Les conditions de croissance peuvent être ajustées :

- la pression de travail varie entre 10 et 300 Torr ;
- la température peut varier entre 550 °C et 1100 °C ;
- le débit des gaz réactifs peut varier entre 5 et 300 cm^3/min standards. On abrège souvent cette unité en *sccm* (pour *standard cubic centimeter per minute*).
- le débit des gaz porteurs (H_2 principalement) varie entre 8,5 et 10 slm (pour *standard liter per minute*) ;
- Les gaz réactifs disponibles sont le silane (SiH_4), l'acide chlorhydrique (HCl) et deux gaz contenant des espèces dopantes pour le silicium : le di-borane (B_2H_6) pour un dopage de type *p* et la phosphine (PH_3) pour le dopage de type *n*.

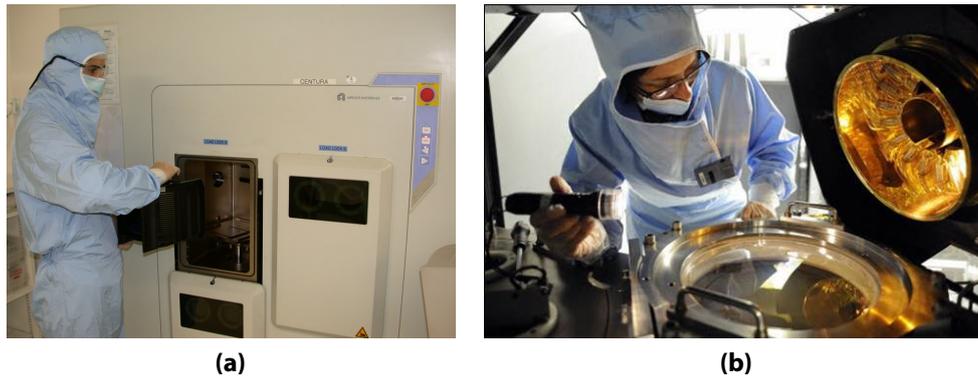


Figure 2.3 – Photos de l'équipement de croissance par CVD Centura 5200. **(a)** Sas de chargement et **(b)** Chambre de croissance (montrée ici ouverte lors d'une inspection)

Principe de la croissance de nanofils de silicium par CVD

La croissance par CVD des nanofils de silicium catalysée par un précurseur métallique a été décrite pour la première fois par Wagner et Ellis en 1964 [42]. Ils appelèrent cette méthode VLS. Dans leur article, ils décrivent la croissance de nanofils de silicium de tailles diverses (diamètres compris entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres) à l'aide de différents catalyseurs métalliques. Le catalyseur qui a servi de modèle pour la croissance et qui est aujourd'hui encore le plus utilisé est l'or. Le mécanisme de la croissance VLS a pu être décrit grâce aux deux observations suivantes :

1. la croissance de nanofils n'est possible que lorsque des impuretés métalliques sont présentes sur le substrat ;
2. des particules sphériques sont systématiquement observées à l'extrémité des nanofils produits.

Wagner et Ellis ont déduit de ces observations le mécanisme de croissance VLS qu'ils décrivent selon la séquence suivante :

1. une impureté métallique (de l'or par exemple) est ajoutée sur le substrat de silicium ;
2. dans la chambre de CVD, le substrat est alors chauffé à une température supérieure à celle de l'eutectique $Au-Si$. Le silicium diffuse dans la goutte d'or pour former un eutectique liquide $Au-Si$;
3. les précurseurs gazeux contenant du silicium ($SiCl_4$ ou SiH_4 par exemple) sont envoyés dans la chambre de croissance. L'eutectique liquide agit alors comme un site privilégié d'adsorption des espèces gazeuses, ou comme catalyseur des réactions chimiques impliquées. Des atomes de silicium pénètrent alors dans l'alliage $Au-Si$;
4. la goutte $Au-Si$ se sature en silicium qui précipite alors à l'interface goutte-silicium. En général, la nucléation apparaît à l'interface triple entre la goutte liquide, le silicium cristallin et la phase vapeur [60]. Le nucléus s'étend ensuite et forme un plan cristallin en épitaxie avec le silicium du substrat.
5. Lorsqu'un plan cristallin est formé, la goutte de catalyseur « monte » et la croissance continue jusqu'à ce que le catalyseur soit consommé ou les conditions de croissance

changées.

On appelle ce mécanisme de croissance « VLS » en raison des différents états par lesquels passe le silicium. Il est d'abord apporté sous forme de vapeur (le gaz réactif) puis passe dans la goutte à l'état liquide pour enfin précipiter sous forme solide. Dans le cas où l'alliage métallique (le catalyseur) est sous la forme solide pendant la croissance, on parle de croissance VSS. Il est *a priori* difficile de déterminer l'état du catalyseur pendant la croissance en se basant sur les diagrammes de phases. En effet, des phénomènes physiques à l'échelle nanométrique peuvent abaisser la température de l'eutectique [61–66]. Une récente étude a montré que les deux modes de croissance pouvaient se produire à la même température en fonction de l'historique du catalyseur et de sa taille [62]. Ainsi, en l'absence de moyen d'observation *in-situ*, une observation au SEM de la goutte après croissance peut donner un indice de l'état du catalyseur pendant la croissance. Lorsque le catalyseur est à l'état liquide pendant la croissance de nanofils, il prend la forme d'une sphère qu'il conserve après la croissance. Si le catalyseur est à l'état solide pendant la croissance, alors il apparaît facetté après la croissance.

Les diagrammes de phases binaires des composés métal-silicium sont très utiles pour comprendre le mécanisme de croissance selon la température. Nous considérons comme exemple le système or-silicium. Le diagramme de phase de ce système est présenté sur la figure 2.4.

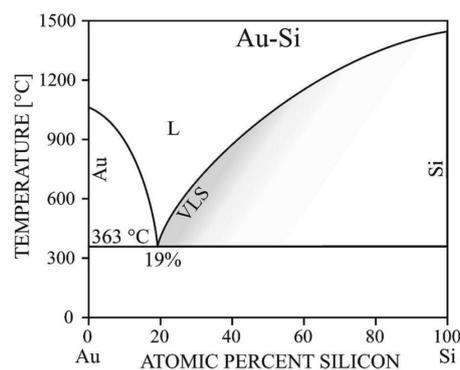


Figure 2.4 – Diagramme de phase du système or-silicium. D'après [67]

L'étape de croissance des nanofils se produit à des températures souvent supérieures à celle de l'eutectique or-silicium. Dans ce cas, l'or et le silicium du substrat se transforment en un eutectique liquide. Ces gouttes d'eutectique catalysent alors la décomposition du silane. Ainsi un flux de silicium pénètre dans la goutte de catalyseur. La concentration en silicium augmente dans la goutte de catalyseur, jusqu'à approcher la courbe de liquidus de droite (noté VLS sur la figure 2.5 page suivante). Tout le silicium qui est ensuite incorporé dans la goutte provoque la sur-saturation de la goutte en silicium. En conséquence, le système tend à retourner à l'équilibre thermodynamique par la cristallisation du silicium en excès. La phase solide dans laquelle se cristallise ce silicium est le silicium cristallin dans le cas du diagramme de phase or-silicium. Dans le cas d'autres catalyseurs métalliques, la phase cristallisée sera un alliage. Lors du refroidissement de la goutte en fin de croissance, le silicium contenu dans la goutte ségrège en phase solide. On retrouvera ainsi des agglomérats de silicium dans une matrice d'or (voir figure 2.5 page suivante).

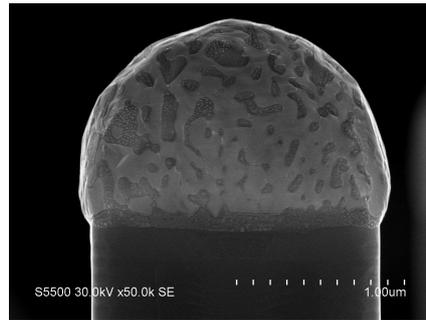


Figure 2.5 – Catalyseur Or après la croissance de nanofils. On distingue deux phases, l'une plus claire contient du silicium et l'autre majoritairement de l'or. [LO-10-02-03]

La croissance peut s'effectuer selon le mode VSS, dans lequel le catalyseur est à l'état solide. Prenons comme exemple le diagramme de phase titane-silicium (figure 2.6) dont l'eutectique se situe à 1330 °C. Une croissance en mode VSS est possible pour des températures inférieures. En dessous de cette température, plusieurs composés définis existent, ce sont des siliciures de titane. Prenons l'exemple d'une croissance à 1000 °C : lors de l'introduction de silane dans la chambre, le titane se transforme en siliciure (d'abord $TiSi$ puis $TiSi_2$). Lorsque le catalyseur est saturé de silicium, ce dernier cristallise sous la forme de silicium cristallin selon le diagramme de phase. Une croissance en mode VLS est aussi possible si la température est supérieure à celle de l'eutectique.

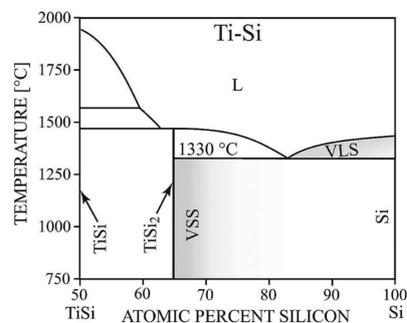


Figure 2.6 – Diagramme de phase du système or-silicium. D'après [67]

La croissance en mode VSS est plus lente qu'en mode VLS, puisque le silicium doit diffuser dans un solide. La diffusion est beaucoup moins rapide que dans un catalyseur à l'état liquide. Les études d'IBM ont montré que le taux de croissance en mode VSS était dix fois moins important qu'en mode de croissance VSS [62].

Les nanofils obtenus par la méthode VLS et VSS sont mono-cristallins. Il est donc possible de réaliser des croissances épitaxiales en utilisant un substrat de silicium mono-cristallin (voir figure 2.7 page suivante). Leur direction de croissance dépend de leur diamètre : pour des diamètres supérieures à 50 nm environ, la direction de croissance préférentielle est $\langle 111 \rangle$ [49, 50]. Sur un substrat de croissance (111), il existe quatre variantes possible de direction $\langle 111 \rangle$: l'un est perpendiculaire au substrat et les trois autres forment un angle de 19,5° avec le substrat

(voir figure 2.8).

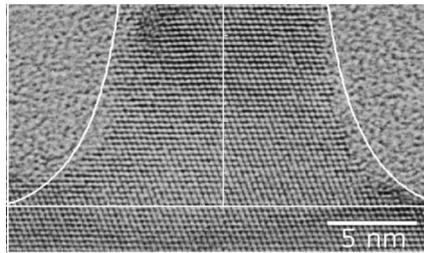


Figure 2.7 – Image TEM d'un nanofil de silicium épitaxié sur un substrat monocristallin. D'après [68]

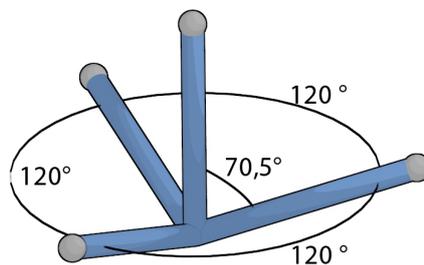


Figure 2.8 – Variants de croissance $\langle 111 \rangle$ des nanofils sur un substrat $Si(111)$. Un des variants est perpendiculaire aux substrats, les trois autres forment un angle de $70,5^\circ$ avec la normale au substrat.

2.1.2 Dépôt de silicium amorphe hydrogéné

Le dépôt de silicium amorphe hydrogéné ($a-Si:H$) s'effectue dans un équipement de CVD assistée par plasma (PE-CVD pour *plasma-enhanced CVD*) à des températures inférieures à la CVD thermique. Les molécules de gaz réactifs sont craquées grâce au plasma. Le silicium amorphe obtenu contient une grande quantité d'atomes d'hydrogène. On l'appelle donc silicium amorphe hydrogéné ; le but étant de saturer le maximum de liaisons pendantes dans le $a-Si:H$. L'équipement de dépôt PE-CVD utilisé est illustré sur la figure 2.9 page suivante. Il comporte une douche d'arrivée de gaz et deux électrodes nécessaires à l'obtention d'un plasma à radiofréquence 13,56 Mhz. Le porte-échantillon constitue l'électrode négative. L'écoulement des gaz est radial et la sortie des gaz se trouve sous le porte-échantillon. Les températures d'utilisation de cet équipement varie entre 100 et 300 °C et la pression utilisée est de quelques Torr. Les gaz utilisés pour le dépôt de $a-Si:H$ de type n sont le silane, le di-hydrogène et la phosphine. Le débit des gaz varie entre 1 et 4 litre par minute. L'hydrogène est le gaz porteur.

2.2 Les dépôts physiques en phase vapeur

2.2.1 Évaporation de métaux

Le dépôt de métaux s'effectue dans un équipement d'évaporation par faisceau d'électrons. Une charge de métal est placée dans un creuset. Un canon à électron et un système de déviation

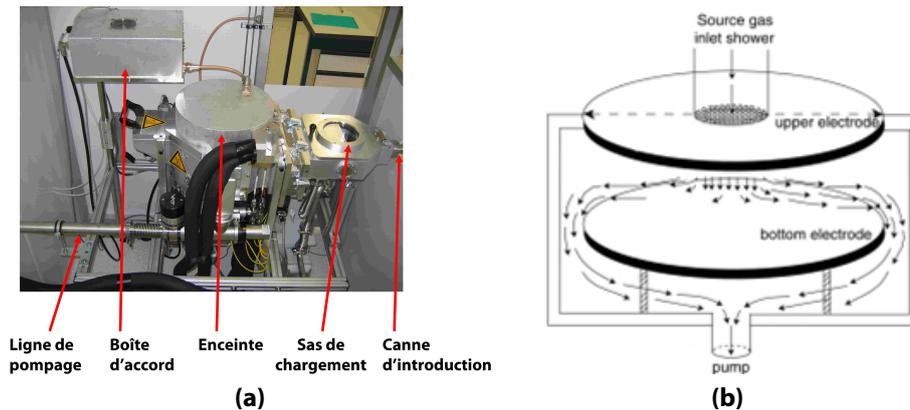


Figure 2.9 – Équipement de dépôt CVD assistée par plasma. (a) Photo du bâti et (b) schéma de la chambre de dépôt

magnétique sont utilisés pour diriger les électrons sur la charge de métal. La température de ce dernier augmente jusqu'à son passage à l'état liquide. Le flux d'évaporation est alors mesuré à l'aide d'une balance à quartz. Les atomes métalliques gazeux viennent ensuite se condenser sur le substrat. Afin d'augmenter le libre parcours moyen des atomes, la pression dans la chambre est très basse. Dans l'équipement utilisé, de modèle Plassys MEB 500, la pression de travail est de l'ordre de 5×10^{-7} Torr pendant le dépôt. Tant que le taux de dépôt spécifié n'est pas atteint, un cache protège le substrat du dépôt. Le taux de dépôt typique est de l'ordre du nm s^{-1} . Une photo et un schéma de l'évaporateur de métaux sont illustrés sur la figure 2.10.

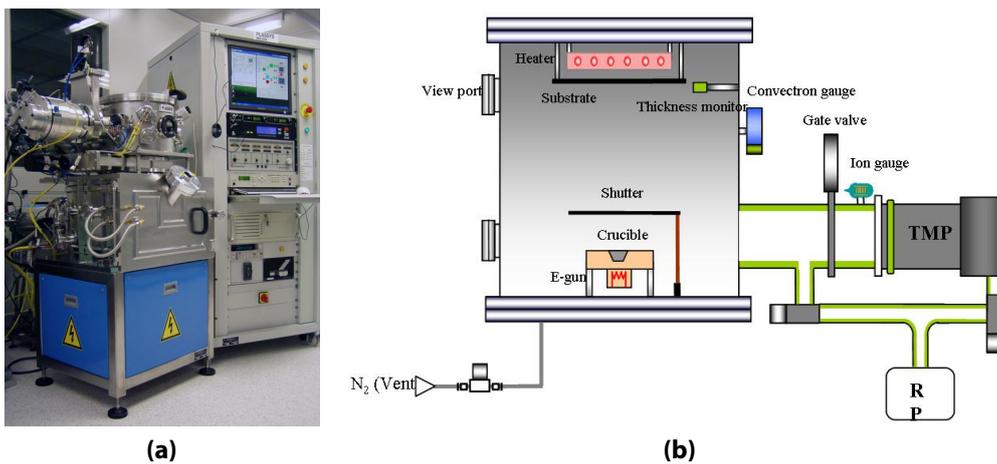


Figure 2.10 – Équipement d'évaporation de métaux. (a) Photo du bâti et (b) schéma de principe. Source : Plassys

2.2.2 Pulvérisation d'oxyde transparent conducteur

L'oxyde transparent conducteur utilisé, l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (noté $ZnO:Al$), est déposé dans un équipement de pulvérisation cathodique. Le principe de la pulvérisation cathodique est le suivant :

1. un plasma d'argon (et éventuellement d'oxygène selon les besoins) est créé dans la chambre à l'aide d'un générateur radio-fréquence ou continu (suivant le type de matériau à déposer) ;
2. les ions créés viennent bombarder la cible et en arrachent des molécules ;
3. ces molécules viennent condenser sur le substrat, formant ainsi une couche mince.

Un schéma de l'équipement de pulvérisation cathodique ainsi qu'une photo sont présentés sur la figure 2.11

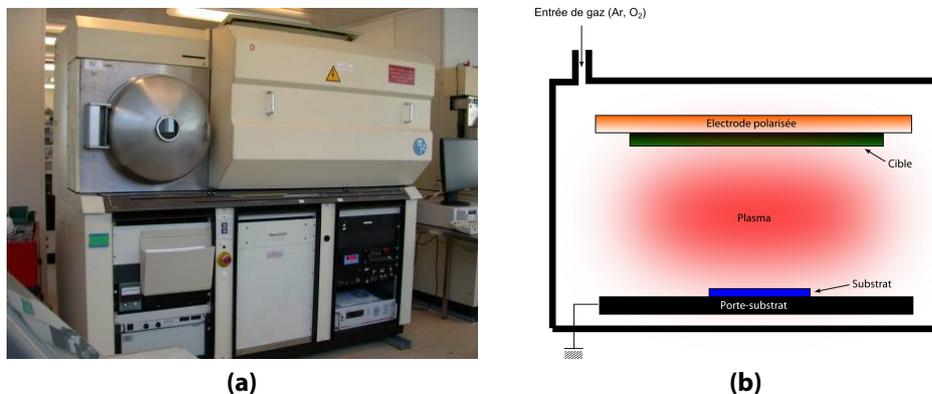


Figure 2.11 – Équipement de pulvérisation cathodique. (a) Photo du bâti et (b) schéma de l'enceinte.

Après l'introduction de l'échantillon, la chambre est pompée à une pression inférieure à 2×10^{-6} Torr avant l'introduction des gaz et l'activation du plasma. La pression pendant le dépôt est comprise entre 3 et 5 mTorr. La température du substrat est comprise entre la température ambiante et 200 °C. En l'absence de chauffage direct sur le porte échantillon, la température peut être supérieure à la température ambiante du fait de l'échauffement par le plasma. L'échantillon défile devant la cible qui est fixe. Le nombre de *passes* devant la cible définit l'épaisseur obtenue. Des mesures régulières d'épaisseur en fonction du nombre de passes sont effectuées afin de compenser un éventuel vieillissement de la cible. Les épaisseurs déposées varient entre 100 et 500 nm.

2.3 La photolithographie

Afin de définir l'emplacement des contacts sur un nanofil ainsi que pour définir les motifs des catalyseurs sur le substrat, nous avons utilisé la photolithographie. Le principe de la photolithographie repose sur l'utilisation d'une résine photosensible déposée sur l'échantillon. Elle est ensuite exposée à travers un masque sur lequel sont dessinés les motifs souhaités. Les zones de la résine qui ont été exposées deviennent alors solubles dans une solution de

développement (pour les résines positives). Après le développement de la résine, le substrat est exposé selon les motifs définis par le masque. L'étape suivante est le dépôt de métal qui vient couvrir la résine encore présente et combler les trous. La résine est ensuite gravée de façon chimique (en général dans un bain d'acétone). Le métal déposé sur la résine est éliminé, c'est l'étape du « lift-off ». Il ne reste sur le substrat que le métal correspondant aux motifs du masque. Une représentation des différentes étapes de photolithographie est présentée sur la figure 2.12.

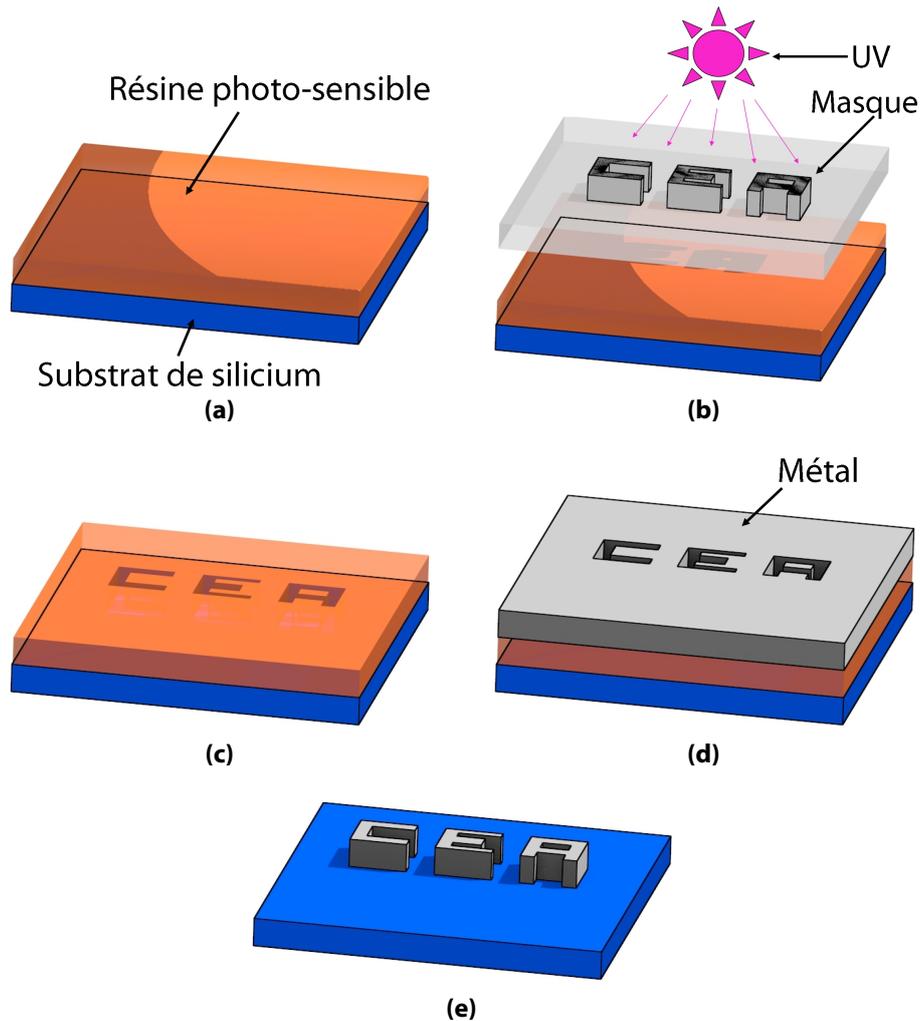


Figure 2.12 – Illustration schématique de la photolithographie. (a) Dépôt de résine ; (b) insolation à travers le masque ; (c) développement de la résine ; (d) dépôt de métal ; (e) gravure de la résine. Dans cet exemple, la résine exposée devient insoluble dans le bain de développement ; c'est une résine négative.

Une image SEM de la résine à l'étape du développement est présentée sur la figure 2.13 page suivante. Les trous dans la résine sont bien définis et correspondent aux futurs emplacements du catalyseur de croissance.

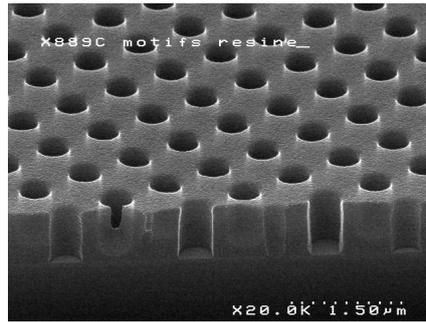


Figure 2.13 – Image SEM de la résine après l'étape d'insolation et de développement.

2.4 Les outils de caractérisation

2.4.1 La spectroscopie Raman

Principe

Le principe de la spectroscopie Raman repose sur les propriétés de vibrations des molécules. Suivant le mode de phonon impliqué, les molécules peuvent vibrer à différentes fréquences notées ω_n avec n un entier. Lorsqu'une onde lumineuse d'énergie $h\nu$ arrive sur l'échantillon, elle peut être diffusée de façon élastique (diffusion Rayleigh) mais aussi inélastique (diffusion Raman). Dans le cas de la diffusion inélastique, l'énergie de l'onde lumineuse incidente est répartie entre l'énergie de vibration de la molécule et l'énergie de l'onde lumineuse diffusée. L'énergie de la lumière diffusée est alors $h(\nu - \omega_n)$ selon les règles de conservation de l'énergie. L'écart d'énergie entre la lumière incidente ($h\nu$) et la lumière diffusée (aussi appelé « shift Raman ») correspond à l'énergie du phonon impliqué $h\omega$ et est caractéristique du matériau analysé. Cette énergie est très faible (de l'ordre de la dizaine de meV), l'intensité de cette lumière diffusée est aussi très faible. On utilise donc comme unité de l'écart d'énergie non pas des joules ou des électron-volts mais des nombres d'ondes notés, en cm^{-1} . La spectroscopie Raman nécessite des détecteurs performants couplés à des spectromètres précis.

À température ambiante, pour le silicium cristallin, la raie Raman la plus intense est la raie d'énergie $\omega_1 = (520 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ correspondant au mode de vibration au centre de la zone de Brillouin ($q=0$) [69]. Le silicium amorphe possède une raie de vibration aux alentours de 480 cm^{-1} .

Une représentation en énergie des transitions possibles dans un matériau est illustrée sur la figure 2.14 page suivante. La diffusion Rayleigh (l'énergie de l'onde diffusée est égale à l'énergie de l'onde incidente) est la transition qui a le plus de probabilité. Deux modes de diffusion inélastique existent : l'énergie de l'onde diffusée est inférieure à celle de l'onde incidente, on parle de diffusion Raman en mode Stokes. Dans le cas où l'onde émise est d'énergie supérieure à l'onde incidente, on parle de diffusion Raman en mode anti-Stokes. Le rapport des intensités entre la diffusion en mode Stokes et anti-Stokes varie en fonction de la formule suivante :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} \sim \exp \frac{-h\omega_n}{kT} \quad (2.1)$$

avec I_{AS} l'intensité du pic de vibration anti-Stokes et I_S l'intensité du pic de vibration Stokes.

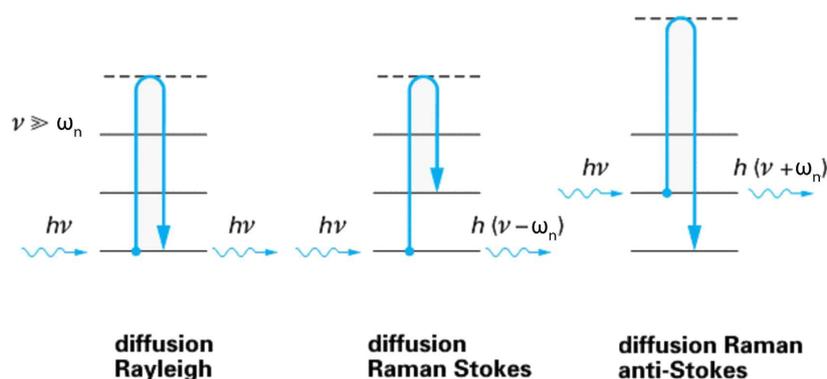


Figure 2.14 – Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle, adapté de [70]

Équipement

Nous avons utilisé deux spectromètres Raman au cours de cette thèse, dont le principe de fonctionnement est identique. Le premier est un micro-Raman Renishaw de type InVia. Le laser utilisé est de longueur d'onde 532 nm avec une puissance maximale de 300 mW. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope. En utilisant l'objectif $\times 100$ d'ouverture numérique 0,01, la taille du spot laser peut être réduite à environ 1 μm de diamètre. La lumière diffusée passe à travers l'objectif du microscope et est analysée en fonction de son énergie à l'aide d'un diffractomètre et d'un capteur CCD en silicium. Un schéma de principe du Raman Renishaw est illustré sur la figure 2.15 page suivante.

Le second spectromètre Raman utilisé est un Thermofisher DXR. Ce spectromètre permet d'utiliser deux lasers de longueurs d'ondes différentes (532 et 780 nm). Les puissances maximales des lasers sont d'environ 10 mW. La longueur d'onde du laser utilisé n'a pas d'influence sur la position du pic Raman du silicium. En revanche, la profondeur sondée peut être ajustée en utilisant des longueurs d'onde différentes. Dans le silicium cristallin, la lumière de longueur d'onde 532 nm sera absorbée quasiment totalement dans le premier micromètre de silicium alors qu'une épaisseur plus importante est nécessaire pour absorber toute la lumière de longueur d'onde 732 nm.

Effets secondaires

Le profil d'une raie de vibration est une courbe de Lorentz symétrique autour de la fréquence de vibration. Pour le silicium cristallin, le shift Raman correspondant au premier mode de vibration se situe vers 520 cm^{-1} . Plusieurs effets peuvent avoir une influence sur la position du pic de vibration ou sur sa forme.

Les effets de taille peuvent induire un déplacement du pic de vibration vers les bas nombres d'ondes couplé à un élargissement du pic [71]. Ces effets deviennent dominants pour des tailles critiques de l'ordre du nanomètre. La dimension des nanofils analysés au cours de cette

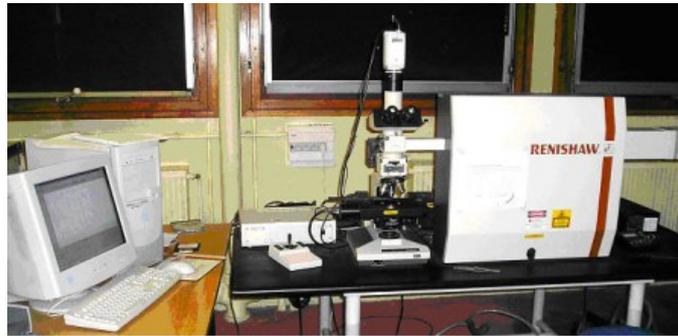
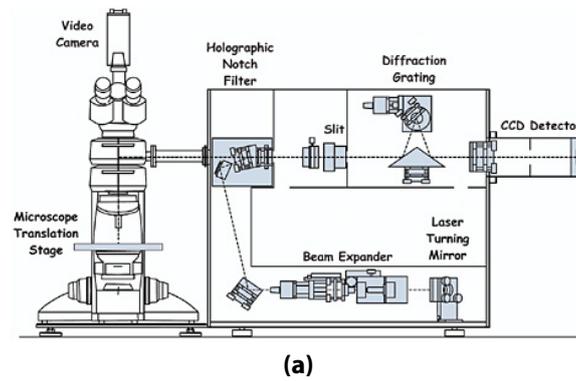


Figure 2.15 – Système de micro-Raman en mode rétro-diffusé. (a) schéma de principe et (b) photo du montage. Crédit : Renishaw

thèse est supérieure à cette dimension critique, ainsi aucun effet de confinement quantique n'est pris en compte.

Une augmentation de la température peut induire un déplacement vers les hauts nombres d'ondes ainsi qu'un élargissement symétrique du pic. Afin d'éviter tout échauffement des nanofils en cours de mesure, la puissance du laser sera réglée au minimum possible (environ 1 mW). Afin de vérifier que la puissance du laser n'entraîne pas un échauffement du nanofil, nous avons réalisé des mesures à différentes puissances du laser et comparé les spectres Raman obtenus. Aucun décalage ou élargissement de pic n'est observable pour la gamme de puissance utilisée.

Un autre effet important dans le silicium est l'effet dû au fort dopage. Lorsque le dopage du semiconducteur devient important, des phénomènes de résonances apparaissent. Dans le cas d'un silicium de type p dopé de façon dégénérée, en plus des états vibrationnels discrets, un continuum d'états électroniques dû au dopage dégénéré apparaît. Ce continuum peut être représenté par les transitions inter-bandes de valence (correspondant au trous lourds et trous légers) ou à l'absorption des photons par les porteurs libres. L'énergie de ces transitions est proche de l'énergie des phonons optiques ce qui entraîne des phénomènes d'interférences qui conduisent à un changement de la forme du pic de diffusion Raman associé au silicium cristallin. Le pic est élargi de manière asymétrique vers les grands nombre d'ondes lorsque le dopage p augmente, c'est l'effet Fano [72].

On peut ajuster la courbe correspondante au pic de diffusion Raman par la formule suivante [73] :

$$I(q, \Gamma) \propto \frac{(q + \varepsilon)^2}{(1 + \varepsilon^2)} \quad (2.2)$$

avec I l'intensité du pic Raman, q le paramètre de couplage entre le continuum d'états électronique et les phonons et

$$\varepsilon = \frac{(\omega - \Omega)}{\Gamma} \quad (2.3)$$

où ω est le nombre d'onde, Ω est la position du pic, Γ la largeur à mi-hauteur du pic. Le pic Raman est d'autant plus asymétrique que le dopage est élevé, ainsi la valeur du paramètre q diminue lorsque le dopage augmente. Pour une valeur de q très grande, la forme du pic Raman se rapproche de celle d'une Lorentzienne.

Sur la figure 2.16 page ci-contre, deux spectres Raman de substrat de silicium monocristallin sont tracés. On peut voir que pour le substrat dégénéré (dopage $> 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), la forme du pic est élargie de manière asymétrique vers les grands nombres d'ondes.

Afin d'estimer le seuil de détection du dopage par cette méthode, nous avons simulé plusieurs courbes Raman avec différentes valeurs de paramètre d'asymétrie q . Le bruit de mesure a été introduit dans ces courbes par le logiciel OriginPro. Un ajustement de courbe a été réalisé sur chacune de ces courbes avec la fonction de Fano décrite précédemment. Les valeurs du paramètre d'asymétrie q trouvées avec leurs incertitudes sont tracés en fonction du paramètre d'asymétrie théorique sur la figure 2.17 page suivante. Les valeurs du paramètre q correspondent aux valeurs originales pour des valeurs de $q \leq 20$. Pour des valeurs supérieures, les courbes sont trop peu asymétriques et l'incertitude est trop grande.

La valeur du paramètre d'asymétrie q est directement reliée au dopage. Elle ne dépend pas de la longueur d'onde du laser utilisé contrairement aux autres paramètres (Ω et Γ). Pour plus de simplicité, on utilise le paramètre $1/q$ qui est proportionnel au dopage du nanofil. Dans la littérature, des valeurs de $1/q$ entre 0,1 et 0,5 indiquent un dopage compris entre 2×10^{19}

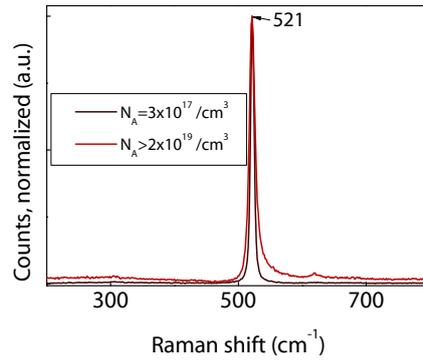


Figure 2.16 – Spectre de diffusion Raman et élargissement Fano associé au dopage dégénéré.

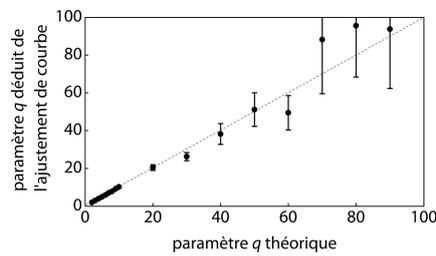


Figure 2.17 – Estimation du seuil de détection de l'asymétrie du spectre Raman par l'ajustement de courbes théoriques bruitées.

et $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [73, 74]. Nous avons eu à disposition deux échantillons de référence¹ avec lesquels nous avons mesuré une valeur de $1/q$ de 0,07 pour un dopage de $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une valeur de $1/q$ de 0,12 pour un dopage de $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ces mesures correspondent à un paramètre d'asymétrie supérieur à la limite de détection que nous nous sommes fixée ($q=20$ donne $1/q=0,05$). Compte tenu de ces mesures, la limite de dopage que nous pouvons détecter est de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Cette technique de mesure de dopage a l'avantage d'être rapide et non destructive. Cependant elle est limitée dans sa gamme de précision. Pour des mesures plus précises, nous privilégierons les mesures électriques.

2.4.2 La microscopie électronique

Les deux types de microscopes électroniques décrits ci-après nécessitent l'emploi d'un vide secondaire, voire d'un ultra-vide pour fonctionner.

SEM : microscope électronique à balayage

Afin d'imager des structures de faibles dimensions, le recours aux techniques de microscopie électronique est très utile. Le microscope électronique à balayage (SEM en anglais pour *secondary electron microscopy*) fonctionne selon le principe suivant :

1. Deux plaquettes de silicium dont le dopage p a été mesuré en SIMS.

1. des électrons sont arrachés d'un filament par émission thermo-ionique ou par émission de champ ;
2. ces électrons sont accélérés par un jeu de bobines et de champs magnétiques ;
3. ils sont focalisés sur un point de l'échantillon ;
4. des électrons secondaires sont arrachés de l'échantillon. Le volume analysé est d'environ 1-10 nm ; un détecteur capte ces électrons par l'application d'un champ électrique ;
5. le faisceau d'électron balaye toute la surface de l'échantillon afin de reconstituer une image électronique de la surface du matériau.

Plus les atomes qui constituent le matériau ont un numéro atomique élevé, plus ils émettront d'électrons secondaires et paraîtront plus contrastés. Les SEM ne sont pas des outils de métrologie ; nous les utilisons néanmoins pour mesurer les diamètres et la hauteur des nanofils. L'incertitude relative de mesure sera systématiquement de 10 %.

Au cours de cette thèse, plusieurs microscopes électroniques ont été utilisés :

- un SEM Hitachi 4000, tension d'accélération 30 kV pour les images de faibles résolutions
- un SEM Zeiss Ultra+ comprenant un détecteur EDX, avec des tensions d'accélération comprises entre 5 et 10 kV pour des images de plus hautes résolutions.

Un des rayonnements issus de l'interaction électron/matière sont les rayons X. Un électron du faisceau d'électron incident sur la surface du matériau à analyser peut exciter un électron de cœur d'un atome du matériau. Les électrons des couches de cœur (la couche K) passent alors sur les couches d'énergies supérieures (la couche L ou M) laissant une place vacante (un trou) dans la couche de cœur. Un électron d'une couche supérieure (par exemple la couche L) peut alors prendre la place vacante, en émettant un photon d'énergie égale à la différence entre la couche L et la couche K. Les énergies de ces transitions sont de l'ordre du keV. Chaque atome est caractérisé par une énergie de transition K_{α} (l'énergie correspondante à la transition entre la couche L et la couche K) précise. Ainsi, un spectre EDX (pour *energy dispersive X-ray spectroscopy*) permet d'identifier la composition chimique du matériau.

TEM : microscope électronique à transmission

Un microscope électronique à transmission fonctionne selon le même principe que le SEM, sauf que les électrons traversent l'échantillon pour être collectés sur un écran photosensible ou une caméra CCD. Les énergies de ces électrons sont beaucoup plus grandes (de l'ordre de la centaine de keV). L'échantillon doit être suffisamment fin pour être transparent aux électrons. Grâce à cette technique, il est possible d'imager le réseau cristallin du matériau. Les différents TEM utilisés au cours de cette thèse sont :

- FEI TITAN, tension d'accélération 200 kV, muni de correcteur d'aberration ;
- JEOL 3010, tension d'accélération de 200 kV.

2.4.3 La spectrophotométrie

Pour les mesures optiques, nous avons utilisé un spectro-photomètre PerkinElmer 950. Il dispose de deux lampes (une lampe au deutérium et une lampe halogène au tungstène). Deux détecteurs (*PbS* et photomultiplicateur) sont utilisés pour couvrir une gamme de longueur d'onde allant de 300 à 2000 nm. Pour les mesures de réflexion totale, une sphère intégratrice

est utilisée. Le rayon incident est réfléchi sur l'échantillon, la lumière diffusée est alors réfléchi par les parois interne de la sphère jusqu'à sa détection par le détecteur situé au bas de la sphère. On peut choisir d'intégrer ou non la réflexion spéculaire (c'est à dire la réflexion directe dont l'angle est égal à l'angle d'incidence du rayon lumineux incident) grâce à une petite fenêtre amovible dans la sphère intégratrice. Un schéma du spectrophotomètre est dessiné sur la figure 2.18.

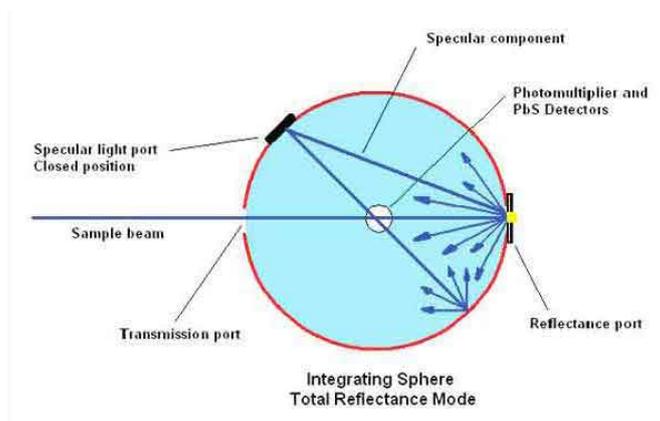


Figure 2.18 – Schéma de fonctionnement du spectromètre avec la sphère intégratrice. Source : PerkinElmer

2.4.4 Le SIMS

Le SIMS permet de quantifier la composition chimique d'une couche mince. C'est une mesure résolue spatialement. Un faisceau d'ions (généralement de césium) est focalisé sur l'échantillon. L'énergie des ces ions est suffisamment grande pour arracher les atomes du matériau. L'échantillon est ainsi pulvérisé et une partie de ces atomes sont ionisés. Un spectromètre de masse analyse alors les atomes arrachés à la surface ce qui permet de connaître la composition chimique du matériau. Le bombardement ionique et la détection des ions émis sont réalisés en même temps ; ainsi l'analyse de la couche en fonction de la profondeur peut être réalisée. Le faisceau d'ions peut aussi balayer la surface de l'échantillon point par point afin d'avoir une cartographie en deux dimensions des éléments chimiques. Afin de remonter à la profondeur abrasée, on mesure la profondeur de la zone bombardée (généralement au profilomètre) ce qui permet de faire correspondre le temps d'abrasion avec la profondeur sondée.

La technique d'analyse SIMS est très sensible et permet de remonter à des concentrations d'atomes faibles. Cette technique permet de mesurer des concentrations de l'ordre du ppm ; ainsi elle permet de détecter les atomes dopants dans le silicium jusqu'à des valeurs de l'ordre de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Le SIMS est donc idéal pour la mesure d'atomes dopants ou de contamination. Nous avons utilisée cette technique pour mesurer l'incorporation des atomes d'aluminium dans les nanofils, ainsi que pour mesurer le dopage au bore de plaquettes de silicium. Le principe de fonctionnement du SIMS est schématisé sur la figure 2.19 page suivante.

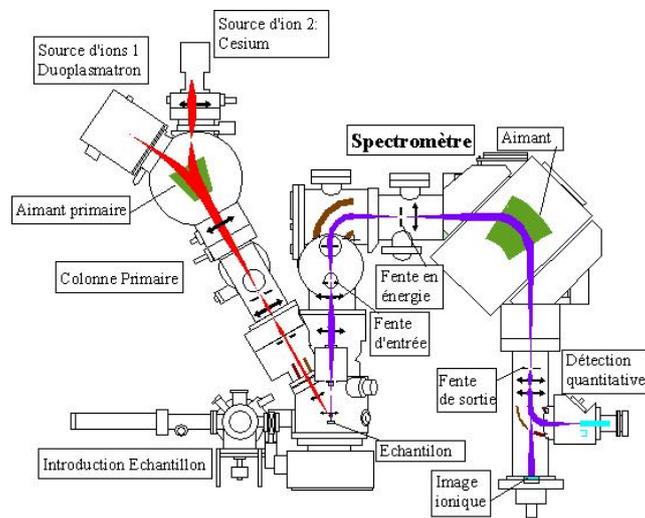


Figure 2.19 – Schéma de principe du SIMS. Source : Cameca, modèle IMS 6f

Chapitre 3

Résultats expérimentaux

Sommaire

3.1	Catalyseur aluminium	53
3.1.1	Introduction	53
3.1.2	Conditions expérimentales	55
3.1.3	Propriétés morphologiques et cristallographiques	56
3.1.4	Contamination des nanofils par le catalyseur aluminium	65
3.1.5	Gravure du catalyseur aluminium	75
3.1.6	Propriétés optiques	79
3.1.7	Conclusion	81
3.2	Catalyseur cuivre	83
3.2.1	Introduction	83
3.2.2	Croissance avec une couche mince de cuivre	85
3.2.3	Croissance d'un réseau de nanofils ordonnés	95
3.2.4	Bilan et choix du catalyseur pour la réalisation de la cellule solaire	102
3.3	Cellule solaire à nanofils de silicium	104
3.3.1	Protocole de fabrication	104
3.3.2	Résultats photovoltaïques	107
3.3.3	Voies d'amélioration et conclusion	113

3.1 Catalyseur aluminium

3.1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les nanofils de silicium dont la croissance est catalysée par l'aluminium. L'aluminium est un catalyseur alternatif à l'or qui possède plusieurs avantages. Tout d'abord, c'est un matériau abondant et donc peu cher. L'aluminium est de plus utilisé dans la filière CMOS comme matériau d'interconnexion (avec le cuivre) et donc est toléré dans les usines de micro-électronique contrairement à l'or qui dégrade les propriétés des dispositifs. En effet, alors que l'or induit des pièges profonds dans le silicium, l'aluminium introduit un niveau accepteur très proche de la bande de valence : il est un dopant de type p pour le silicium.

Sa solubilité dans le silicium est relativement élevée ($5-6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 550 °C [75]). De plus, l'aluminium est un matériau qui se grave très facilement par des solutions chimiques connues (à base d'acide phosphorique H_3PO_4 ou d'eau régale¹ notamment, voire même d'acide fluorhydrique HF ou d'acide chlorhydrique HCl). L'aluminium et le silicium ont un eutectique à 577 °C et la température de fusion de l'aluminium est 660 °C .

Les premières croissances de nanofils de silicium catalysées par l'aluminium date de 1979. Dans leur étude, Osada *et al.* contaminent la surface d'un substrat de silicium avec de l'aluminium dissout dans une solution d'acide fluorhydrique. La croissance de nanofils se produit pour les températures comprises entre 580 °C et 700 °C . Des particules sont observées au sommet des nanofils, dont la plupart contiennent des excroissances et des coudes. Les conditions de croissance ne sont pas précisées.

Lorsque le catalyseur est déposé sous la forme d'un film mince, le problème de l'oxydation de l'aluminium se pose. En effet, l'aluminium s'oxyde très rapidement au contact de l'air ambiant : une couche passivante d'oxyde d'aluminium d'environ $0,5 \text{ nm}$ se crée en moins de 150 s [76]. Cette couche d'alumine empêche la diffusion d'atomes d'oxygène, ainsi l'oxydation de l'aluminium est auto-limitante. Cette couche d'alumine peut alors empêcher aussi la diffusion des atomes de silicium lors de la croissance de nanofils. Pour éviter l'oxydation de l'aluminium, on peut utiliser un équipement de dépôt sous vide multi-chambres comprenant une chambre d'évaporation dans laquelle une fine couche d'aluminium est déposée. Cette chambre est connectée à la chambre de croissance de nanofils en ultra-vide afin d'éviter toute contamination d'oxygène. La croissance de nanofils s'effectue ensuite dans une chambre de CVD sous ultra-vide [77–81]. Grâce à cette technique, des croissances épitaxiales ont été rapportées dans la littérature à des températures aussi basses que 430 °C [77]. L'inconvénient de cette technique est sa faible vitesse de croissance due à la faible pression utilisée (inférieure à 100 nm min^{-1}) [78].

Plus récemment, il a été prouvé que la croissance de nanofils de silicium catalysée par l'aluminium était possible dans une chambre de croissance classique sous vide primaire [82] ou sous pression atmosphérique [83, 84]. Grâce à l'emploi d'une forte pression d'hydrogène ou de silane, les problèmes liés à l'oxydation de l'aluminium sont résolus² et la croissance de nanofils de silicium est possible [57, 82, 85–89]. En utilisant cette technique, des croissances à des températures allant de 475 °C [89] à 950 °C [84] ont été démontrées. L'avantage est l'utilisation d'équipements de CVD classiques, ainsi aucune précaution particulière de stockage d'échantillon sous atmosphère contrôlée n'est nécessaire. Ainsi, nous avons choisi d'explorer cette voie pour la croissance de nanofils de silicium avec le catalyseur aluminium.

L'état de l'art des croissances de nanofils de silicium avec un catalyseur aluminium est décrit sur la table 3.1 page ci-contre. L'utilisation de différents gaz précurseurs (silane, disilane ou tetrachlorosilane) a pu être montrée avec succès pour la croissance de nanofils.

1. L'eau régale, ou aqua regia est une solution extrêmement corrosive d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. C'est l'une des rares solutions chimiques qui peut graver les métaux nobles comme l'or ou le platine.

2. À l'heure actuelle, le phénomène exact qui conduit à une croissance de nanofils à partir d'une couche d'aluminium oxydée en surface n'est pas compris. La forte pression partielle d'hydrogène, qui induit une atmosphère réductrice dans la chambre est *a priori* responsable de la réduction de l'oxyde d'aluminium. Les auteurs de certaines publications avancent l'hypothèse de la gravure de cette couche d'alumine par une montée rapide de température [57] ou par la forte pression d'hydrogène [85].

Référence	P_{totale} (Torr)	T_{recuit} (°C)	$T_{croissance}$ (°C)	Précurseur	$P_{précurseur}$ (Torr)
[90]	/	/	580–700	SiH_4	/
[89]	100	540	475–510	Si_2H_6	3
[77, 81]	0,190	600	410–490	SiH_4	0,190
[83]	760	900	900	SiH_4	7
[85]	100	590	520	SiH_4	50–75
[91]	/	/	540	SiH_4	20
[88]	0,400	450	400	SiH_4	/
[78, 79]	0,150	600	460–520	SiH_4	0,150
[82]	100	/	525–650	SiH_4	2–50
[84]	760	/	950	$SiCl_4$	

Table 3.1 – État de l'art de la croissance de nanofils de silicium catalysée à l'aluminium

3.1.2 Conditions expérimentales

Préparation du catalyseur

Le catalyseur est une couche mince d'aluminium déposée sur une surface de silicium par évaporation sous faisceau d'électrons. La préparation du substrat de silicium est la suivante :

1. nettoyage dans une solution piranha ($H_2O_2:H_2SO_4$ 1:2 en volume) pendant 10 minutes ;
2. rinçage à l'eau distillée pendant 10 minutes ;
3. gravure de l'oxyde de silicium formé par une solution de HF (10 %) ;
4. rinçage à l'eau distillée pendant 10 minutes.

L'échantillon est ensuite introduit en moins de 5 minutes dans le bâti d'évaporation. La pression de travail pendant l'évaporation est de quelques 10^{-6} Torr. Une épaisseur de 10 nm est déposée avec un contrôle effectué au moyen d'une balance à quartz. L'échantillon est ensuite stocké en salle blanche jusqu'à son utilisation.

Nous avons d'abord étudié le démouillage de l'aluminium sur une surface de silicium (111) sous atmosphère d'hydrogène en fonction de la température. Au lieu de démouiller et de former des particules hémisphériques comme dans le cas de l'or, la couche d'aluminium apparaît craquelée après le recuit, avec une forte rugosité (voir figure 3.1 page suivante). Même après 30 minutes de recuit à 650 °C, la morphologie de la couche est la même. Le démouillage n'est pas efficace dans nos conditions et ne sera plus étudié par la suite. La littérature fait état d'une étape de recuit pré-croissance dont le but est de s'affranchir de cette couche d'alumine présente en extrême surface [92]. Cependant, d'autres groupes ont réalisé des croissances avec le catalyseur aluminium sans mentionner d'étape de recuit. En raison de la morphologie de la couche après un recuit, nous avons décidé de ne pas utiliser cette étape de recuit.

Croissance CVD

Les croissances de nanofils catalysées à l'aluminium ont été réalisées dans un bâti de croissance industriel (Centura 5200 de la société Applied Materials®). La pression totale du réacteur pendant la croissance est fixée à 300 Torr. Le gaz porteur est le di-hydrogène (H_2)

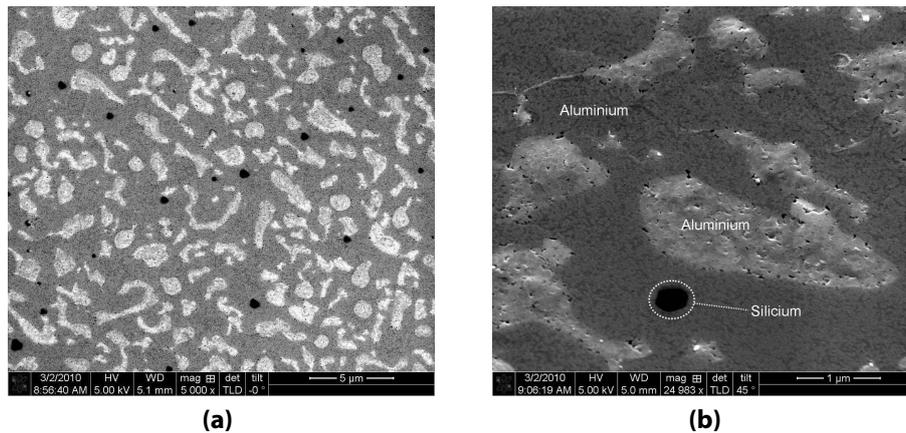


Figure 3.1 – Image SEM d’une couche d’aluminium recuite à 600 °C pendant 30 minutes dans le réacteur CVD sous 100 Torr d’hydrogène. **(a)** Vue de haut et **(b)** vue à 60° (b). [CA-10-67, T=600 °C, t=30 min]

pur à 99.9999 % introduit dans la chambre à un débit de 13 slm (litre standard par minute ou *standard liter per minute*). Le gaz précurseur est le silane (SiH_4) pur à 99.999 % introduit à l’aide d’un débitmètre variant de 10 à 300 sscm (centimètre cube standard par minute). La gamme de pression partielle de silane ($p(SiH_4)$) utilisée est [2,3-6,7 Torr].

3.1.3 Propriétés morphologiques et cristallographiques

Influence de la température

Nous nous sommes placés dans les conditions de croissance optimales définies par le groupe de Joan Redwing de l’université de Pennsylvanie, avec une pression partielle de SiH_4 de 6,7 Torr [82]. Nous avons fait varier la température de croissance de 550 à 700 °C.

Les croissances à différentes températures sont visibles sur les images SEM de la figure 3.2 page ci-contre. Pour une température de croissance inférieure à 600 °C, des nanofils de types « vers de terre » sont produits. Ces fils présentent de nombreux changements de direction ; de plus ces structures ont déjà été observées dans la littérature et contiennent beaucoup de défauts cristallographiques [93, 94]. Un autre groupe a observé que ces nanofils sont amorphes [95]. Nous n’avons donc pas continué l’étude de ces nanofils peu intéressants pour nos applications. D’après les études de Potié *et al.* et de Madras *et al.*, deux causes peuvent expliquer la présence de nanofils de type « vers de terre » :

- la température de croissance est inférieure à celle de l’eutectique comme cela a été montré pour le catalyseur $PdSi$ [96]. Bien que des croissances de type VSS (vapeur-solide-solide) puissent exister, les conditions de pression ne sont pas les mêmes que lors de croissances de type VLS. Ainsi, les croissances de type VSS non optimisées favorisent une grande quantité de défauts cristallins.
- Le phénomène de « forçage cinétique » peut induire une quantité importante de défauts cristallins d’après Madras *et al.*. Les étapes qui interviennent dans la croissance du nanofil sont la diffusion des espèces dans la goutte, la nucléation du silicium à l’interface solide/liquide et l’incorporation du silane dans la goutte (qui dépend de la pression partielle de gaz réactif, silane dans notre cas). Les deux premières sont activées

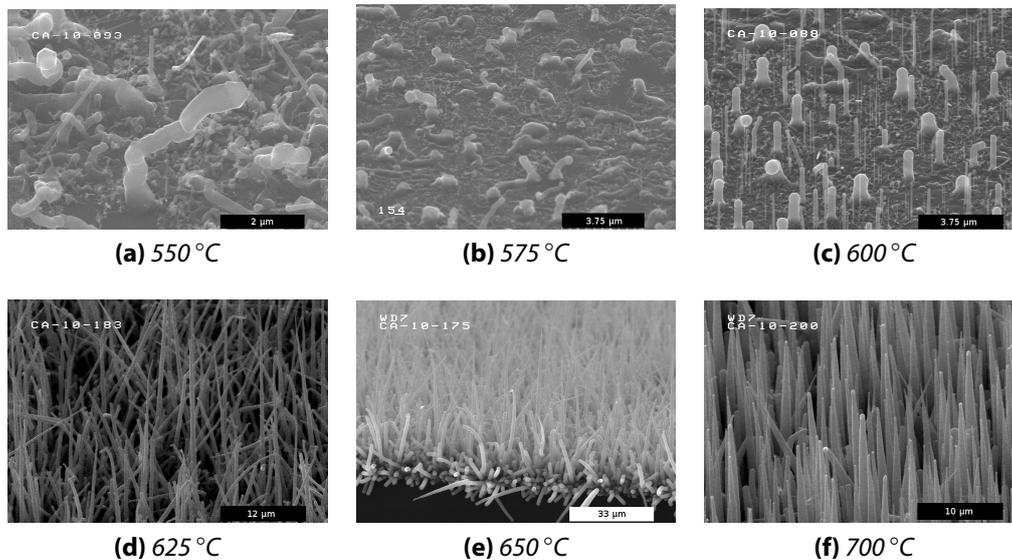


Figure 3.2 – Images SEM de croissance de nanofils en fonction de la température de croissance. **(a)** Croissance à 550 °C; **(b)** croissance à 575 °C; **(c)** croissance à 600 °C; **(d)** croissance à 625 °C; **(e)** croissance à 650 °C; **(f)** croissance à 700 °C. [(a) CA-10-093, T=550 °C, p(SiH₄)=6.7 Torr, t=10 min - (b) CA-10-154, T=575 °C, p(SiH₄)=6.7 Torr, t=2.5 min - (c) CA-10-088, T=600 °C, p(SiH₄)=6.7 Torr, t=1 min - (d) CA-10-183, T=625 °C, p(SiH₄)=6.7 Torr, t=10 min - (e) CA-10-175, T=650 °C, p(SiH₄)=6.7 Torr, t=10 min - (f) CA-10-200, T=700 °C, p(SiH₄)=6.7 Torr, t=5 min]

thermiquement. Si la vitesse de la dernière étape est plus rapide que les deux étapes activées thermiquement, alors le phénomène de forçage cinétique intervient. La vitesse de croissance du nanofil est alors dominée par la pression partielle des gaz précurseurs. Lorsque cette pression partielle est trop importante, de nombreux défauts cristallins apparaissent [97].

Une combinaison de ces deux phénomènes peut être responsable de la formation de nanofils de type « vers de terre » à des températures inférieures à 600 °C.

À partir de 600 °C, les nanofils sont rectilignes et ne présentent pas de changements de direction. La distribution de diamètre est décrite dans la suite du texte. L'orientation verticale des nanofils indique une épitaxie avec le substrat. En effet, d'après l'étude du groupe de Charles Lieber et du groupe d'Ulrich Gösele, la probabilité de croissance de nanofils selon les directions $\langle 111 \rangle$ est maximisée pour des diamètres supérieurs à 50 nm [49, 50]. Sur un substrat de Si (111), les nanofils verticaux ont donc une direction de croissance $\langle 111 \rangle$. La direction de croissance des nanofils a été analysée en TEM et tous les nanofils rectilignes (ne comprenant pas de changement de direction) ont une direction de croissance $\langle 111 \rangle$, voir figure 3.3 page suivante.

La température de croissance influence aussi la morphologie des nanofils. Ainsi, plus la température augmente, plus les fils apparaissent coniques. Ce phénomène est lié à un dépôt non catalysé sur les flancs des nanofils pendant la croissance. La vitesse de dépôt augmentant avec la température, la conicité est plus importante à des températures de croissance plus élevée [98]. Pour les applications visées, il est nécessaire d'utiliser une température de croissance la plus basse possible, tout en produisant des nanofils de bonne qualité (cristalline et morphologique). La croissance à 600 °C apparaît donc comme optimale.

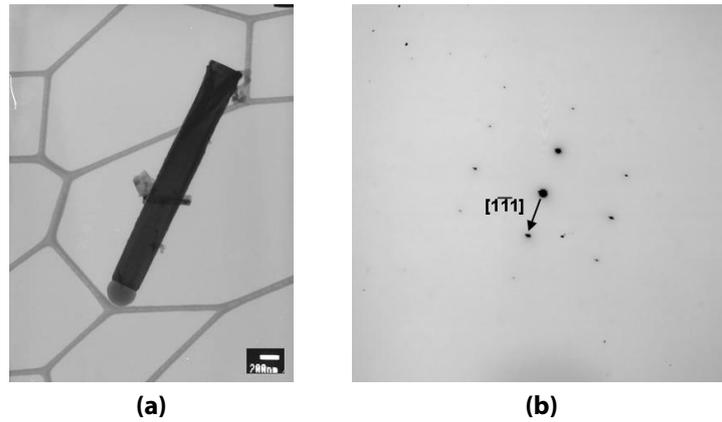


Figure 3.3 – (a) Image TEM d'un nanofil de silicium. (b) Cliché de diffraction de ce nanofil pris selon l'axe de zone $[112]$ montrant la direction de croissance $[111]$. [CA-10-151, $T=600^\circ\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=4.5\text{ Torr}$, $t=2.5\text{ min}$]

Influence de la pression partielle de silane

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de la pression partielle de gaz précurseur (SiH_4) sur la morphologie des nanofils. Les conditions de croissance catalysée des nanofils sont les suivantes : le gaz porteur est l'hydrogène introduit en excès dans la chambre, la température est fixée à 600°C , la pression totale de la chambre est de 300 Torr et la pression partielle de SiH_4 est contrôlée par le débit de SiH_4 introduit dans la chambre de croissance. Les résultats de croissance en imagerie SEM sont présentés sur la figure 3.4.

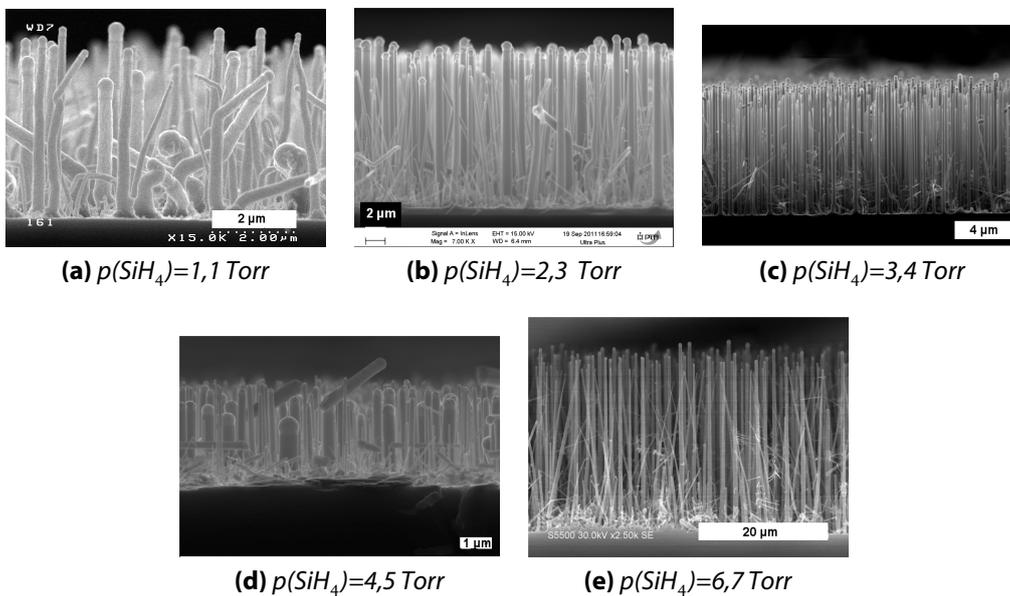


Figure 3.4 – Résultats de croissance de nanofils à 600°C avec différentes pression partielle de SiH_4 . [(a) CA-10-161, $t=10\text{ min}$ - (b) CA-10-158, $t=10\text{ min}$ - (c) CA-10-171, $t=10\text{ min}$ - (d) CA-10-151, $t=2.5\text{ min}$ - (e) CA-10-169, $t=10\text{ min}$]

La croissance sous une pression partielle de SiH_4 de 1,1 Torr produit des nanofils qui ne

sont pas rectilignes. On peut en apercevoir qui sont même « torsadés ». À partir de 2,3 Torr de SiH_4 et au-delà, les nanofils sont rectilignes. À la base des nanofils, on retrouve beaucoup de nanofils « parasites », plus petits, avec des directions de croissance non perpendiculaires au substrat. De plus, la goutte d'aluminium est bien visible au sommet de chaque nanofil ce qui indique bien une croissance catalysée par l'aluminium.

Le taux de croissance a été calculé en divisant la hauteur des nanofils par le temps de croissance. Le temps de croissance est défini comme la durée pendant laquelle le silane est introduit dans la chambre de croissance. Le taux de croissance en fonction de la pression partielle de silane est tracé sur la figure 3.5. Les taux de croissance obtenus sont relativement élevés (de l'ordre du micromètre par minute). La linéarité du taux de croissance avec la pression partielle de silane suggère un procédé limité par la diffusion des espèces réactives.

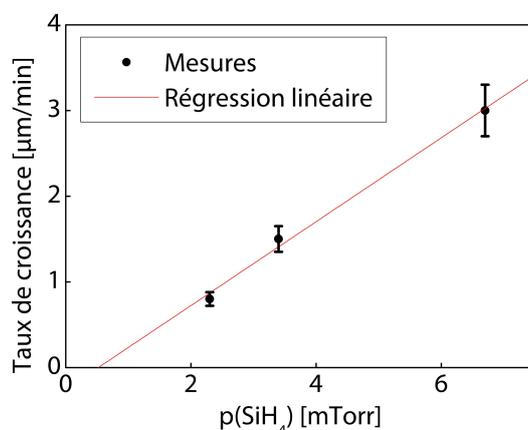


Figure 3.5 – Taux de croissance des nanofils en fonction de la pression partielle de silane.

La distribution de diamètres a été mesurée sur une centaine de nanofils verticaux. La mesure des diamètres est réalisée à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (ImageJ). Seuls les nanofils verticaux sont pris en compte et le diamètre est mesuré près du catalyseur. Ainsi le diamètre mesuré n'est qu'approximatif mais permet néanmoins d'avoir une idée de la distribution. Pour une pression partielle de SiH_4 de 6,7 Torr, la distribution de diamètre est centrée à 260 nm avec une déviation de 60 nm (voir figure 3.6 page suivante). Cette distribution de diamètre est en général dépendante de l'épaisseur d'aluminium déposée et très peu de la pression partielle de silane³.

La pression partielle de SiH_4 à partir de laquelle les nanofils obtenus sont rectilignes est 2,3 Torr. Néanmoins, des différences structurales ont été mises en évidence pour les différentes pressions partielles de SiH_4 et sont présentées dans la suite.

Particularités des nanofils produits à $p(SiH_4)=6,7$ Torr La figure 3.7 page suivante présente une image SEM d'un nanofil produit à une pression partielle de silane de 6,7 Torr. Sa surface est couverte de particules sphériques qui lui donnent un aspect très rugueux. Ces particules sont présentes sur une grande majorité des nanofils lorsque la pression partielle de silane est de 6,7 Torr. La structure cristallographique de ces particules est révélée en STEM

3. La distribution de diamètre des nanofils produits avec une pression partielle de silane de 3,4 Torr est aussi centrée vers 260 nm.

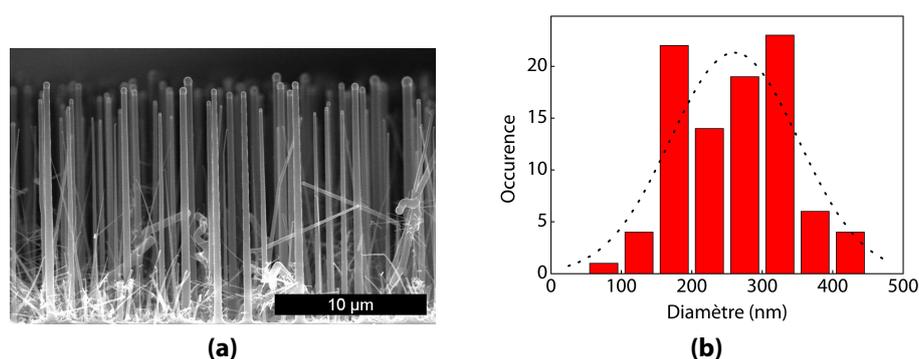


Figure 3.6 – (a) Image SEM d'une assemblée de nanofils de silicium et **(b)** la distribution de diamètre associée, les paramètres de la gaussienne sont une moyenne de 260 nm et un écart-type de 60 nm.

[CA-10-180, $T=600^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=6.7\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$]

haute résolution sur la figure 3.8 page ci-contre. Elles correspondent à des excroissances qui présentent de nombreuses fautes d'empilements et plus particulièrement des macles.

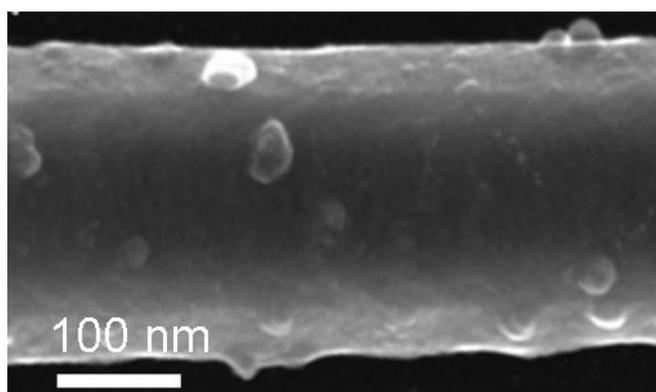


Figure 3.7 – Image SEM de la surface d'un nanofil crû à une pression partielle de silane de 6,7 Torr. Des particules sont visibles le long de la surface. [CA-10-94, $T=600^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=6.7\text{ Torr}$, $t=2.5\text{ min}$]

Des images TEM nous révèle la présence d'une couche amorphe à la surface des nanofils (voir figure 3.9a page 62). Cette couche amorphe a une épaisseur variant de quelques nanomètres près du catalyseur à quelques dizaines de nanomètres à la base du fil. Une analyse chimique de cette couche a été réalisée par EDX (voir figure 3.9b page 62). Elle ne contient pas d'aluminium mais en majorité des atomes de silicium. Les atomes de cuivre détectés sont dûs à la grille TEM en cuivre. Il est probable que pendant la croissance de nanofils à cette forte pression de silane (6,7 Torr), un dépôt de silicium amorphe non catalysé se produise sur les flancs des nanofils. L'épaisseur de cette couche de silicium amorphe doit donc être plus importante à la base que près du catalyseur.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour détecter ce silicium amorphe en différentes zones du nanofil. Les spectres Raman acquis près de la base du nanofil et près du catalyseur sont comparés sur la figure 3.10 page 62. Le spectre Raman acquis près du catalyseur ne présente qu'un pic étroit situé vers 518 cm^{-1} , caractéristique du silicium cristallin. Près de la base en revanche, un épaulement vers les bas nombres d'ondes

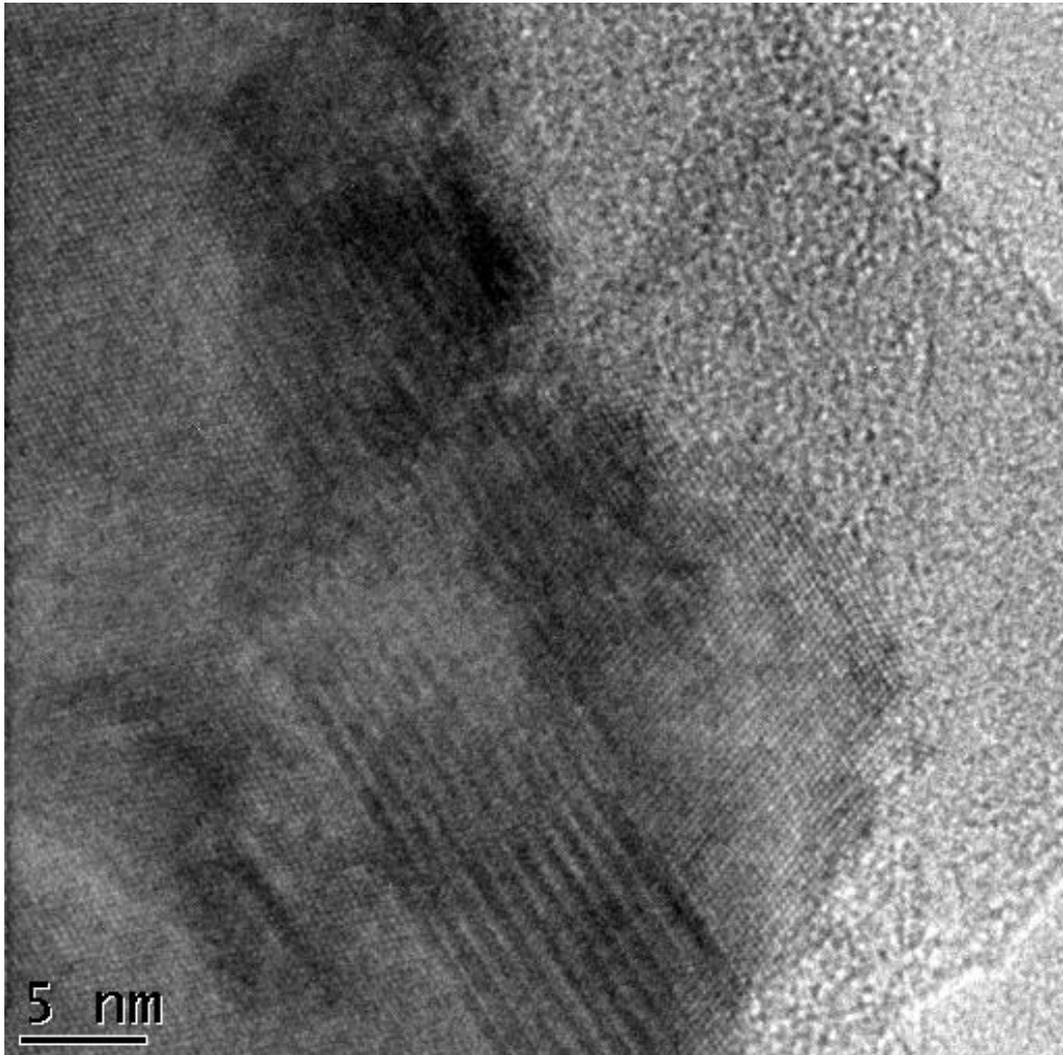


Figure 3.8 – Images STEM haute résolution d'excroissances à la surface d'un nanofil crû à une pression partielle de silane de 6,7 Torr. **(a)** détail d'une excroissance et **(b)** détail d'une seconde excroissance.

[NW2010-11-B2, $T=600^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=6.7$ Torr, $t=10$ min]

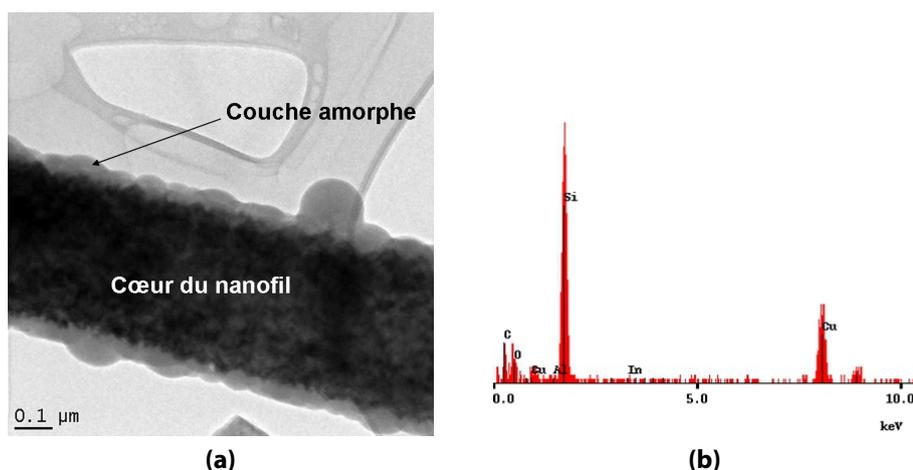


Figure 3.9 – (a) Image STEM d'un nanofil crû à une pression partielle de silane de 6,7 Torr avec une couche amorphe visible en surface et **(b)** analyse EDX de cette couche amorphe révélant la présence de silicium en majorité. Le cuivre détecté provient de la grille TEM en cuivre. [NW2010-11-B2, $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=6.7\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$]

est visible, notamment vers $475\text{-}480\text{ cm}^{-1}$. Ce pic est caractéristique du silicium amorphe [99].

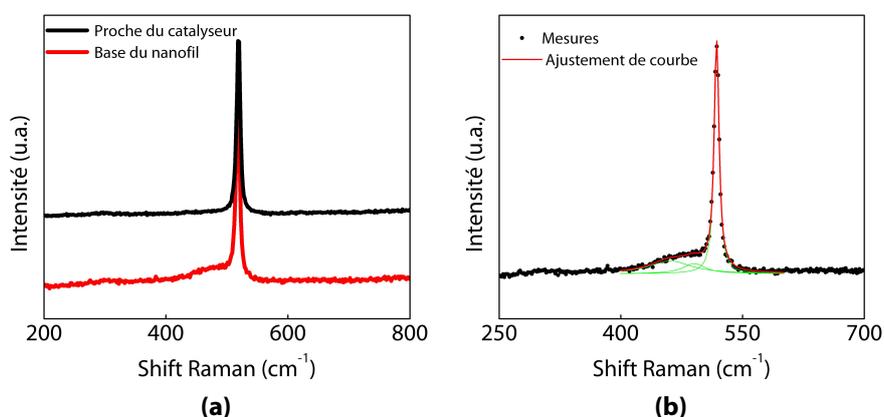


Figure 3.10 – (a) Spectres Raman d'un nanofil de silicium produit à une pression partielle de silane de 6,7 Torr en deux endroits du nanofil : près du catalyseur et près de la base. **(b)** Ajustement de courbe réalisé sur le spectre acquis près de la base du fil afin de voir la contribution du silicium amorphe qui induit des pics à $460\text{ et }490\text{ cm}^{-1}$. [NW2010-11-B2, $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=6.7\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$]

Une coupe d'un nanofil a été réalisée afin d'observer plus en détail cette couche amorphe et les défauts cristallins de surface. On peut voir sur l'image 3.11 page ci-contre la coupe d'un nanofil produit à une pression partielle de silane de 6,7 Torr. La couche amorphe est bien visible autour du nanofil cristallin. Le cœur cristallin est hexagonal et sa surface n'est pas régulière. La méthode de préparation (par sonde ionique focalisée, *FIB* en anglais) est peut être à l'origine de ces nombreux défauts cristallins.

En résumé, les nanofils de silicium produits à une pression partielle de silane de 6,7 Torr

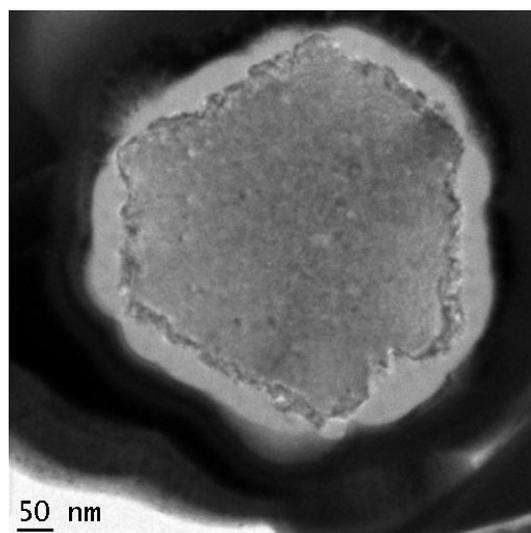


Figure 3.11 – Coupe radiale d'un nanofil produit à une pression partielle de silane de 6,7 Torr. La gangue amorphe est clairement visible ; le cœur cristallin contient des défauts à la surface qui apparaît creusée. [NW2010-11-B2, $T=600^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=6.7\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$]

présentent à leur surface de nombreux défauts cristallins (en particulier des excroissances) ainsi qu'une couche de silicium amorphe. Les défauts cristallins de surface ne sont pas souhaitables pour la réalisation d'une jonction radiale. Les implications de la couche de silicium amorphe sont nombreuses :

- La morphologie du fil va être modifiée par ce dépôt conforme. En conséquence le nanofil aura une forme plus ou moins conique.
- Le silicium amorphe déposé est de faible qualité électronique. Il agira comme une barrière de potentiel pendant le transport des charges photogénérées. Il peut aussi induire de nombreux centres de recombinaison à l'interface au niveau de la jonction radiale, ce qui pourrait réduire considérablement les performances photovoltaïques (voir sous-section 1.2.2 page 26).
- Son dopage n'étant pas contrôlé, la jonction radiale sera modifiée par cette couche parasite.

Cette couche de silicium amorphe recouvrant le fil n'est donc pas souhaitable pour la réalisation d'une jonction radiale. Afin de l'éliminer, il peut être possible de la graver sélectivement par rapport au cœur cristallin après la croissance (par des solutions chimiques ou des attaques physiques de type plasma). Une meilleure solution serait d'éviter sa formation en jouant sur les conditions de croissance des nanofils.

Croissance à plus basse pression de silane Sur l'image 3.12 page suivante, on peut voir des clichés TEM en champ sombre de nanofils dont la croissance a été effectuée à des pressions partielles de silane différentes. En mode d'observation en champ sombre, on sélectionne une direction de diffraction particulière et seuls les électrons diffractés dans cette direction contribuent au contraste. Ainsi, les parties claires correspondent à des cristaux de même orientation cristalline.

À une pression partielle de silane de 6,7 Torr, le fil a un contraste tacheté ; ce qui signifie

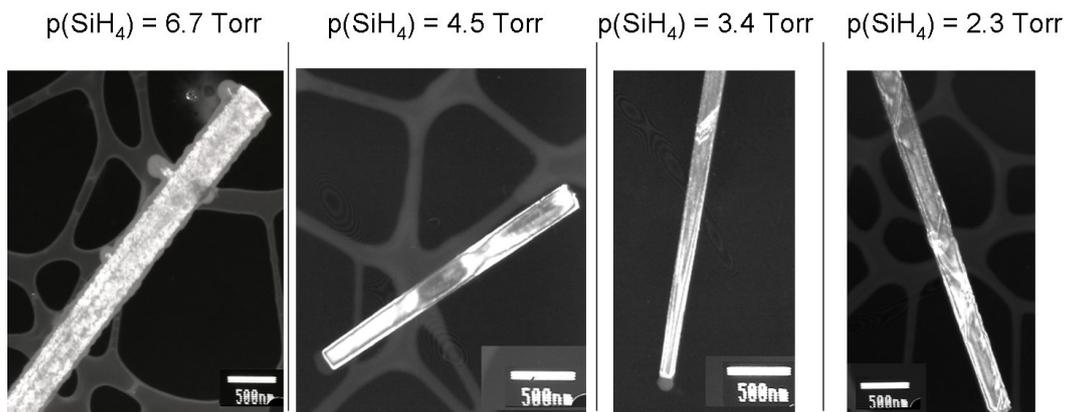


Figure 3.12 – Imagerie TEM en champ sombre de nanofils de silicium produits à des pressions partielles de silane différentes. (a) NW2010-11-B2, $T=600^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=6.7\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$ - (b) CA-10-151, $T=600^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=4.5\text{ Torr}$, $t=2.5\text{ min}$ - (c) CA-10-171, $T=600^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=3.4\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$ - (d) CA-10-158, $T=600^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=2.3\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$

qu'une grande quantité de défauts cristallins de surface est présente (voir paragraphe précédent). À l'inverse, les nanofils produits à partir de pression partielle de silane plus faible ont un contraste beaucoup plus régulier. Les nanofils n'apparaissent pas complètement blanc car à l'échelle d'observation, la courbure des fils est suffisante pour que les conditions de diffractions soient modifiées d'un bout à l'autre de l'échantillon. Néanmoins, la différence est marquée entre les nanofils produits à pression partielle de silane de 6,7 Torr et les autres. Ainsi, les nanofils produits à une pression partielle de silane inférieure à 6,7 Torr sont de bien meilleure qualité cristalline et ne contiennent pas une grande quantité de défauts cristallins de surface.

Origine des excroissances Lors de la croissance de nanofils par le procédé VLS, la nucléation se produit à l'interface triple (la ligne de contact entre le catalyseur, le nanofil et la vapeur de gaz réactifs) puis ce *nucleus* croît le long de l'interface solide-liquide, ajoutant ainsi un plan atomique au nanofil. Cette croissance a été observée *in-situ* grâce à un TEM environnemental (c'est à dire avec la possibilité de chauffer le substrat et d'introduire un gaz contenant du silicium, généralement du disilane Si_2H_6) avec le catalyseur palladium [63]. Cependant, lorsque la pression partielle de gaz réactif devient importante, la croissance devient limitée par des facteurs cinétiques et non plus thermodynamique : la vitesse de croissance du *nucleus* devient inférieure au taux de nucléation à l'interface triple. C'est le phénomène de *forçage cinétique* introduit par Madras *et al.* [97]. Il a par exemple été observé aussi en TEM environnemental qu'à pression partielle de gaz réactif plus élevée, plusieurs croissances de *nucleus* peuvent survenir en même temps dans le cas de nanofils catalysés au cuivre [100]. Ainsi plusieurs *nuclei* peuvent apparaître en même temps à différents endroits de l'interface triple. Si deux *nuclei* sont présents et que l'un d'eux se propage le long de l'interface liquide-solide, alors le second *nucleus* peut éventuellement devenir une excroissance à la surface du nanofil. Un autre mécanisme possible de la formation de ces excroissances pourrait provenir de la catalyse du dépôt 2D sur la surface du nanofil par des atomes d'aluminium. Nous verrons en effet dans le paragraphe suivant la présence d'aluminium en surface de la partie cristalline des nanofils.

3.1.4 Contamination des nanofils par le catalyseur aluminium

SIMS

Il est nécessaire de connaître la concentration en aluminium dans le nanofil. En effet, cet aluminium peut conduire à un dopage de type p dans le fil. Pour cela, nous avons réalisé une analyse SIMS⁴ sur une assemblée de nanofils dont la croissance a été effectuée à une pression partielle de silane de 6,7 Torr. Les nanofils ont une hauteur de 22 μm et l'angle d'incidence du faisceau d'ions est de 45° afin de maximiser le signal provenant des nanofils. Le catalyseur a été gravé chimiquement avant l'analyse SIMS, par une solution commerciale d'attaque de l'aluminium⁵. Le substrat de croissance a été choisi fortement dopé au bore, afin de connaître le moment où le substrat commence à être abrasé⁶. En effet, les atomes de bore qui sont détectés correspondent à ceux présents dans le substrat car pendant la croissance des nanofils, de l'hydrogène et du silane seulement sont injectés dans la chambre. Une image SEM des nanofils après croissance est présentée sur la figure 3.13.

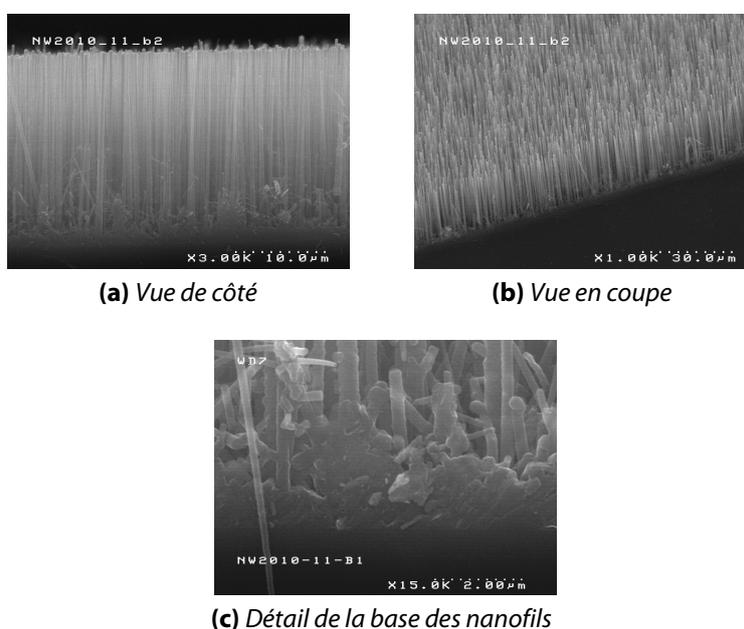


Figure 3.13 – Assemblée de nanofils de silicium, la pression partielle de silane pendant la croissance est de 6,7 Torr. [NW2010-11-B2, $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=6,7\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$ - NW2010-11-B1, $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=6,7\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$]

Sur le profil SIMS sur la figure 3.14 page suivante, on peut voir le signal correspondant à l'aluminium évoluer suivant la profondeur sondée. Après environ 5000 secondes d'abrasion, le signal du bore augmente fortement pour atteindre la valeur nominale du substrat ($1-2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$). Le signal d'aluminium se stabilise en début d'abrasion à une valeur de $2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, avant de remonter au niveau du substrat. Il y a donc de l'aluminium en

4. Secondary Ion Mass Spectrometry ou spectrométrie de masse à analyse des ions secondaire.

5. Alu Etch, composé de H_3PO_4 , de HNO_3 et d'acide acétique dilué dans de l'eau.

6. Nous n'attendons pas d'effet de la concentration en bore du substrat sur la croissance. À la température de croissance ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$, la diffusivité du bore est faible ($<1 \times 10^{16}\text{ cm s}^{-1}$) et du fait de la concentration homogène en bore du silicium, aucune force de diffusion n'est attendue.

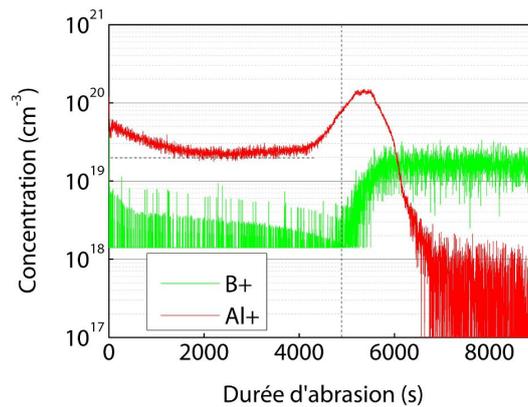


Figure 3.14 – Analyse SIMS d'une assemblée de nanofils de silicium. Le substrat est fortement dopé au bore et la pression partielle de silane pendant la croissance est de 6,7 Torr. La concentration en aluminium dans les nanofils est de l'ordre de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Une concentration d'aluminium plus importante apparaît au niveau du substrat, ce qui indique qu'une partie de l'aluminium n'a pas catalysé la croissance de nanofils. Le seuil de détection du bore se situe vers $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ainsi la concentration de bore avant 5000 s d'abrasion correspond au bruit de mesure.

grande quantité au pied des nanofils. Comme on peut le voir sur l'image SEM de la figure 3.13c page précédente, une couche d'une épaisseur d'environ $1 \mu\text{m}$ est présente à la base des nanofils. Cette couche correspond au dépôt de silicium amorphe non catalysé. Une partie de l'aluminium ne catalyse donc pas la croissance de nanofils et se retrouve incluse dans cette couche de silicium amorphe au pied des nanofils. Le taux d'aluminium détecté dans les nanofils ($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) est élevé puisqu'il dépasse la solubilité de l'aluminium dans le silicium à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, estimé d'après Trumbore à $6-7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [75]. Plusieurs remarques peuvent être faites :

- Le taux d'aluminium détecté dans les nanofils ($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) est un taux global : tous les atomes d'aluminium sont comptabilisés. En plus de l'aluminium inséré sous forme atomique en position de substitution dans la maille cristalline du silicium qui agit comme dopant, les agglomérats d'aluminium ainsi que la contamination de surface des nanofils sont comptabilisés. Ainsi, la concentration détectée est une borne supérieure du dopage effectif du nanofil ⁷.
- Les mécanismes de solubilité dans le silicium ont été étudiés sur des plaques de silicium massif cristallin. Le nanofil de silicium, du fait de son rapport d'aspect élevé permet d'accommoder plus de contraintes que dans le cas d'un cristal massif. Ainsi, on peut estimer qu'une quantité d'aluminium plus importante (que dans le cas du silicium massif) peut être dissoute dans le réseau dans le cas des nanofils. Il a été montré de façon expérimentale et par modélisation que les nanofils peuvent accommoder de 5 à 10 fois plus de contraintes que dans le cas de couches minces [101].
- La solubilité limite est un paramètre établi à l'équilibre thermodynamique. Or le régime dans lequel la croissance de nanofils de silicium se déroule n'est pas connu. Suivant les réacteurs de croissance, certains auteurs rapportent un régime thermodynamique [77, 82] alors que d'autres rapportent un régime cinétique [97]. C'est peut être la raison pour laquelle certaines études mentionnent des taux de solubilité d'atomes d'or [102]

7. Le dopage effectif correspond à la densité de porteurs libres disponibles dans le nanofil.

et d'aluminium [82] supérieurs à la solubilité limite dans le silicium à l'équilibre thermodynamique.

En résumé, la mesure SIMS indique que les nanofils contiennent de l'aluminium en grande quantité. Elle ne permet cependant pas de connaître l'emplacement et la distribution des ces atomes d'aluminium entre les différents sites possibles : sites substitutionnels dans la maille cristalline, contamination de surface, agrégats d'aluminium dans ou à la surface des nanofils. Des mesures complémentaires sont donc nécessaires et sont décrites dans la suite.

Auger

La spectroscopie Auger permet de mesurer la concentration d'atomes d'aluminium en surface des nanofils. Le principe de la spectroscopie Auger est de scanner la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons, et de détecter les électrons Auger émis par le matériau. L'énergie de ces électrons Auger est relativement faible (entre 50 eV et 3 keV), les mesures s'effectuent donc sous ultra vide. Le libre parcours moyen des électrons Auger de l'aluminium dans le silicium est d'environ 3 nm (estimé avec le logiciel QUASES-IMFP-TPP2M⁸). La profondeur sondée en spectroscopie Auger sera donc d'environ 9 nm⁹.

Un profil de concentration a été réalisé sur un nanofil produit à une pression partielle de silane de 3,4 Torr. À cette pression partielle de silane, les nanofils ne contiennent pas de couche de silicium amorphe en surface. Le profil de concentration des éléments O, Al et Si est illustré sur la figure 3.15.

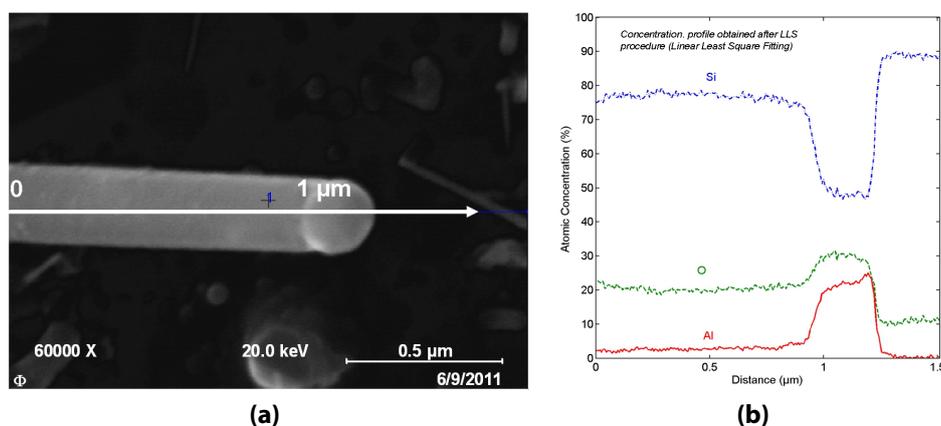


Figure 3.15 – (a) Image SEM d'un nanofil produit à une pression partielle de silane de 3,4 Torr. La ligne symbolise la direction du scan Auger. (b) Profil de concentration des différents éléments détectés en Auger. [CA-10-171, T=600°C, p(SiH₄)=3.4 Torr, t=10 min]

Sur la goutte de catalyseur, de l'oxygène et de l'aluminium sont détectés. La présence d'oxygène est très probablement liée à la formation d'oxyde d'aluminium en surface de la goutte après la croissance. L'oxygène est présent en partie à cause des atomes d'oxygène résiduels dans la chambre de mesure. En surface du nanofil, des atomes d'aluminium sont aussi détectés. La concentration en aluminium à la surface est estimée à environ 3 % atomique.

8. Tanuma, S. ; Powell, C. J. ; Penn, D. R. *Surf. Interface Anal.* 1994, 21, 165-176.

9. À une distance de 3 fois le libre parcours moyen des électrons Auger, seulement 5 % des électrons atteindront le détecteur.

Dans un cristal de silicium, cela correspondrait à un dopage de l'ordre de $1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est bien supérieure à la solubilité limite de l'aluminium dans le silicium et est donc indicative d'une ségrégation de l'aluminium en surface du nanofil et/ou d'un régime cinétique de croissance. Cette ségrégation de l'aluminium en surface du nanofil a été observée récemment par le groupe d'Ulrich Gösele [81] qui avance l'hypothèse d'une stabilisation de la surface du nanofil (112) par la présence d'atomes d'aluminium. Leurs mesures de concentration de surface d'aluminium par EDX donnent aussi une valeur de 3 % atomique. Les nanofils produits par ce groupe proviennent cependant d'une croissance à température plus faible (450 °C) et dans des conditions de pression différentes.

HRTEM et EDX

Par rapport à la spectroscopie Auger où seule la surface du matériau est analysée, la spectroscopie EDX au TEM permet de sonder un volume de silicium plus important. Afin de quantifier la concentration d'aluminium dans le cœur du nanofil, une analyse EDX au TEM a donc été réalisée. Sur la figure 3.16 page suivante, on peut voir en (a) un nanofil de silicium dont la croissance s'est effectuée à une pression partielle de silane de 3,4 Torr. Le nanofil a un diamètre d'environ 200 nm et des macles sont visibles à la surface. L'interface entre le catalyseur et le nanofil est bien abrupte, comme on peut le voir en (b). En (c) la structure cristalline du nanofil est clairement visible. On peut distinguer des zones sans défauts, comme la zone notée A et des zones comprenant des fautes d'empilements constituant une alternance de macles à une échelle nanométrique. Ces zones de défauts sont notées B. Les spectres EDX relevés dans ces différentes zones sont reportés en (d). Une concentration d'aluminium plus importante est détectée dans les macles par rapport aux zones sans défauts. Les analyses EDX ont été répétées le long des macles afin d'exclure tout effet de surface. La concentration en aluminium a été évaluée de façon semi-quantitative grâce aux spectres EDX et les résultats sont reportés dans la table 3.2.

Zone analysée	Macle	Zone sans défaut
Concentration d'aluminium	~10 %	<1 %

Table 3.2 – Concentration en aluminium mesurées par EDX dans les macles et dans les zones sans défauts cristallins.

L'origine de cette concentration d'aluminium plus importante dans les macles est encore inconnue. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette observation.

1. La première hypothèse est une ségrégation de l'aluminium dans les défauts cristallins du silicium. Ces défauts sont formés pendant la croissance du nanofil ; de nombreuses macles ont en effet été observées pour des nanofils à croissance catalysée à l'or [102], au cuivre [93], à l'aluminium [77], à l'indium [103, 104], au gallium [105] et au PtSi [106]¹⁰. La croissance de nanofils de silicium a tendance à créer des défauts cristallins (particulièrement des macles). Ces défauts agiraient ensuite comme zone de piégeage pour les atomes d'aluminium. Une étude récente a en effet montré par simulation *ab-initio* que les fautes d'empilements dans un cristal de silicium constituent des sites plus stables pour l'aluminium, le phosphore et l'arsenic [107], favorisant ainsi leur ségrégation dans

10. La liste n'est pas exhaustive.

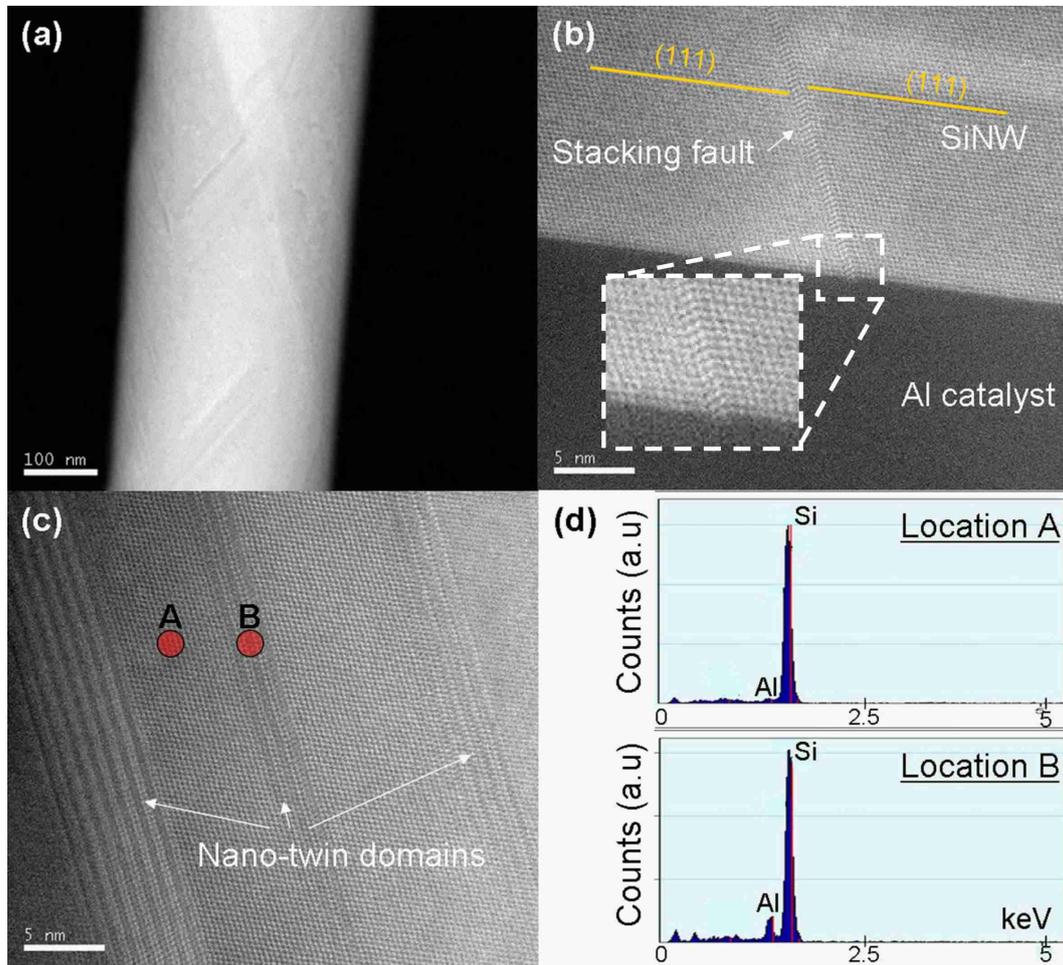


Figure 3.16 – (a) Image TEM en basse résolution montrant un nanofil de silicium avec plusieurs macles traversantes de part en part. (b) Image STEM en haute résolution de l'interface entre le catalyseur aluminium et le nanofil cristallin. Une faute d'empilement est visible dans le nanofil jusqu'à l'interface nanofil/catalyseur. (c) Image STEM en haute résolution d'un nanofil de silicium. Les points A et B symbolisent les régions où les acquisitions EDX ont été effectuées. Le point A est situé sur une partie sans défaut cristallin. Le point B se trouve dans une faute d'empilement. (d) Spectres EDX correspondant aux points A et B en (c). L'aluminium est détecté en concentration plus importante dans le défaut cristallin que dans la partie sans défaut.

ces macles au cours de la croissance. De plus, de récentes observations ont mise en évidence l'effet de ségrégation d'atomes d'or aux joints de grains dans des nanofils [108].

2. L'autre hypothèse serait de considérer que c'est l'aluminium qui induit les fautes d'empilements au cours de la croissance du nanofil. Le même phénomène a été observé pour le bore pendant la croissance de couches minces de silicium [109]. L'aluminium présent dans le fil abaisserait l'énergie de formation des fautes d'empilement et induirait donc une présence plus importante de ces fautes d'empilements, certaines pouvant donner lieu à des macles.

Il est possible qu'une combinaison de ces deux mécanismes se produise au cours de la croissance de nanofils de silicium catalysée par l'aluminium. Afin de discriminer l'effet prépondérant, une étude par simulation de l'influence de l'aluminium sur l'énergie de formation des fautes d'empilements dans le silicium serait nécessaire. Cependant, on ne sait pas si la croissance de nanofils se produit en régime thermodynamique ou cinétique.

Mesures électriques

Comme nous venons de voir dans les paragraphes précédents, des atomes d'aluminium, en quantité non négligeable, sont détectés dans les nanofils de silicium ainsi qu'à leur surface. En SIMS, une borne supérieure de dopage effectif de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a été mesurée. Parallèlement, des études en nano-sonde Auger et EDX en microscopie électronique à transmission ont montré une répartition non homogène de l'aluminium dans le nanofil. Le dopage effectif dans le nanofil sera réduit d'autant que les atomes d'aluminium ne sont pas en position de substitution dans la maille du silicium. De plus, cette densité de porteurs libres sera encore abaissée à cause des fautes d'empilements qui constituent des sites de piégeage électronique. Il est donc nécessaire de mesurer le dopage effectif du nanofil à l'aide de mesures électriques (afin notamment de l'optimiser pour les applications photovoltaïques)¹¹.

Fabrication du dispositif de mesure 4 pointes Afin de s'affranchir des problèmes de résistance de contact entre le métal d'électrode et la surface du nanofil, des mesures en mode 4 pointes sont nécessaires. Le substrat est une plaque de silicium sur laquelle est déposée une couche de 200 nm de nitrure de silicium. La fabrication du dispositif de mesure se déroule selon les étapes suivantes :

1. les nanofils sont d'abord décrochés du substrat de croissance par sonication dans de l'éthanol ou de l'isopropanol. Les nanofils se retrouvent ainsi dans la solution.
2. On dépose quelques gouttes de la solution contenant les nanofils sur le substrat préalablement nettoyé (nettoyage à l'acétone aux ultrasons et à l'alcool) à l'aide d'une micropipette. Lorsque l'alcool s'évapore, les nanofils adhèrent au substrat grâce aux forces de Van der Waals.
3. La résine photosensible est déposée à la tournette sur l'échantillon (résine MAN 2410, 500 tours.min⁻¹ 5 s puis 3000 tours.min⁻¹, 45 s). La résine est ensuite recuite sur plaque chauffante à 90 °C pendant 2,5 minutes.

11. Le dopage des nanofils peut être modifié par l'ajout de gaz dopant tel que le diborane qui induira un dopage de type *p* ou la phosphine qui induira un dopage de type *n* ou compensera le dopage de type *p*.

4. Un nanofil est repéré grâce au microscope qui équipe l'équipement de photolithographie. On place ce nanofil au centre du motif de mesure, de façon perpendiculaire aux électrodes de mesure. La résine est ensuite insolée pendant 5,2 secondes.
5. On développe la résine dans le développeur AZ 326 MIF pendant environ 45 secondes. Le développement complet de la résine est vérifié au microscope optique.
6. On dépose ensuite une couche de métal sur l'échantillon par évaporation. On peut éventuellement graver l'oxyde natif présent à la surface du nanofil dans une solution de HF avant le dépôt de métal. Les métaux d'électrodes peuvent être des bi-couches de nickel (50 nm) et d'aluminium (150 nm) ou de l'aluminium seul (150 à 200 nm).
7. On effectue ensuite le lift-off dans l'acétone à l'aide d'une micropipette pour agiter manuellement la solution et faciliter le lift-off.
8. Un recuit de contact peut être effectué. Par exemple dans le cas d'une bi-couche de nickel et d'aluminium, un recuit à 400 °C pendant 30 s permet d'obtenir un contact ohmique par formation d'un siliciure de nickel sous le contact métallique. Ce recuit doit être court pour éviter de former le siliciure de nickel dans tout le nanofil.

Résultats des mesures électriques Afin de déterminer le dopage actif, des mesures courant-tension en mode 4-pointes ont été réalisées sur des nanofils, dont la croissance a été réalisée à une pression partielle de silane de 3,4 Torr. Les électrodes ont été définies par photolithographie, dépôt de métal (aluminium ou nickel-aluminium) et lift-off selon le procédé expliqué dans le paragraphe précédent. Le courant est envoyé entre les deux électrodes extérieures et la tension est mesurée entre les deux électrodes intérieures (voir figure 3.17 page suivante) afin de s'affranchir des résistances de contact et des fils de mesure. La résistance de la partie centrale est mesurée. Pour remonter à la résistivité, on applique la formule suivante,

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad (3.1)$$

où ρ est la résistivité, l la longueur du segment mesurée, et S la section du nanofil traversée par le courant. On calcule S avec

$$S = \frac{\pi D^2}{4} \quad (3.2)$$

où D est le diamètre du nanofil. On remonte enfin au dopage des nanofils en utilisant la courbe dopage-résistivité du silicium massif¹². On fait donc l'hypothèse que la mobilité des porteurs dans le nanofil est la même que dans le silicium massif. Les résultats de mesure de mobilité réalisés sur des nanofils avec catalyseur aluminium confirment cette hypothèse pour des nanofils de diamètre supérieur à 25 nm [85]. Trois dispositifs électriques ont été réalisés. La valeur de dopage trouvée pour les nanofils issus de croissance à une pression partielle de silane de 3,4 Torr est de $(5 \pm 2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Le dopage effectif mesuré électriquement est inférieur de deux ordres de grandeur à la concentration d'atomes d'aluminium détectée en SIMS. Il apparaît donc que la majorité des atomes d'aluminium détectés dans les nanofils ou à la surface des nanofils ne contribue pas au dopage. Des résultats similaires ont été observés par l'équipe de Joan Redwing [110]. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces observations.

12. La courbe de résistivité en fonction du dopage dans le silicium monocristallin est tirée du IOFFE institute, lien <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/electric.html>.

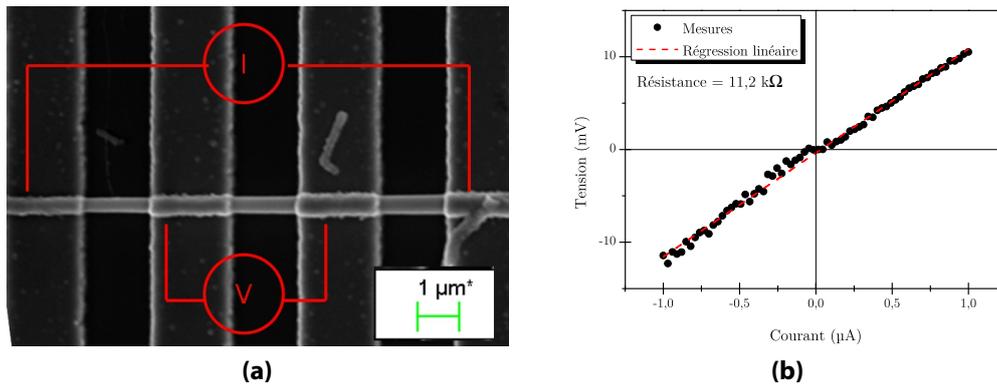


Figure 3.17 – Mesure électrique en mode 4 pointes d’un nanofil de silicium. **(a)** Image SEM d’un nanofil de silicium avec lignes de contact déposées par photolithographie. Le courant est envoyé entre les deux électrodes extérieures et la tension est mesurée aux bornes des deux électrodes internes afin de s’affranchir des résistances de contact. **(b)** Courbe de courant-tension mesuré et régression linéaire associée. La résistance obtenue vaut 11,2 k Ω .

- Il est possible que la température de croissance (600 °C) ne soit pas suffisante pour activer tous les dopants, c’est à dire pour les positionner sur les sites substitutionnels dans la maille cristalline du silicium. Cependant, les résultats de l’équipe de Joan Redwing [82] et de l’Université de Michigan [85] font état d’un fort dopage actif, caractérisé électriquement, pour des croissances à des températures inférieures aux nôtres (550 °C et 520 °C) sans activation post-croissance des dopants. Nous excluons donc cette hypothèse. Cependant, de très récents résultats de l’équipe de Joan Redwing indiquent que la concentration totale d’atomes d’aluminium dans les nanofils est supérieure d’un ordre de grandeur par rapport à la concentration d’atomes déduite de mesures électriques [110]. Ils ont observé une grande quantité d’aluminium piégée dans les nanofils sous forme d’agrégats. L’interprétation des mesures électriques peut aussi être une plus faible mobilité des trous dans les nanofils de silicium par rapport à celle des trous dans le silicium massif. Ainsi la résistivité apparente des nanofils est supérieure à sa résistivité réelle et donc le dopage estimé est inférieur au dopage réel.
- Aux faibles dimensions, les effets de surface peuvent devenir plus importants. Une déplétion en surface par les états d’interfaces est une autre cause possible d’une apparente réduction du dopage. Des mesures réalisées sur des nanofils ont permis de mettre en évidence des densités d’états d’interface allant de 1×10^{11} à $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ [111]. Dans le cas des nanofils de type *p*, ces états d’interfaces piègent les porteurs disponibles (les trous) et se chargent donc positivement. Cela crée une zone de déplétion à la surface du nanofil. Cette zone de déplétion ne participe pas au transport du courant et donc le rayon effectif du nanofil s’en trouve réduit. Une illustration de ce phénomène est décrite sur la figure 3.18 page ci-contre. Une formule analytique du rayon électrique en fonction de la densité d’états à l’interface (D_{it}), du dopage du nanofil et du rayon physique du nanofil a été dérivée par Schmidt *et al.* [67]. Pour des nanofils de type *p*, la

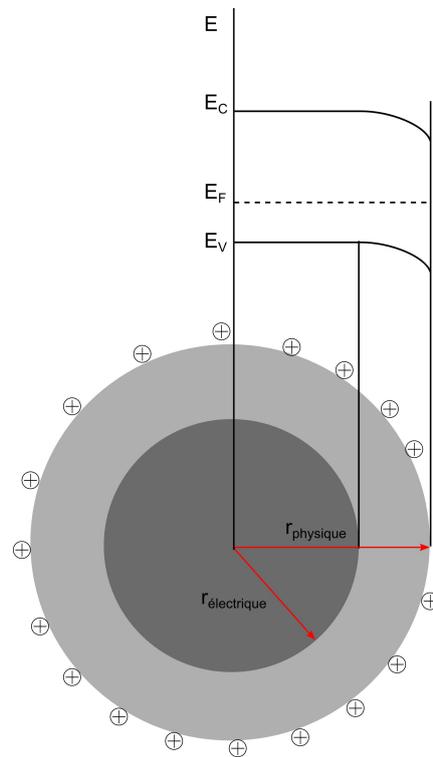


Figure 3.18 – D'après [111]. Schéma d'un nanofil avec des états d'interfaces chargés positivement. Une zone de déplétion est créée ce qui réduit la surface de conduction des charges.

formule de calcul du rayon électrique est décrite à l'équation (3.3).

$$r_{elec} = r_{phys} \sqrt{1 + \frac{2D_{it}\psi_0}{r_{phys}N_A + 2\chi D_{it}}} \quad \text{avec} \quad \chi = \frac{q^2 N_A r_{phys}^2}{4\epsilon_{Si}\epsilon_0} \quad (3.3)$$

Nous avons simulé le rayon électrique du nanofil en fonction de la densité des états d'interface D_{it} et du dopage N_A , pour un nanofil de rayon physique 150 nm (les nanofils mesurés électriquement ont un rayon compris entre 155 et 175 nm) grâce à l'équation (3.3). Le rayon électrique est tracé en fonction de la densité des états d'interface et du dopage (voir figure 3.19).

Dans l'hypothèse où le nanofil possède une densité de porteurs libre de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, qui correspond à la concentration d'atomes d'aluminium mesurés en SIMS, la figure 3.19a nous montre que le rayon électrique reste proche du rayon physique. Les états d'interfaces commencent à avoir une influence notable sur le rayon électrique du fil pour des dopages de l'ordre de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Il est donc possible que les états d'interface réduisent le rayon électrique du nanofil mesuré. En conséquence, la valeur de dopage que nous mesurons est peut être sous-estimée. Des mesures complémentaires peuvent être réalisées pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

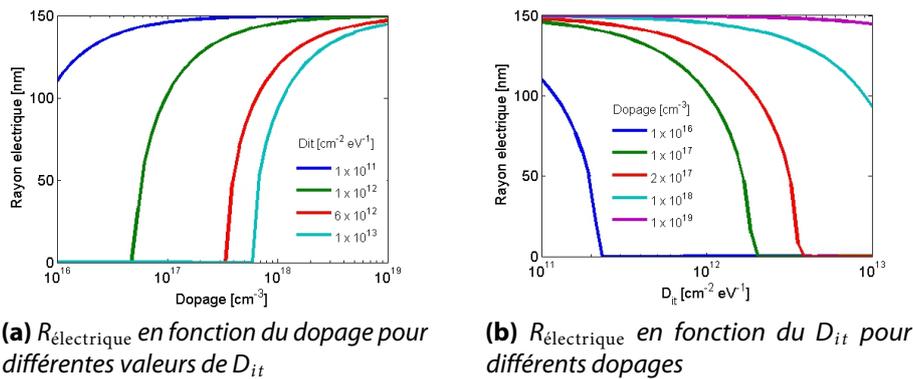


Figure 3.19 – Résultats de simulation du rayon électrique en fonction du dopage et de la densité des états d'interface pour une nanofil de rayon 150 nm.

- Il est possible que la distribution des atomes d'aluminium ne soit pas homogène dans le fil. Il a été montré que la distribution d'atomes dopants dans les nanofils de silicium et germanium augmentait vers la surface des nanofils [112, 113]. Les résultats de mesures nano-Auger (voir sous-section 3.1.4 page 67) ont aussi confirmé une concentration d'atomes d'aluminium plus importante en surface. Ces atomes ne contribuent pas au dopage du nanofil car ils ne sont pas en sites substitutionnels. Enfin, une grande quantité d'atomes d'aluminium se trouve aussi piégée dans les macles d'après nos observations TEM précédentes. Une partie des atomes d'aluminium incorporés dans le nanofil ne contribue donc pas au dopage.
- On peut enfin mentionner les travaux préliminaires de l'équipe de Joan Redwing, qui semblent indiquer que la température de croissance influe sur le taux de dopage par l'aluminium dans le fil. En effet, d'après leurs récentes observations ¹³, des différences de

13. Communications privées.

résistivité d'un ordre de grandeur ont été observées pour des variations de température de croissance de 10 °C, les résistivités les plus faibles étant atteintes pour des croissances à plus basses températures (550 °C). Ces résultats vont dans le sens de nos observations : nos croissances s'effectuent à des températures 50 °C supérieures aux leurs et on mesure un dopage inférieur de deux ordres de grandeur. Cependant, un écart de mesure de température de l'ordre de 50 °C est possible entre nos machines de croissance et les leurs. Une probable cause de ce phénomène serait la différence de solubilité de l'aluminium à des températures différentes.

3.1.5 Gravure du catalyseur aluminium

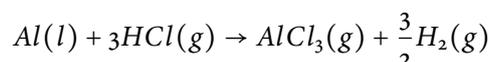
Après la croissance de nanofils, le catalyseur doit être éliminé pour éviter tout risque de court-circuit pendant le fonctionnement de la cellule solaire, ce qui diminuerait fortement les performances. L'aluminium est un matériau relativement facile à graver en voie chimique. Plusieurs solutions d'attaque sont commercialisées. Nous traiterons ici de la gravure de l'aluminium dans le bâti de croissance, à l'aide d'un gaz, *HCl*. Nous vérifierons ensuite que cette gravure est efficace et ne laisse pas d'agglomérats d'aluminium sur la surface des nanofils.

L'objectif est de graver le catalyseur aluminium juste après la croissance des nanofils, en conservant les mêmes conditions dans la chambre de croissance (température 600 °C, pression totale 300 Torr), mais en substituant le gaz silane par de l'acide chlorhydrique gazeux. À cette température supérieure à l'eutectique Al/Si, nous considérons que le catalyseur aluminium est à l'état liquide. Nous avons utilisé le logiciel FactSage [114] pour les simulations thermodynamiques.

Simulation thermodynamique

Les simulations thermodynamiques prédisent des régimes à l'équilibre ; or le système CVD n'est pas à l'équilibre puisque les réactifs sont renouvelés et les produits gazeux sont évacués en permanence. La simulation des réactions chimiques est donc une approximation de ce qui se passe réellement dans le réacteur de croissance à un instant *t*. Cela nous permet d'estimer si les réactions de gravure de l'aluminium sont possibles.

La première partie de la simulation consiste à trouver quelles sont les espèces présentes dans nos conditions de gravure, c'est à dire avec de l'aluminium liquide, de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'hydrogène en excès. À 600 °C sous 300 Torr (400 mbar) de pression, l'aluminium qui se retrouve en phase gazeuse est réparti entre deux composés gazeux : $AlCl_3$ (majoritaire) et Al_2Cl_6 (largement minoritaire). Ainsi, la réaction que nous simulons est la gravure de l'aluminium pour former $AlCl_3$ selon l'équilibre suivant :



L'énergie libre de réaction à 600 °C calculée (ΔG) est de l'ordre de -200 kJ/mol(Al). Cette réaction est donc très largement favorable d'un point de vue thermodynamique.

Réalisation expérimentale

Caractérisation SEM et EDX Lors de la réalisation expérimentale, nous avons testé deux durées de gravure différentes (5 et 10 minutes) et aucune différence n'a été observée. On

peut voir sur la figure 3.20 le résultat d'un traitement par HCl pendant 10 minutes à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur un nanofil. À gauche on peut voir un nanofil de silicium après croissance. Le profil de composition chimique a été établi par EDX selon la longueur. L'aluminium est détecté au niveau du sommet du fil (« goutte » de catalyseur). Après gravure, on peut voir que la « goutte » d'aluminium n'est plus présente, ce qui est confirmé par le profil de composition chimique qui indique une concentration en aluminium constante tout le long du nanofil. Le signal qui correspond à l'aluminium permet d'établir une concentration en aluminium dans le nanofil de plus de 0,5 % atomique. Ce résultat corrobore les analyses EDX réalisées en TEM qui donnait une concentration en aluminium de l'ordre de 1 % atomique (voir figure 3.16 page 69).

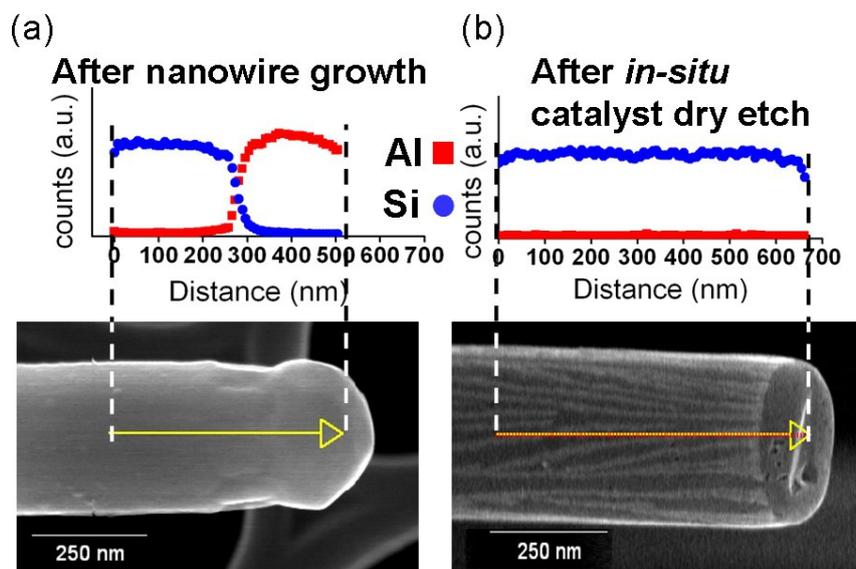


Figure 3.20 – (a) Image SEM d'un nanofil de silicium après croissance, le profil chimique est obtenu par analyse EDX le long de la ligne représentée en blanc. L'aluminium est bien visible sur le profil de composition. (b) Échantillon ayant subi une croissance de nanofils de silicium suivie immédiatement par la gravure sèche du catalyseur par l'acide chlorhydrique gazeux. Sur l'image SEM, la « goutte » de catalyseur n'est plus visible. Le profil de composition chimique atteste de l'absence d'aluminium au bout du nanofil. Le contraste visible près du bout du nanofil n'est pas dû à un contraste chimique mais semble être dû à un facettage particulier. [(b) CA-10-176, $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{SiH}_4)=6.7\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$ puis gravure $p(\text{HCl})=5\text{ Torr}$, $t=10\text{ min}$]

Expérience de contrôle Bien que l'aluminium ne soit plus détecté en SEM, il est possible que des agglomérats soient présents en surface des nanofils de silicium. Ces agrégats peuvent agir comme centres de recombinaison puisqu'ils sont placés à la jonction radiale. En quantité importante, ces agglomérats d'aluminium peuvent provoquer des court-circuits qui dégraderont fortement les performances de la cellule photovoltaïque. Il est donc nécessaire de s'assurer qu'il ne reste pas d'agglomérats d'aluminium en surface. En effet, nous avons travaillé en parallèle dans l'équipe du LITEN sur le catalyseur or. Bien qu'en observation SEM la gravure humide de l'or par une solution d'attaque d'iode semblait efficace, une expérience simple nous a permis de constater que des agglomérats d'or étaient toujours présents à la surface des nanofils après gravure chimique. Ces agglomérats ne sont pas efficacement gravés par la solution d'attaque de l'or car ils sont probablement recouverts par du silicium et de l'oxyde

de silicium. Il a été observé que la surface de la goutte d'or est recouverte d'une fine couche de silicium qui protège l'or de la solution d'attaque [115, 116].

Afin de mettre en évidence les agglomérats d'or encore présents après la gravure chimique, nous avons réalisé l'expérience suivante :

1. Croissance de nanofils de silicium catalysée par l'or.
2. Gravure du catalyseur par voie humide.
3. Dépôt d'une couche conforme de silicium dans des conditions similaires à celles utilisées pendant la croissance des nanofils.

Le résultat de cette expérience est présenté sur l'image SEM de la figure 3.21. On peut voir qu'après l'étape 3, des nanofils « branchés » ont crû sur les nanofils obtenus pendant la première croissance. La croissance de ces nanofils branchés a été catalysée par des agrégats d'or restés en surface des nanofils malgré l'étape de gravure chimique de l'or.

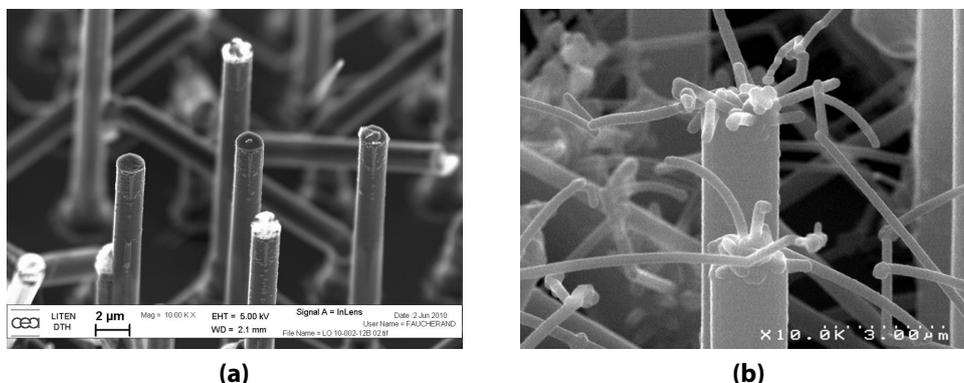


Figure 3.21 – Expérience de contrôle de la gravure du catalyseur Or. **(a)** Nanofils de silicium avec croissance catalysée par l'or, après gravure chimique de l'or. **(b)** Les mêmes nanofils après dépôt d'une couche de silicium dans des conditions similaires à celles utilisées pendant la croissance. On peut voir des nanofils qui partent du sommet des nanofils produits pendant la première étape.

Ainsi, nous avons procédé à une expérience de contrôle similaire afin de valider la gravure complète de l'aluminium métallique et des éventuels agglomérats de surface. Pour cela nous avons réalisé une expérience en trois étapes dans le bâti CVD :

1. Croissance de nanofils de silicium catalysée par l'aluminium (pression partielle de silane 6,7 Torr, 600 °C, 300 Torr de pression totale).
2. Gravure de l'aluminium par un traitement *HCl* pendant 10 minutes (pression partielle de *HCl* 5 Torr, 600 °C, 300 Torr de pression totale).
3. Dépôt d'une couche de silicium avec les mêmes paramètres que l'étape 1 (pression partielle de silane 6,7 Torr, 600 °C, 300 Torr de pression totale).

Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure 3.22 page suivante. On peut voir que l'étape de croissance de nanofils produit une distribution de diamètre centrée sur 250 nm. Après l'étape de gravure du catalyseur et l'étape de dépôt d'une couche de silicium (avec la recette identique à celle utilisée pendant la croissance de nanofils), la hauteur de l'assemblée de nanofils reste inchangée. Seule la distribution de diamètre a été modifiée, le diamètre moyen passant de 250 à 400 nm. Cette différence de diamètre correspond au dépôt

non catalysé de silicium amorphe. La vitesse de ce dépôt a été mesurée sur un échantillon plan de référence dans les mêmes conditions. Le taux de croissance de cette couche de silicium amorphe est de $15 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Un dépôt de 5 minutes correspond donc à une épaisseur plane déposée de 75 nm. Sous ces conditions de dépôt, et en supposant que la vitesse de dépôt sur les flancs des nanofils est la même que sur un substrat plan, le rayon des nanofils doit augmenter de 75 nm au cours de la dernière étape ce qui correspond bien à une augmentation du diamètre moyen mesuré de 150 nm.

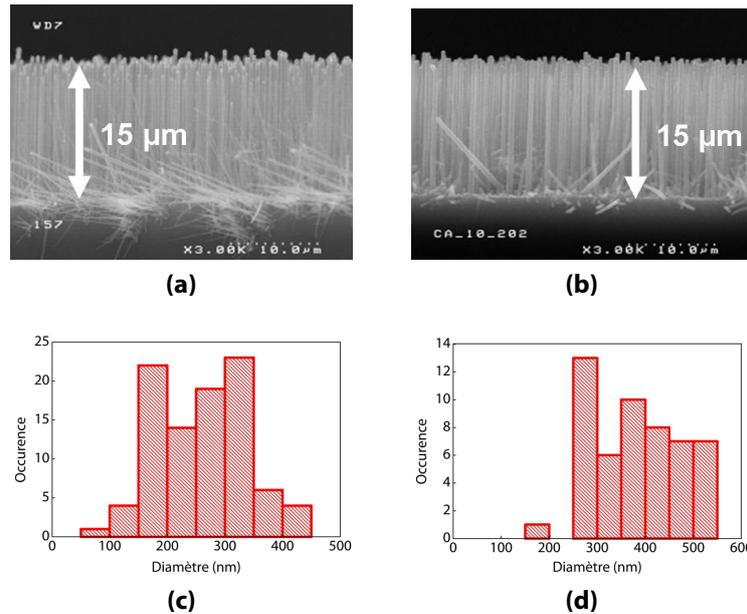


Figure 3.22 – Expérience de contrôle de gravure de l’aluminium par voie sèche dans le bâti de croissance. **(a)** Images SEM avant gravure du catalyseur ; **(b)** Image SEM après gravure du catalyseur et dépôt de silicium ; **(c)** distribution des diamètres avant gravure ; **(d)** distribution des diamètres après gravure et dépôt. [CA-10-157 T=600 °C, $p(\text{SiH}_4)$ =6.7 Torr, t =5 min et CA-10-202, T=600 °C, $p(\text{SiH}_4)$ =6.7 Torr, t =5 min puis gravure par HCl pendant 10 min.]

L’absence de croissance de nanofils branchés et de l’augmentation de longueur des nanofils après cette expérience de contrôle permet de confirmer l’absence d’agglomérats d’aluminium. La gravure de l’aluminium en phase gazeuse par l’acide chlorhydrique gazeux est donc efficace et complète.

Caractérisation de la surface en TEM Il est important de vérifier que le traitement *HCl* subi par les nanofils pour la gravure de l’aluminium ne détériore pas leur surface. En effet, le gaz *HCl* peut graver le silicium sous certaines conditions de température et de pression [117]. Nous avons donc réalisé des analyses TEM en haute résolution pour vérifier la présence de défauts structuraux inhérents au traitement *HCl*. L’expérience de gravure du catalyseur a été réalisée sur les nanofils dont la croissance a été effectuée sous une pression partielle de silane de 6,7 Torr. Dans ces conditions de croissance, nous avons vu précédemment que les nanofils produits contenaient beaucoup de défauts cristallins en surface (voir figure 3.8 page 61). Cependant, la surface du fil proche du catalyseur contient moins de défauts, ainsi il est possible d’observer des zones dans lesquelles on n’observe pas de défaut cristallin. Nous

avons donc observé les nanofils après gravure du catalyseur et nous avons cherché s'il existait toujours des zones sans défaut cristallin de surface. Si le traitement *HCl* dégradait la surface des nanofils, alors on devrait observer une surface altérée sur toute la longueur du nanofil. Nous avons néanmoins pu observer des zones qui ne contenaient pas de défaut cristallin. Une comparaison entre les nanofils après croissance seule et après gravure du catalyseur est présentée sur la figure 3.23. On peut voir qu'après croissance, la surface du nanofil n'est pas endommagée.

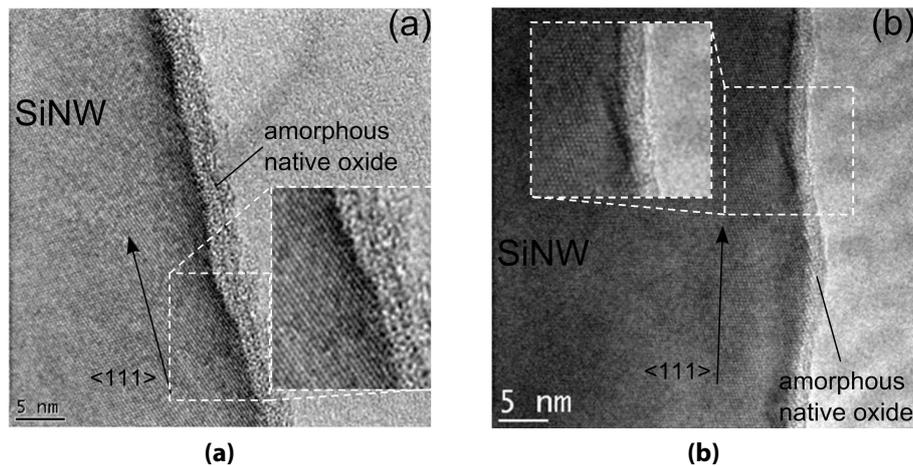


Figure 3.23 – Images TEM haute résolution de la surface d'un nanofil de silicium (a) après croissance et (b) après gravure du catalyseur aluminium pendant 10 minutes. La surface n'est pas altérée par le traitement *HCl*. [(a) NW2010-11-B2 $p(\text{SiH}_4)=6.7$ Torr, $T=600^\circ\text{C}$, $t=10$ min (b) NW2010-11-B1, $p(\text{SiH}_4)=6.7$ Torr, $T=600^\circ\text{C}$, $t=10$ min puis $p(\text{HCl})=5$ Torr, $T=600^\circ\text{C}$, $t=10$ min.]

Nous avons aussi comparé nos conditions de gravure du catalyseur aux travaux de la littérature utilisant l'acide chlorhydrique pour graver le silicium. Les travaux de De Stefanis *et al.* [117] en particulier utilisent des pressions partielles de *HCl* similaires à celles utilisées pendant la gravure du catalyseur. Leurs travaux étudient le taux de gravure du silicium orienté $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ en fonction de la température et de la pression partielle de *HCl*. En extrapolant leurs données, on estime un taux de gravure du silicium inférieur à $0,1 \text{ nm min}^{-1}$ dans nos conditions de température et de pression partielle de *HCl*. Ainsi, en 10 minutes de gravure, une épaisseur de 1 nm de silicium serait gravée ce qui est négligeable par rapport au diamètre de nos nanofils.

3.1.6 Propriétés optiques

Afin d'évaluer le potentiel du catalyseur aluminium pour les applications photovoltaïques, nous avons réalisé des mesures optiques des assemblées de nanofils obtenues par croissance catalysée à l'aluminium. Nous considérons le système constitué du substrat de silicium et de l'assemblée de nanofils. L'évaluation de l'absorption optique de ce système est réalisée au moyen de mesures de réflexion totale. En effet, le substrat de silicium est opaque pour les longueurs d'ondes inférieures à environ 1100 nm (voir figure 3.24 page suivante), on peut donc considérer que l'absorption est égale à :

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) \quad (3.4)$$

avec A l'absorption, R la réflexion et λ la longueur d'onde de la lumière incidente.

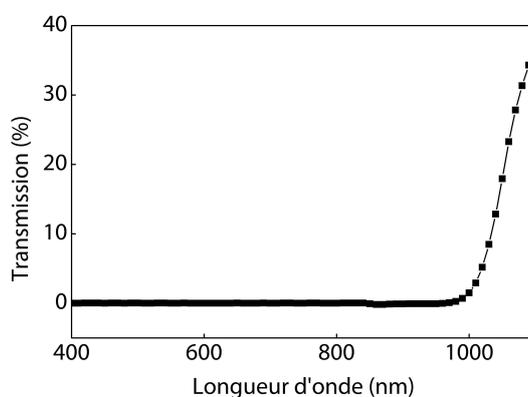


Figure 3.24 – Spectre de transmission totale du substrat de silicium utilisé pour la croissance des nanofils.

Les nanofils de silicium sont un milieu extrêmement diffusant pour la lumière, il faut donc utiliser un détecteur qui mesure les réflexions diffuses en plus des réflexions spéculaires. Nous utilisons pour cela une sphère intégratrice.

La mesure de réflexion du système substrat-nanofils a été réalisée sur deux assemblées de nanofils produites à une pression partielle de silane de 6,7 Torr avec une hauteur moyenne de 22 μm . L'espace moyen entre deux nanofils voisins est de 3 μm soit une densité de $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. La différence entre les deux échantillons est la présence du catalyseur aluminium sur l'un. Le catalyseur a été gravé par la méthode évoquée dans la section précédente pour le second échantillon. Les spectres de réflexion sont présentés sur la figure 3.25 page suivante. Par rapport à un substrat de silicium poli, la réflexion diminue fortement. La réflexion est inférieure à 5 % entre 300 et 700 nm et ne dépasse jamais 15 % entre 300 et 1100 nm. Ces mesures confirment les propriétés d'anti-réflexion des assemblées de nanofils. Dans les infrarouges, la réflexion des nanofils avec le catalyseur aluminium gravé est légèrement plus importante que ceux avec le catalyseur présent. Cette différence qui est contre-intuitive¹⁴ est probablement due à une différence de densité de nanofils et/ou de distribution de diamètres entre les deux zones analysées. La différence de réflexion est de plus peu importante (moins de 3 % absolu). Le traitement *HCl* de gravure de l'aluminium ne modifie donc pas ou très peu la réflectivité de l'assemblée de nanofils.

La réflectivité du système substrat-nanofil a permis d'évaluer une absorption optique supérieure à 95 % dans la gamme spectrale [300-700] nm pour une hauteur de nanofil de 22 μm et une densité moyenne de $1 \times 10^7 \text{ nanofils cm}^{-2}$. Ces valeurs sont importantes et confirment les études théoriques de la littérature qui décrivent le comportement anti-rélecteur des assemblées de nanofils. L'absorption pourra encore être augmentée avec une plus grande densité de nanofils.

Il faut cependant noter que l'absorption optique des nanofils dans le dispositif complet sera moins importante à cause des pertes optiques liées aux différentes couches nécessaires à la fabrication de la cellule (jonction radiale, matériaux de contacts électriques).

14. On s'attend à ce que l'aluminium situé au sommet des fils réfléchisse une partie de la lumière incidente de façon plus importante que le silicium ; et conduise donc à une réflexion plus importante.

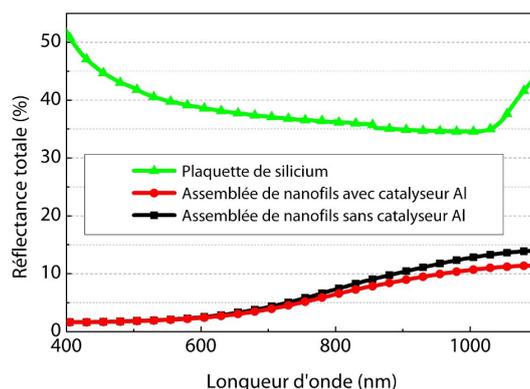


Figure 3.25 – Spectre de réflexion totale d'une assemblée de nanofils de silicium après croissance catalysée par l'aluminium et après gravure de l'aluminium.

3.1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, la croissance catalysée de nanofils et de réseaux de microfils de silicium par l'aluminium a été démontrée.

Les nanofils de silicium ont été obtenus en utilisant une couche mince d'aluminium de 10 nm déposée un substrat de silicium. Nous avons montré qu'il était nécessaire d'utiliser une température supérieure à 600 °C pour obtenir des nanofils monocristallins. En dessous de cette température, les nanofils obtenus ont une structure « vers de terre » probablement dû à un catalyseur à l'état solide pendant la croissance. Le taux de croissance des nanofils obtenus (de l'ordre du $\mu\text{m min}^{-1}$) est supérieur d'un ordre de grandeur à celui habituellement obtenu avec d'autres catalyseurs, notamment grâce à l'utilisation d'une pression totale plus élevée (300 Torr dans notre cas).

L'influence de la température et surtout de la pression partielle de silane nous ont permis de déterminer les meilleurs paramètres pour l'obtention d'assemblée de nanofils de bonne qualité cristalline. À pression partielle de silane élevée (6,7 Torr), les nanofils contiennent une forte densité de défauts cristallins de surface et sont recouverts d'une couche de silicium amorphe. En diminuant la pression partielle de silane, la densité de défauts cristallins de surface est très fortement réduite.

La contamination par l'aluminium du cœur et de la surface des nanofils a été quantifiée par différentes techniques. Des analyses par nanosonde Auger ont permis de détecter une grande quantité d'aluminium à la surface des nanofils (environ 3 % atomique). Dans le cœur du nanofil, une augmentation de la concentration en aluminium dans les défauts cristallins a été mise en évidence. La concentration en aluminium dans les macles est 10 fois plus importante que dans les zones sans défauts. Une concentration atomique d'aluminium inférieure à 1 % a été estimée dans le nanofil en dehors des macles. Cet effet peut être dû à un abaissement de l'énergie de formation de défauts cristallins induit par l'aluminium ou par un piégeage de l'aluminium dans ces défauts cristallins après leur formation. Des mesures SIMS ont mis en évidence un taux global d'aluminium dans les nanofils de l'ordre de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Des mesures électriques réalisées en mode 4 pointes nous ont permis d'estimer un dopage effectif dans les nanofils de l'ordre de $(5 \pm 2) 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les causes probables de ce faible dopage par rapport à la grande quantité d'atomes d'aluminium incorporée dans les nanofils sont multiples : défauts de surface, majorité des atomes d'aluminium piégés dans les macles

et/ou à la surface.

Les propriétés optiques des nanofils ont été mesurées et sont très prometteuses. Des valeurs de réflexion totale très basses (inférieure à 5 %) ont été obtenues pour des assemblées de nanofils d'une hauteur de 22 μm .

La gravure sèche du catalyseur après croissance a été démontrée. L'utilisation de l'acide chlorhydrique gazeux est efficace pour graver l'aluminium juste après la croissance. Ce procédé peut apporter un gain de temps non négligeable dans la fabrication de dispositif et élimine les contraintes liées à la mise à l'air des échantillons. Il peut aussi permettre de réaliser des dispositifs à jonction radiale dans un équipement de dépôt sous vide multi-chambres, évitant ainsi les gravures chimiques du catalyseur.

Certains phénomènes restent cependant à étudier, notamment les mécanismes de dopage par l'aluminium et les paramètres l'influençant. La variation du dopage pourra être aussi réalisée en ajoutant un gaz dopant pendant la croissance. Les paramètres de croissance devront être optimisés à nouveau afin d'obtenir une croissance plus uniforme.

3.2 Catalyseur cuivre

3.2.1 Introduction

Propriétés du cuivre

Le cuivre est un matériau abondant sur Terre. Il est de plus en plus utilisé dans l'industrie de la micro-électronique pour remplacer l'aluminium dans les interconnexions métalliques en raison de sa conductivité électrique très élevée (environ 6×10^7 S/m à 20 °C).

Le diagramme de phase du système *Cu-Si* est présenté sur la figure 3.26. Le système *Cu-Si* contient plusieurs composés définis. L'eutectique avec le silicium se situe à environ 802 °C avec une concentration atomique de silicium de 30 %. Les croissances de nanofils catalysées par du cuivre auront donc lieu autour de cette température. Lors de la montée en température de l'échantillon, le catalyseur va passer par plusieurs phases de structures différentes. Lorsque la concentration en silicium atteindra les 30 %, l'eutectique liquide se formera. En fin de croissance, la goutte de catalyseur refroidit et sa composition suit celle de la flèche dessinée sur la figure 3.26. Ainsi l'état final du catalyseur est une phase notée η qui correspond à un siliciure de cuivre de formule chimique Cu_3Si .

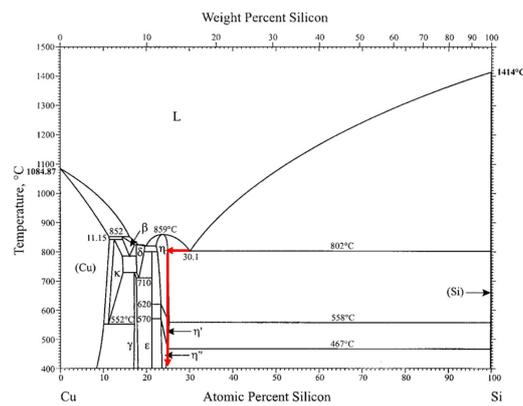


Figure 3.26 – Diagramme de phase du système *Cu-Si*, d'après [118]

La solubilité limite du cuivre dans le silicium est d'environ 4×10^{16} cm⁻³ à 800 °C [75]. Dans le silicium, le cuivre a tendance à former des précipités et des agglomérats avec d'autres impuretés. Cela conduit à la formation de défauts électroniques dans la bande interdite du silicium. Des mesures électriques ont permis de distinguer quatre états électroniques situés aux énergies suivantes [119] :

- un état situé à 0,15 eV sous la bande de conduction ;
- un état situé à 0,1 eV de la bande de valence ;
- un état situé à 0,2 eV de la bande de valence ;
- un état situé à 0,4 eV de la bande de valence.

La formation de ces états électroniques entraîne une augmentation des recombinaisons et ainsi une réduction de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium, ce qui réduit les performances photovoltaïques des dispositifs. Néanmoins, les concentrations limites de cuivre dans le silicium à partir desquelles les performances photovoltaïques sont dégradées se situent entre 1×10^{16} cm⁻³ [120] et 5×10^{17} cm⁻³ [119] alors que les concentrations limites d'or sont bien inférieures (de l'ordre de 5×10^{13} cm⁻³ [43]). Le silicium est donc plus

Référence	P _{totale} (Torr)	T _{recuit} (°C)	T _{croissance} (°C)	Précurseur	P _{précurseur} (Torr)
[93]	30	/	400–450	SiH ₄	30
[100]	/	/	470–550	Si ₂ H ₆	1–80 × 10 ⁻⁶
[125]	8	500	500	SiH ₄	1,33
[124]	15	850	750–800	SiH ₄	0,04
[122]	/	/	1000	SiCl ₄	/
[121]	770	/	950	SiCl ₄	/
[123]	770	850–1000	1000	SiCl ₄	14,7

Table 3.3 – État de l'art des croissances de nanofils à partir de catalyseur cuivre

tolérant aux impuretés de cuivre que d'or.

État de l'art des croissances catalysées au cuivre

Le cuivre a été utilisé très tôt pour démontrer la croissance de nanofils de silicium. Wagner et Ellis rapportent l'utilisation du cuivre pour la croissance CVD à haute température [121] avec du tetra-chloro-silane comme gaz réactif (SiCl₄). Depuis, plusieurs groupes utilisent le cuivre pour des croissances à haute température et à pression atmosphérique : le groupe de l'université technique de Voronzh utilise une température de 1000 °C et le gaz réactif est le SiCl₄ [122]. Le groupe de Caltech a démontré la fabrication de réseaux de microfils (diamètre 3 µm) en utilisant du SiCl₄ dans une gamme de températures similaires [123].

L'utilisation de températures inférieures et du silane (SiH₄) comme gaz réactif a été démontrée par une équipe du CEA Inac. La croissance se produit à 800 °C [124] à une pression totale du réacteur de 15 Torr. Une épaisseur de catalyseur de 40 nm est utilisée et la distribution des diamètres des nanofils obtenus est centrée sur 200 nm.

Des croissances à des températures inférieures à l'eutectique Cu-Si ont été démontrées par plusieurs groupes, notamment celui de la Tsinghua University qui a produit des nanofils de 30 nm de diamètre à 500 °C [125] ou bien le groupe de l'École Polytechnique qui utilise des températures comprises entre 500 et 650 °C pour obtenir des nanofils de diamètre variant de 10 à 100 nm. L'état du catalyseur pendant la croissance n'est pas connu pour ces études et est probablement à l'état liquide du fait de certains phénomènes qui diminuent la température de l'eutectique. Plus récemment, une équipe du CEA Leti a démontré que l'oxydation du cuivre permettait une croissance de nanofils à une température de 400 °C [93]. La formation du catalyseur Cu₃Si est ainsi activée chimiquement et non limitée par la diffusion du silicium dans le cuivre.

La démonstration d'une croissance de type VSS (c'est-à-dire avec le catalyseur sous forme solide) a été rapportée par une équipe d'IBM [100]. Le réacteur utilise une pression de travail très basse (UHV-CVD) afin de permettre une observation *in-situ* de la croissance grâce à un microscope électronique à transmission. Le catalyseur est facetté pendant la croissance, ce qui correspond à un état solide. Des analyses structurales ont démontré qu'il était sous la phase Cu₃Si, ce qui confirme la lecture du diagramme de phase Cu-Si.

Un récapitulatif de l'état de l'art des croissances de nanofils catalysées au cuivre est présenté sur le tableau 3.3.

3.2.2 Croissance avec une couche mince de cuivre

Dans cette section, nous abordons la croissance de nanofils à partir d'une couche mince de cuivre. Cette méthode nous permet de réaliser rapidement une quantité importante d'échantillons. L'épaisseur de cuivre déposé est de 20 nm sur un substrat silicium (111) de résistivité 0,5-1,5 Ω cm. La procédure de préparation du substrat est la suivante :

1. nettoyage du substrat par une solution piranha ($H_2SO_4:H_2O_2$ 2:1) pendant 10 minutes ;
2. rinçage à l'eau distillée pendant 10 minutes ;
3. désoxydation de la surface par une solution de BOE (*buffered oxide etch*) pendant 2 minutes ;
4. rinçage à l'eau distillée 10 minutes ;
5. dépôt de cuivre par évaporation à canon d'électrons d'une épaisseur de 20 nm ;
6. stockage dans un dessiccateur sous vide avant utilisation.

Les substrats sont ensuite clivés en échantillons de taille d'environ 1 cm² avant d'être insérés dans le bâti de croissance. La pression totale pendant le recuit et la croissance est fixée à 10 Torr.

Démouillage de la couche mince

Afin de former des particules de cuivre de taille nanométrique, un recuit à haute température est nécessaire. Un temps de recuit de 10 minutes a été défini, sous 10 Torr de dihydrogène, dans le bâti de croissance. Les résultats de recuits à différentes températures sont présentés sur la figure 3.27. La couche de cuivre commence à démouiller à partir de 600 °C mais aucune

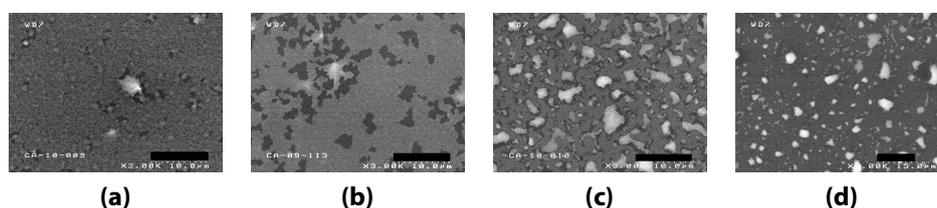


Figure 3.27 – Images SEM en vue de haut du recuit de 20 nm de cuivre sur du silicium (111) à différentes températures pendant 10 minutes. **(a)** 600 °C ; **(b)** 700 °C ; **(c)** 800 °C ; **(d)** 900 °C ; l'échelle vaut 10 μ m pour toutes les images. [(a) CA-10-009, (b) CA-09-113, (c) CA-10-010, (d) CA-09-115]

particule n'est formée. Plus la température de recuit augmente, plus le démouillage de la couche est important. À 900 °C, la densité de particules est la plus importante. Cependant, ces particules ne sont pas sphériques et une statistique sur leur taille n'est donc pas réalisée. Nous avons conservé cette dernière condition de recuit pour la suite de notre étude, sauf mentionnée explicitement.

Influence de la température de croissance

La température de croissance a été variée entre 600 et 750 °C, avec les autres paramètres constants : recuit à 900 °C 10 minutes, flux de SiH_4 et de HCl constants (50 et 100 sccm respectivement), pression totale du réacteur de 10 Torr. La durée de la croissance a été fixée à

20 minutes. Les images SEM des croissances aux différentes températures sont présentées sur la figure 3.28.

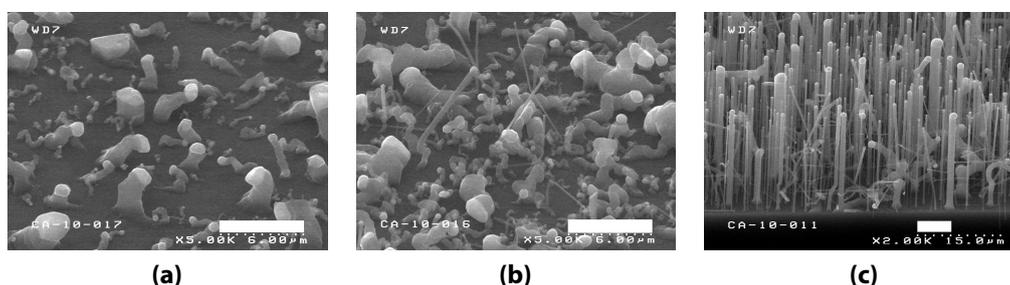


Figure 3.28 – Croissance à différentes températures pendant 20 minutes, avec un recuit pré-croissance à 900 °C pendant 10 minutes. **(a)** 650 °C; **(b)** 700 °C; **(c)** 750 °C; l'échelle vaut 6 μm pour toutes les images. [(a) CA-10-017, $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=100\text{sccm}$, (b) CA-10-016 $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=100\text{sccm}$, (c) CA-10-011 $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=100\text{sccm}$]

En dessous de 750 °C, les croissances produisent des nanofils de type « vers de terre ». La température largement inférieure à celle de l'eutectique *Cu-Si* (802 °C) en est probablement la cause, comme dans le cas du catalyseur aluminium où une température inférieure à celle de l'eutectique *Al-Si* produisait des nanofils similaires (voir la sous-section 3.1.3 page 56). Il est possible que le catalyseur soit à l'état solide pendant la croissance, ce qui produit des nanofils de type « vers de terre ». La forme facetté du catalyseur en est une indication. De telles structures ne sont pas intéressantes pour nos applications visées.

La croissance à 750 °C produit des nanofils dont le catalyseur a une forme sphérique, ce qui suggère une phase liquide pendant la croissance. La distribution de diamètre de cet échantillon est présentée sur la figure 3.29 page ci-contre. Après le recuit à 900 °C, la température du substrat est réduite à 750 °C en 1 minute, puis les gaz réactifs sont injectés dans la chambre. Le catalyseur, à l'état liquide pendant le recuit, semble rester sous forme liquide à la température de croissance. Il est probable que le temps de stabilisation de température (1 minute) ne soit pas suffisant pour que la goutte de catalyseur passe de nouveau à l'état solide. De plus, des effets cinétiques peuvent aussi expliquer ce phénomène : Kodambaka *et al.* observèrent ce même phénomène avec le système *Au-Ge* dans la référence [62]. La goutte est stabilisée à l'état liquide pendant la croissance car une barrière cinétique de nucléation l'empêche de retourner à l'état solide [64]. Ainsi le catalyseur est stabilisé à l'état liquide pendant toute la durée de la croissance si les conditions sont inchangées. Afin de confirmer ces hypothèses, une expérience a été réalisée dans laquelle la température de recuit est changée.

Trois croissances ont été réalisées, en faisant varier les conditions du recuit pré-croissance. Ces conditions sont explicitées sur le tableau 3.4 Les images SEM correspondantes sont visibles

Échantillon	Conditions de recuit pré-croissance	Structure de nanofils obtenus
CA-10-26	900 °C 10 minutes	nanofils verticaux
CA-10-54	810 °C 1 minute	nanofils verticaux
CA-10-47	750 °C 1 minute	nanofils de type « vers de terre »

Table 3.4 – Conditions de pré-recuits et résultats obtenus

sur la figure 3.30 page ci-contre.

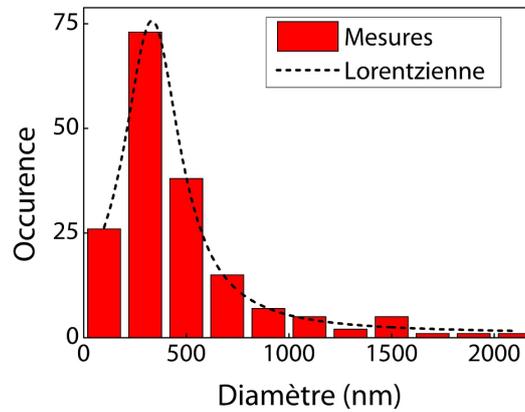


Figure 3.29 – Distribution de diamètre mesurée sur 150 nanofils. Le meilleur ajustement de courbe est obtenu avec une courbe Lorentzienne centrée sur (333 ± 4) nm et de largeur (668 ± 24) nm. [CA-10-011 SiH₄=50sccm, HCl=100sccm]

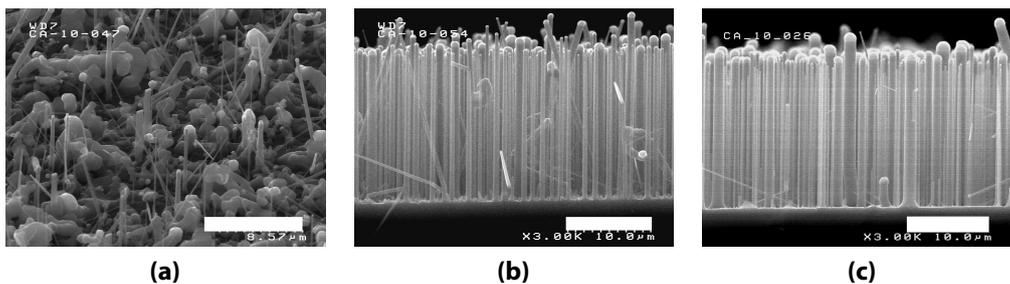


Figure 3.30 – Images SEM de croissance à 750 °C avec différentes conditions de pré-recuit. **(a)** 750 °C 1 minute ; **(b)** 810 °C 1 minute ; **(c)** 900 °C 10 minutes ; l'échelle vaut 10 μm pour toutes les images. [(a)

CA-10-047, SiH₄=50sccm, HCl=50sccm, (b) CA-10-054 SiH₄=50sccm, HCl=50sccm, (c) CA-10-026 SiH₄=50sccm, HCl=50sccm]

Cette expérience prouve que le catalyseur est stabilisé à l'état liquide et permet donc la croissance de type VLS de nanofils de silicium à une température de 750 °C.

Analyse de la structure cristalline

La nature cristalline des nanofils a été analysée en TEM haute résolution. Un cliché STEM est présenté sur la figure 3.31 en axe de zone [110]. La maille cristalline du silicium est bien visible, le fil est mono-cristallin. La direction de croissance a été déterminée grâce à la transformée de Fourier de l'image de la maille cristalline. Cette direction de croissance est $\langle 111 \rangle$ ce qui confirme la verticalité des nanofils observée en SEM. Les nanofils sont épitaxiés sur le substrat de Si (111).

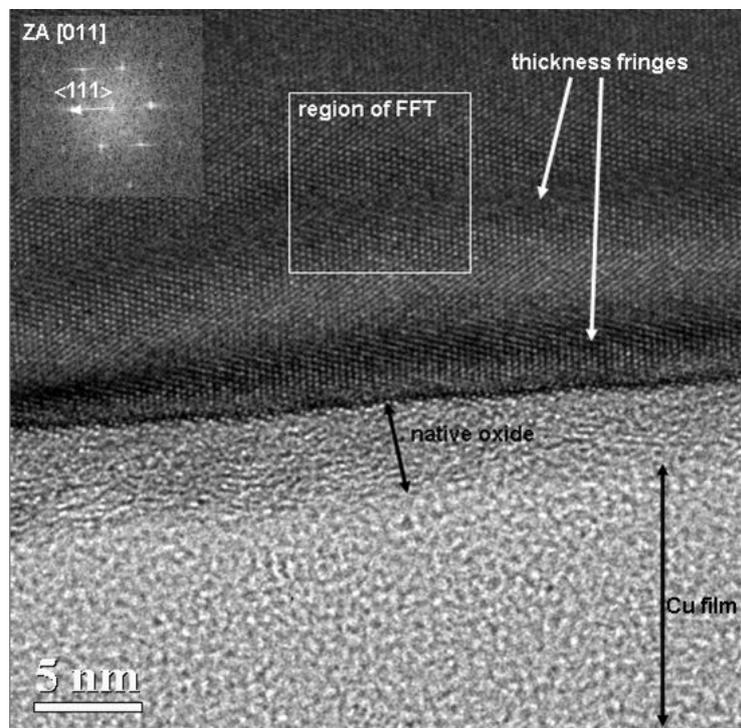


Figure 3.31 – Cliché STEM d'un nanofil de silicium. La maille cristalline est visible. La direction de croissance est définie grâce à la transformée de fourier de la maille cristalline (voir inset). [CA-10-11, recuit 900 °C 10 minutes, croissance 750 °C 20 minutes, SiH₄=50sccm, HCl=100sccm]

Afin d'obtenir des informations complémentaires, des observations en TEM près du catalyseur ont aussi été réalisées (voir figure 3.32 page ci-contre). Le catalyseur apparaît légèrement oxydé (on peut le voir sur la sous-figure 3.32b page suivante). Cette oxydation du catalyseur se situe en extrême surface de ce dernier. La maille cristalline du nanofil contient des défauts cristallins : dislocations et macles notamment que l'on distingue sur la sous-figure 3.32c page ci-contre. En fin de croissance, lorsque les gaz réactifs sont coupés et que la température baisse, l'excès de silicium contenu dans le goutte de catalyseur précipite et contribue à la création des derniers plans cristallins du nanofil. La température est plus basse et les conditions sont changées, ainsi la cristallisation ne se produit pas de la même façon que

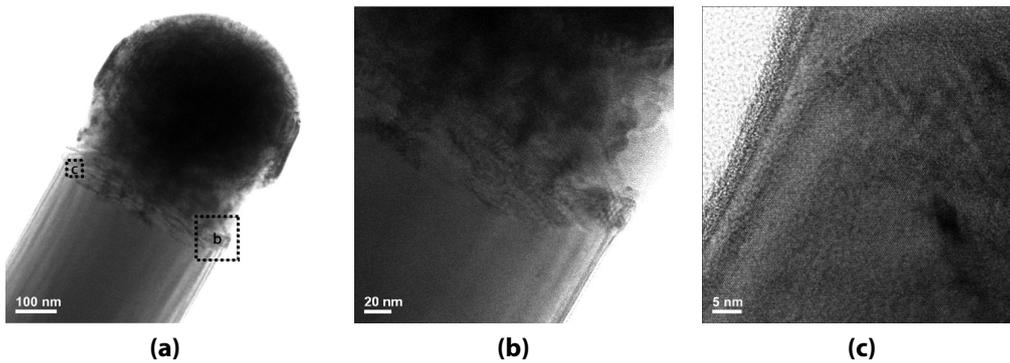


Figure 3.32 – Observation TEM près du catalyseur. **(a)** vue d'ensemble du nanofil, avec les zones analysées à plus haute résolution encadrées ; **(b)** détail près du catalyseur ; **(c)** détail de la maille cristalline du nanofil dans une zone proche du catalyseur ; des dislocations et des macles sont visibles.

[CA-10-11, recuit 900 °C 10 minutes, croissance 750 °C 20 minutes, SiH₄=50sccm, HCl=100sccm]

lors de la croissance. De plus, le refroidissement relativement rapide¹⁵ favorise la création de défauts cristallins, comme observés précédemment par Wagner [126]. Les derniers plans cristallins contiennent donc des défauts dont la formation est favorisée par des conditions de pression transitoire dans la chambre et par un refroidissement rapide.

Des images TEM filtrées en énergie permettent de visualiser la composition d'un élément sur une zone. La cartographie des éléments *Si* et *Cu* sur un nanofil est présentée sur la figure 3.33. On distingue le catalyseur en cuivre, on peut remarquer quelques inclusions de

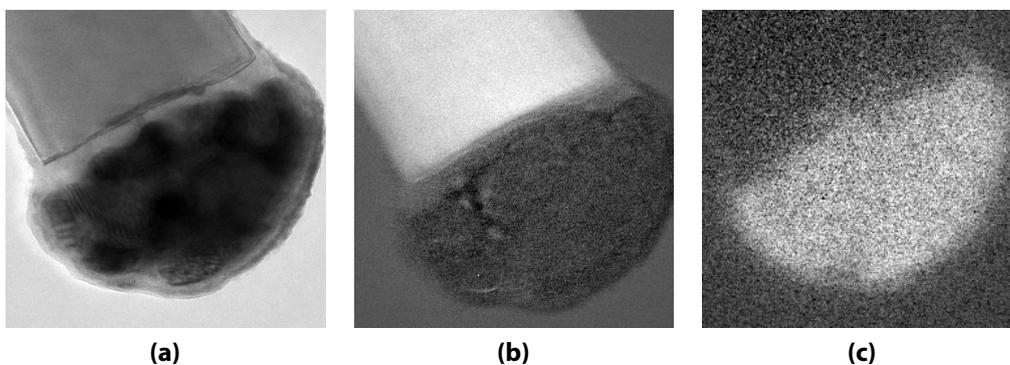


Figure 3.33 – Observation TEM près du catalyseur. **(a)** Image TEM basse résolution d'un nanofil et du catalyseur ; **(b)** visualisation de l'élément *Si* ; **(c)** visualisation de l'élément *Cu*. [CA-10-11, recuit 900 °C 10 minutes,

croissance 750 °C 20 minutes, SiH₄=50sccm, HCl=100sccm]

silicium, provenant du refroidissement rapide de la goutte, ce qui entraîne la ségrégation du silicium en excès. La couche d'oxyde de cuivre est nettement visible sur l'image TEM. On retrouve une particule de cuivre au sommet de chaque nanofil de silicium ce qui confirme le mode de croissance catalysée.

15. Dans la chambre, les lampes de chauffage sont coupées, la température passe de 750 °C à la température ambiante en moins de 5 minutes.

Raman Afin d'identifier la qualité structurale d'un nanofil, des analyses micro-Raman ont été effectuées. Les nanofils ont d'abord été décrochés de leur substrat de croissance par sonication dans une solution d'éthanol, puis quelques gouttes de cette solution ont été déposées sur une grille TEM en carbone. Ainsi, les signaux parasites dûs au silicium du substrat sont évités. Le spectre Raman d'un nanofil est illustré sur la figure 3.34, et est comparé à celui du substrat de croissance. Les deux spectres obtenus sont similaires : un pic étroit situé à 521 cm^{-1}

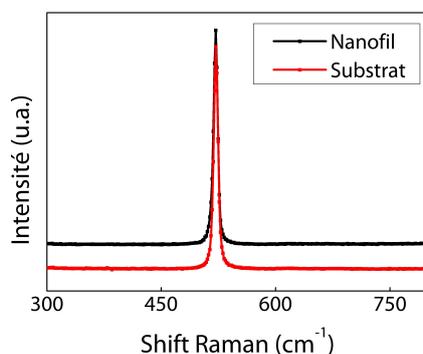


Figure 3.34 – Spectre Raman d'un nanofil unique de silicium et du substrat de croissance. Un pic situé à 521 cm^{-1} est observable pour les deux échantillons. [CA-10-11, recuit $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 minutes, croissance $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 20 minutes, $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=100\text{sccm}$]

est détecté pour les deux échantillons, confirmant la nature cristalline du nanofil.

Influence du ratio HCl/SiH_4

La croissance de nanofils s'effectue à une température de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, la pression partielle de silane est gardée constante à une valeur de 43 mTorr. Le rapport HCl/SiH_4 varie entre 4 et 0, tous les autres paramètres sont constants : pression totale de 10 Torr, pré-recuit $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 minutes, temps de croissance 20 minutes. Les images SEM de ces croissances sont présentées sur la figure 3.35 page suivante. La morphologie des nanofils évolue en fonction du ratio HCl/SiH_4 . Sans HCl , les nanofils sont coniques. Ce phénomène provient du dépôt de silicium non catalysé. Les facettes sont encore visibles ce qui signifie que ce dépôt de silicium « parasite » n'est pas amorphe mais cristallin¹⁶. Un zoom sur les nanofils issus de cette croissance est présenté sur la figure 3.36 page ci-contre. Les différentes facettes sont mise en évidence par des couleurs sur la figure. La conicité disparaît avec l'ajout de gaz HCl . Il permet de réduire la vitesse de dépôt non catalysé par un effet de gravure de la surface des nanofils ou par un effet de passivation de surface par des liaisons Si-Cl [127].

De façon remarquable, le taux de croissance évolue en fonction du ratio HCl/SiH_4 . Un graphique de ce taux de croissance est présenté sur la figure 3.37 page 92. Trois régions peuvent être distinguées :

16. Dans ces conditions de croissance, ce dépôt devrait être polycristallin ou mono-cristallin avec une forte densité de défauts. Néanmoins, des observations détaillées de tels dépôts ont permis de montrer leur nature quasi-épitaxiale, sans défaut, à des températures aussi basses que $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [126]. La raison la plus probable est que la surface des nanofils, créée dans l'équipement de croissance et donc sous vide, ne soit pas contaminée en surface et qu'aucun oxyde de silicium ne soit encore présent. Cette surface nouvellement créée permettrait donc l'épitaxie à cette température.

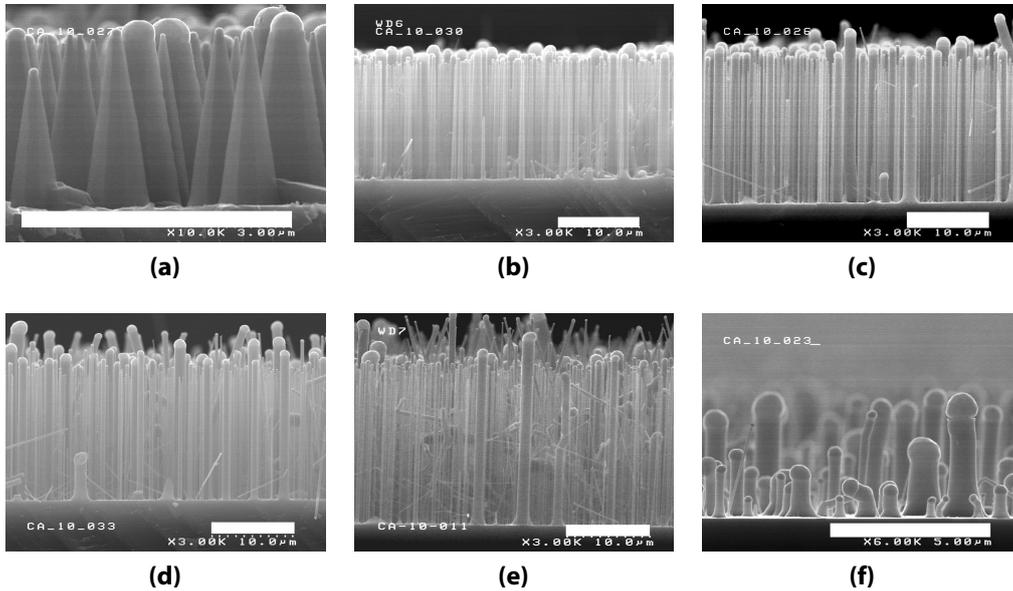


Figure 3.35 – Images SEM vue en coupe de la croissance de nanofils en fonction du rapport HCl/SiH_4 avec $p(\text{SiH}_4)=43 \text{ mTorr}$ et une température de croissance de 750°C pendant 20 minutes. **(a)** $\text{HCl}/\text{SiH}_4=0$; **(b)** $\text{HCl}/\text{SiH}_4=0,5$; **(c)** $\text{HCl}/\text{SiH}_4=1$; **(d)** $\text{HCl}/\text{SiH}_4=1,5$; **(e)** $\text{HCl}/\text{SiH}_4=2$; **(f)** $\text{HCl}/\text{SiH}_4=4$. La barre d'échelle vaut $10 \mu\text{m}$ pour toutes les images. [(a) CA-10-27, $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=0\text{sccm}$, (b) CA-10-30 $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=25\text{sccm}$, (c) CA-10-26 $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=50\text{sccm}$, (d) CA-10-33 $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$ $\text{HCl}=75\text{sccm}$, (e) CA-10-11 $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=100 \text{ sccm}$, (f) CA-10-23 $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$ $\text{HCl}=200\text{sccm}$]

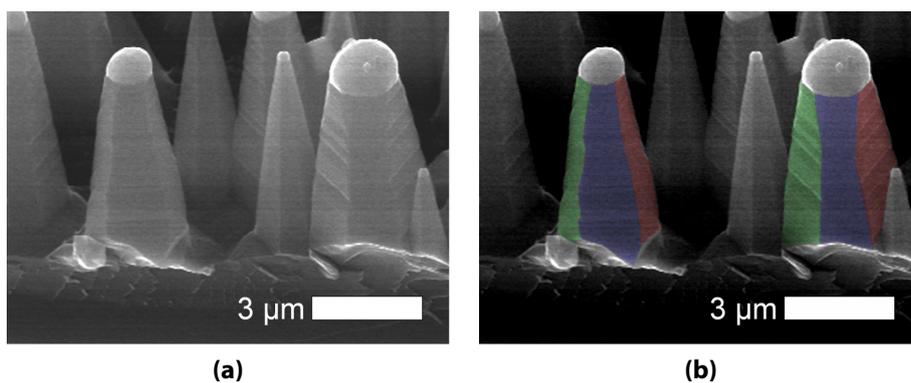


Figure 3.36 – **(a)** Zoom des nanofils coniques et **(b)** mise en évidence de leurs facettes [(a) CA-10-27, $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=0\text{sccm}$]

1. sans HCl , le taux de croissance est bas, aux alentours de $0,30 \mu\text{m min}^{-1}$. Une partie du silane est utilisée dans le dépôt non catalytique sur les flancs des nanofils, provoquant une forme conique (voir la forme conique sur la figure 3.35 page précédente).
2. Avec l'ajout de gaz HCl , la surface des nanofils est passivée par des liaisons $Si-Cl$ [127]; ainsi le silane est décomposé dans une plus grande proportion par la goutte de catalyseur et contribue donc à la croissance du nanofil. Le taux de croissance augmente en conséquence.
3. À plus fort rapport HCl/SiH_4 , le taux de croissance diminue de nouveau. La raison la plus probable est la formation de composés de type chlorosilane¹⁷ en phase gazeuse. De précédentes études réalisées avec le catalyseur or dans notre laboratoire ont montré une différence de vitesse de croissance et d'énergie d'activation entre les précurseurs dichlorosilane (SiH_2Cl_2) et silane [128]. L'énergie d'activation de la croissance de nanofils catalysée à l'or vaut 74 kJ/mol pour le silane contre 92 kJ/mol pour le dichlorosilane [128].

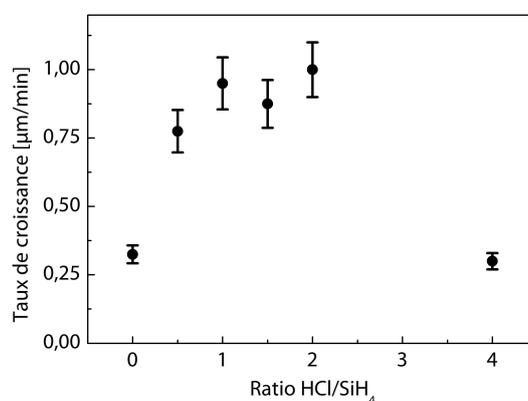


Figure 3.37 – Taux de croissance des nanofils en fonction du rapport HCl/SiH_4 avec $p(SiH_4)=43 \text{ mTorr}$ et une température de croissance de 750°C pendant 20 minutes.

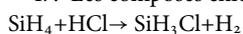
Propriétés optiques

Afin d'évaluer l'absorption des assemblées de nanofils, des mesures de réflexion totale ont été effectuées. La réflexion d'une assemblée de nanofils verticaux d'une hauteur de $17 \mu\text{m}$ est comparée à celle d'une plaquette de silicium sur la figure 3.38 page suivante. L'effet anti-rélecteur de l'assemblée de nanofils est démontrée par la réduction de réflectance par rapport à la plaquette de silicium. Sur la gamme de longueur d'ondes utiles pour la conversion photovoltaïque, la valeur de la réflectance est inférieure à 15 %.

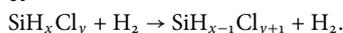
Dopage des nanofils

Le dopage des nanofils s'effectue par l'ajout de gaz dopants au cours de la croissance. Le dopage de type p est induit par le gaz B_2H_6 . Dans la suite, afin d'abaisser le budget thermique

17. Les composés chlorosilanes sont formés par les réactions suivantes :



et



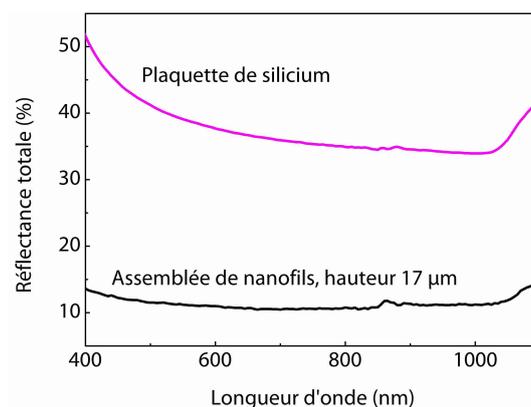


Figure 3.38 – Réflectance totale d'une assemblée de nanofils verticaux et d'une plaquette de silicium seule. [CA-10-26 $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=50\text{sccm}$, 20 min]

des croissances, ainsi que pour limiter la diffusion du cuivre sur l'échantillon, nous avons utilisé la condition de recuit pré-croissance à 810 °C au lieu de 900 °C. Nous avons précédemment montré que les résultats de croissances sont similaires (voir figure 3.30 page 87). Les conditions de croissance des nanofils dopés sont les suivantes :

- température de croissance de 750 °C avec pré-recuit à 810 °C pendant une minute ;
- pression partielle de silane de 43 mTorr et de HCl de 86 mTorr ;
- ajout de B_2H_6 avec un rapport de flux $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$ de $4,3 \times 10^{-6}$.

Des images SEM d'une croissance de 20 minutes dans ces conditions sont présentées sur la figure 3.39.

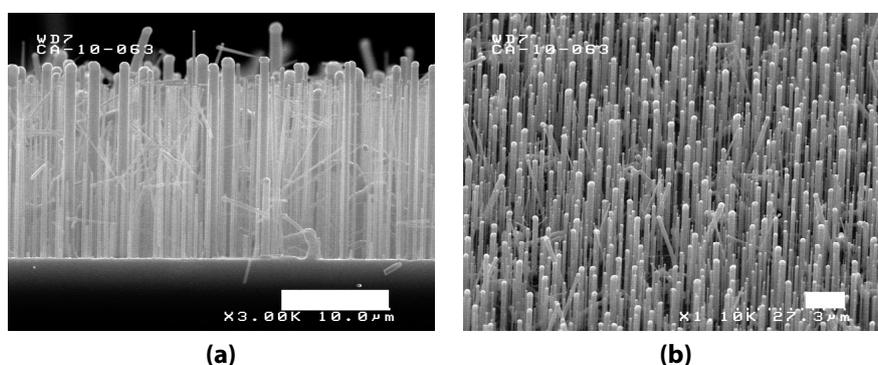


Figure 3.39 – Images SEM de nanofils dopés au B_2H_6 . (a) vue en coupe et (b) vue à 60°. La barre d'échelle vaut 10 µm pour les deux images. [CA-10-63, $\text{SiH}_4=50\text{sccm}$, $\text{HCl}=100\text{sccm}$, B_2H_6 (8%) dilution 1% = 10 sccm]

Par rapport à une croissance sans gaz dopants, la hauteur de l'assemblée de nanofils est légèrement inférieure (16 µm environ avec dopants contre 19 µm environ sans gaz dopants).

Mesures Raman Afin de vérifier la présence du dopage de type p , nous avons réalisé une analyse par spectroscopie Raman. Pour cela, les nanofils sont décrochés de leur substrat et mis en solution d'éthanol par agitation ultrasonique. Ensuite, quelques gouttes de cette solution ont été déposées sur une grille TEM composé d'un film de carbone. Ainsi, une observation en

TEM est aussi possible. Le spectre Raman d'un nanofil dopé est comparé à celui d'un nanofil issu d'une croissance sans gaz dopants sur la figure 3.40.

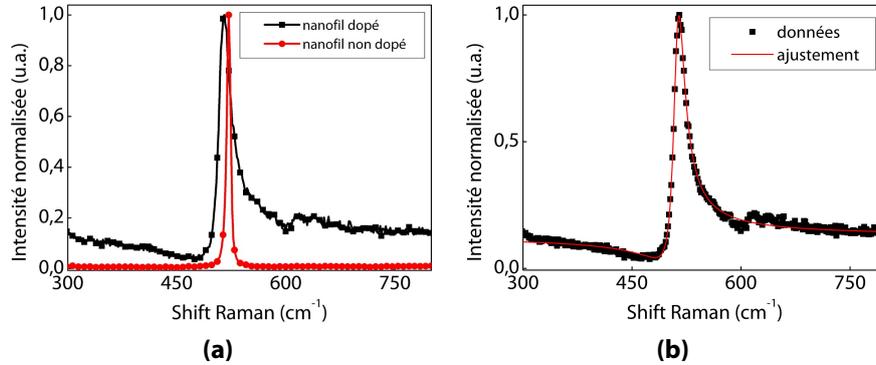


Figure 3.40 – Spectres Raman d'un nanofil dopé au B_2H_6 . **(a)** Comparaison avec un nanofil non dopé et **(b)** ajustement de la courbe Raman par une fonction de Fano. [CA-10-63, $SiH_4=50\text{sccm}$, $HCl=100\text{sccm}$, B_2H_6 (8%) dilution 1% = 10 sccm]

Par rapport au nanofil non dopé, le spectre Raman du nanofil dopé présente une asymétrie vers les grands nombres d'onde. De plus, la position du maximum est légèrement décalée (elle passe de 521 cm^{-1} à 513 cm^{-1}). Ces modifications sont induites par un dopage quasi-dégénéré du nanofil qui engendre une résonance entre les états de phonons et le continuum de trous de la bande de valence. La courbe Raman associée est typique de cet effet Fano qui se manifeste pour des dopages p compris entre $1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ et $1 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, voir le paragraphe 2.4.1 page 45 pour plus de détails. Nous avons ajusté la courbe Raman du nanofil dopé avec une fonction de Fano, défini par la formule :

$$I(q, \Gamma) \propto \frac{(q + \varepsilon)^2}{(1 + \varepsilon^2)} \quad (3.5)$$

avec I l'intensité du pic Raman, q le paramètre de couplage entre le continuum d'états électronique et les phonons et

$$\varepsilon = \frac{(\omega - \Omega)}{\Gamma} \quad (3.6)$$

où ω est le nombre d'onde, Ω est la position du pic, Γ la largeur à mi-hauteur du pic.

Le fit de la courbe est tracé sur la figure 3.40-(b) et les paramètres trouvés sont regroupés dans le tableau 3.5.

Paramètre ajustés	q	Γ (cm^{-1})	Ω (cm^{-1})
	$3,22 \pm 0,09$	$9,3 \pm 0,2$	$511,7 \pm 0,2$

Table 3.5 – Résultat de l'ajustement de courbe du spectre Raman

La valeur du paramètre d'asymétrie q est directement reliée au dopage. Elle ne dépend pas de la longueur d'onde du laser utilisé contrairement aux autres paramètres. Plus cette valeur est faible, plus le spectre Raman est asymétrique et indique un dopage élevé. Pour plus de simplicité, on utilise le paramètre $1/q$ qui est proportionnel au dopage du nanofil. Dans

la littérature, des valeurs de $1/q$ entre 0,1 et 0,5 indiquent un dopage compris entre 2×10^{19} et $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [73, 74]. Nous avons eu à disposition deux échantillons de référence¹⁸ avec lesquels nous avons mesuré une valeur de $1/q$ de 0,07 pour un dopage de $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une valeur de $1/q$ de 0,12 pour un dopage de $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La valeur $1/q$ obtenue sur le nanofil est ici de $0,31 \pm 0,02$. Cela indique un dopage de type p élevé ($>5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de telle sorte que le nanofil est dégénéré.

Une mesure électrique a été réalisée sur un nanofil du même échantillon pour corroborer la mesure Raman. La résistivité mesurée est de $(3,7 \pm 0,7) \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. En prenant en compte la mobilité du silicium cristallin, cette résistivité correspond à un dopage compris entre 2 et $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ces valeurs bien qu'inférieures à celles déduites de la mesure Raman, confirment que le dopage du nanofil est dégénéré.

Ainsi il est possible d'incorporer des atomes de bore en site de substitution dans le nanofil de silicium au cours de la croissance. Le dopage obtenu ici est très élevé du fait de la faible dilution du B_2H_6 dans la bouteille que nous avons à disposition au début de la thèse. Nous avons changé de bouteille pour obtenir une dilution inférieure afin d'obtenir des dopages moins élevés.

Dans cette partie, nous avons démontré que la croissance de nanofils à partir d'un catalyseur cuivre est possible. Les nanofils obtenus sont mono-cristallins et de diamètre compris entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres. La croissance s'effectue à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ si une étape de recuit à une température supérieure à $810 \text{ }^\circ\text{C}$ est effectuée. D'un point de vue optique, les assemblées de nanofils obtenues présentent une réflexion fortement diminuée par rapport à une plaquette de silicium. L'incorporation d'atomes dopants jusqu'à des taux très élevés est possible et a été démontrée par une mesure en spectroscopie Raman et par une mesure électrique. Nous utiliserons ce que nous avons appris dans cette partie pour la fabrication de réseau de nanofils ordonnés à partir du catalyseur cuivre.

3.2.3 Croissance d'un réseau de nanofils ordonnés

Préparation du catalyseur

Pour la croissance de réseaux de nanofils, nous avons utilisé la lithographie optique pour le dépôt localisé du catalyseur. Les étapes de lithographie ont été réalisées au CEA Leti. Les substrats que nous avons reçus contiennent une couche de résine avec des trous, qui constituent les futurs emplacements du catalyseur. Le silicium est recouvert d'une couche d'oxyde de silicium d'une épaisseur de 80 nm. Une image SEM des motifs de résine est présentée sur la figure 3.41 page suivante.

Le motif est un réseau carré de trous de diamètre d'environ 400 nm et de période de 800 nm. Ces paramètres ont été choisis afin de maximiser l'absorption optique, selon les études réalisées par Li [27]. D'après ces résultats de simulation, une période des motifs comprise entre 400 et 1100 nm permet de maximiser l'absorption optique. Le diamètre optimum doit être compris entre $0,5 \times P$ et $0,8 \times P$ ce qui correspond à la dimension des trous que nous avons choisie.

Le dépôt du catalyseur est réalisé dans un équipement d'évaporation par canon d'électrons. Une épaisseur comprise entre 40 et 65 nm a été déposée. Le lift-off a lieu dans une solution

18. Deux plaquettes de silicium dont le dopage p a été mesuré en SIMS.

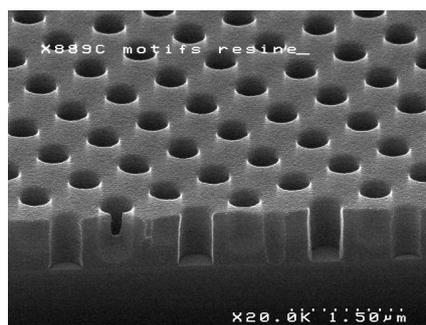


Figure 3.41 – Image SEM des motifs de résine

d'acétone sous ultra-sons pendant 10 minutes, suivi d'un rinçage sous isopropanol pendant 10 minutes. Afin de nettoyer les échantillons avant leur passage dans l'équipement de croissance, un traitement plasma a été effectué (puissance entre 80 et 600W sous oxygène pendant 1 minute). Une image SEM des échantillons avant croissance est présentée sur la figure 3.42.

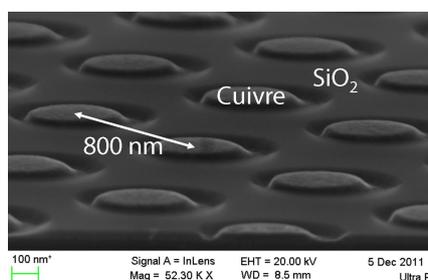


Figure 3.42 – Image SEM des plots de cuivre après lift-off

Croissance

La croissance des nanofils à partir d'un réseau de catalyseur a commencé après une maintenance sur l'équipement de croissance au cours de la troisième année de thèse. Les paramètres de croissance ont notamment dû être ajustés : la pression totale du réacteur est passée à 20 Torr et la température de croissance a été augmentée à 800 °C.

La problématique de ce type de croissance est la verticalité des nanofils obtenus qu'il faut optimiser. Les mesures optiques du groupe de POSTECH ont démontré expérimentalement que l'absorption optique d'une assemblée de nanofils verticaux est supérieure à l'absorption optique d'assemblée de nanofils dont les orientations ne sont pas parfaitement verticales [129]. Il est donc important de maximiser la verticalité des nanofils. De plus, l'avantage des nanofils verticaux est la possibilité de déposer les couches successives de manière plus conforme et donc plus contrôlable (notamment leur épaisseur).

Dans la littérature, plusieurs croissances de réseaux de nanofils ont été décrites. Le catalyseur cuivre a été utilisé avec succès pour produire des réseaux de microfils (diamètre de 1 µm) avec une verticalité proche de 100% [123]. Un résultat similaire a été obtenu avec le catalyseur or [130]. Cependant, pour des croissances de nanofils de diamètre inférieur au micromètre, une certaine proportion des nanofils n'aura pas une orientation verticale. Les résultats de l'équipe d'IBM de Zurich montrent qu'une verticalité maximale de l'ordre de 60%

est obtenue pour des diamètres d'environ 100 nm à des températures de croissance similaires aux nôtres (600 °C). Les nanofils qui ne sont pas verticaux présentent un changement abrupt de direction aux premiers instants de la croissance et conservent leur nouvelle direction de croissance par la suite.

Les paramètres de croissance que nous pouvons modifier sont la pression partielle de silane, notée $p(\text{SiH}_4)$ et le rapport entre les gaz HCl et silane. L'optimisation du taux de verticalité a été réalisée avec une épaisseur de cuivre déposée de 40 nm. Nous avons réalisé plusieurs expériences de croissance en faisant varier $p(\text{SiH}_4)$ et le ratio SiH_4/HCl tout en conservant les autres paramètres constants (durée, température, pression totale, épaisseur de cuivre déposée). Le comptage des nanofils verticaux est ensuite effectué manuellement sur des images SEM en vue de haut. Pour chaque échantillon, plus d'une centaine de nanofils sont pris en compte. L'incertitude sur la valeur de verticalité a été déterminée à 2,5 %. L'influence des différents paramètres sur la verticalité obtenue est présentée sur la figure 3.43.

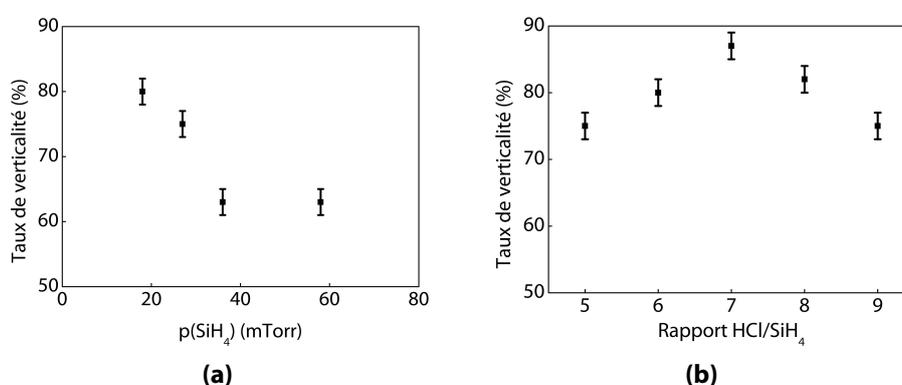


Figure 3.43 – Influence de (a) la pression partielle de silane (SiH_4) avec un rapport $\text{HCl}/\text{SiH}_4=6$ et (b) du rapport HCl/SiH_4 avec $p(\text{SiH}_4)= 18$ mTorr sur le taux de nanofils verticaux obtenus.

Plus la pression partielle de silane diminue, plus le taux de nanofils verticaux augmente. Ce résultat est similaire aux études d'IBM Zurich [98]. Les nanofils qui ne sont pas verticaux ont un changement de direction en début de croissance et leur orientation de croissance ne change pas après. D'après les images SEM en vue de haut, la direction de croissance des nanofils qui ne sont pas verticaux correspond à l'une des variantes $\langle 111 \rangle$ (l'angle entre eux est de 120°). Une image SEM en vue de haut de l'échantillon avec le meilleur taux de nanofils verticaux est présentée sur la figure 3.44 page suivante.

L'influence du gaz HCl est aussi significative : un optimum de verticalité est atteint lorsque le rapport HCl/SiH_4 vaut 7. Le taux de verticalité maximal que nous avons atteint est de $87,0 \pm 2,5\%$.

Augmentation du diamètre Le diamètre des nanofils mesuré est de (241 ± 24) nm et le taux de croissance de (500 ± 50) nm min⁻¹. Afin d'augmenter le diamètre des nanofils, une épaisseur de cuivre plus importante, 65 nm, a été déposée. Une croissance avec les mêmes paramètres que précédemment donne un diamètre des nanofils de (292 ± 29) nm et un taux de croissance de (400 ± 40) nm min⁻¹.

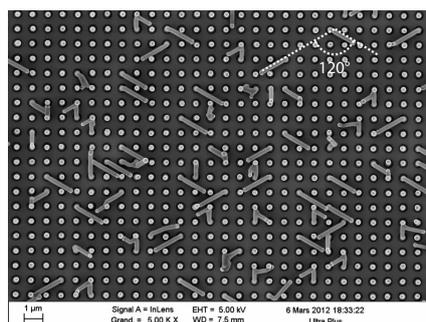


Figure 3.44 – Image SEM vue de haut d'un réseau de nanofils avec une verticalité de 87%. L'angle entre les nanofils ayant changé de direction est de 120° . [NW2012-05-A9]

Influence de l'ajout de gaz dopant Afin de doper les nanofils, du diborane est ajouté aux gaz réactifs pendant la croissance à une proportion volumique $B_2H_6/SiH_4=2,2 \times 10^{-7}$. Ce changement dans la composition des gaz affecte la croissance et en particulier le taux de croissance et le taux de verticalité. Les paramètres de croissance utilisés sont ceux pour lesquels la verticalité est maximale : $p(SiH_4)=18$ mTorr, $HCl/SiH_4=7$. Les paramètres morphologiques des nanofils obtenus avec l'ajout de gaz dopant sont résumés sur le tableau 3.6. En particulier,

Croissance	Sans gaz dopant	Avec gaz dopant
Taux de croissance ($nm \text{ min}^{-1}$)	400 ± 40	320 ± 32
Diamètre (nm)	292 ± 29	300 ± 30
Taux de verticalité (%)	$87,0 \pm 2,5$	$75,0 \pm 2,5$

Table 3.6 – Évolution des paramètres morphologiques des nanofils en fonction de l'introduction du dopage au bore avec une proportion $\frac{B_2H_6}{SiH_4}=2,2 \times 10^{-7}$ et une épaisseur de cuivre déposée de 65 nm. Les autres paramètres de croissance sont inchangés

le taux de verticalité chute de 10%. Le diamètre n'est pas affecté et le taux de croissance est réduit.

La structure cristallographique a été observée au TEM. Les nanofils sont monocristallins malgré l'ajout de gaz dopants et aucun résidu de cuivre n'est observé sur la surface (voir figure 3.45 page ci-contre).

De plus, aucun résidu de cuivre n'a été observé sur toute la surface des fils (voir figure 3.46 page suivante).

Mesures électriques Des mesures électriques sur les nanofils dopés ont été réalisées en mode 4-pointes avec les contacts déposées par photolithographie. Les valeurs de résistivité trouvées pour un taux de dilution $\frac{B_2H_6}{SiH_4}=2,2 \times 10^{-7}$ sont $(6,4 \pm 1,3) \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$. En considérant les mobilités du silicium cristallin, ces valeurs correspondent à un dopage p compris entre 4 et $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. À l'aide du logiciel AFORS-HET, spécialisé dans la simulation d'hétéro-jonction, nous avons simulé la concentration en trous dans le nanofil de silicium pour un dopage p de $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, avec une jonction en silicium amorphe avec les paramètres suivants : épaisseur de la couche intrinsèque de $a\text{-Si:H}$ 20 nm, épaisseur de la couche dopée n de $a\text{-Si:H}$ 25 nm et possédant un dopage de $6,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La concentration en trous est tracée sur la figure 3.47

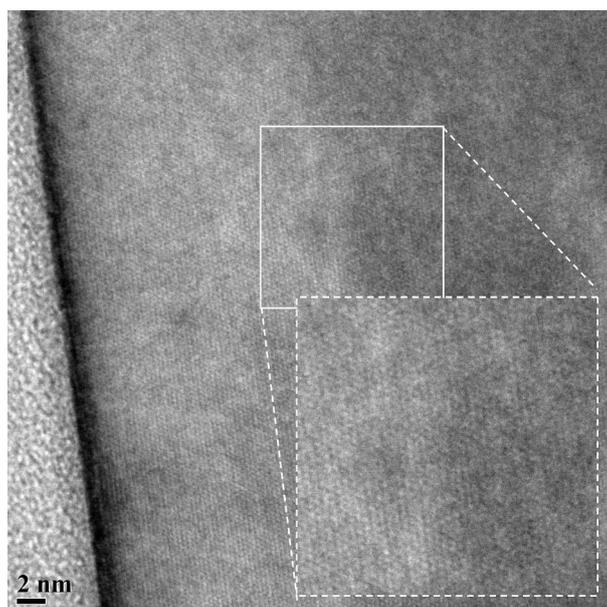


Figure 3.45 – Image TEM en haute résolution d'un nanofil dopé au bore. La structure du nanofil est monocristalline. [NW2011-54-B9, 800 °C, 20 torr, $\text{SiH}_4=20$, $\text{HCl}=120$, $\text{B}_2\text{H}_6(8\%)=20$, 5 minutes]

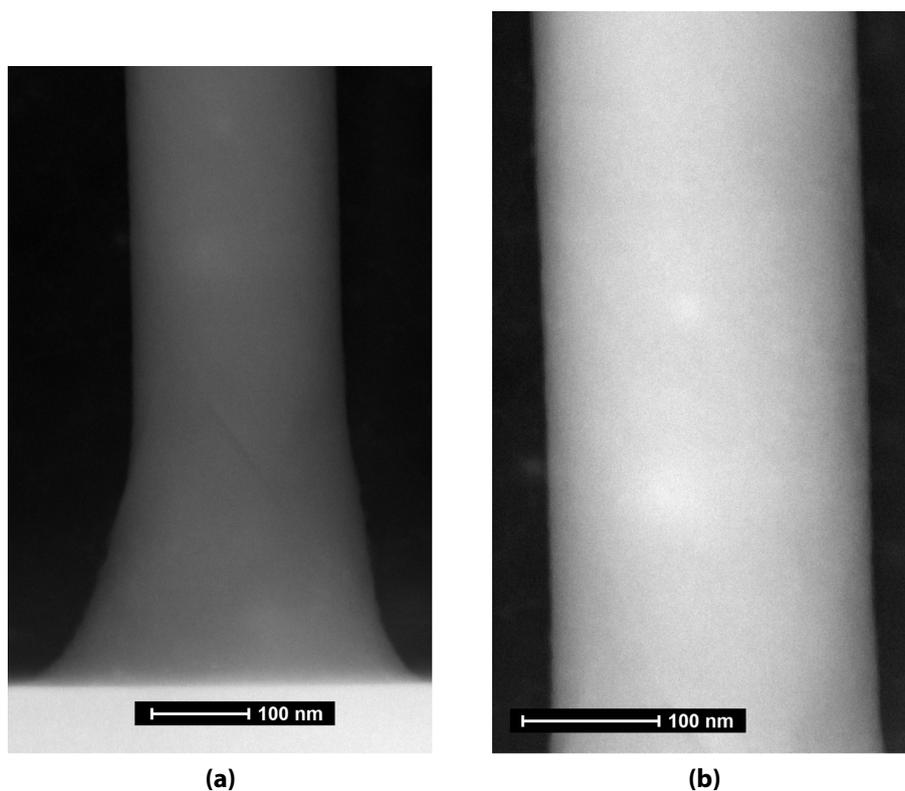


Figure 3.46 – Images TEM d'un nanofil dopé au bore, aucun résidu de cuivre n'est détecté. [NW2011-54-B9, 800 °C, 20 torr, $\text{SiH}_4=20$, $\text{HCl}=120$, $\text{B}_2\text{H}_6(8\%)=20$, 5 minutes]

page 100.

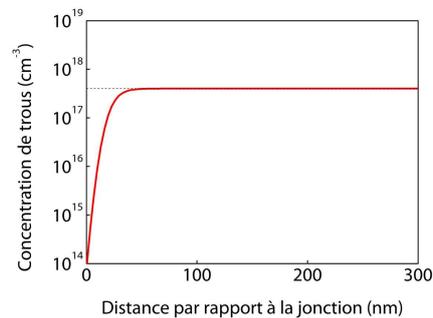


Figure 3.47 – Concentration de trous dans le silicium en fonction de la distance par rapport à la jonction, pour un dopage p du silicium de $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

La largeur de la zone de déplétion dans le silicium cristallin est d'environ 60 nm. Ainsi, le diamètre effectif de ces nanofils avec la jonction créée sera réduit de 120 nm. Le diamètre de nos nanofils est d'environ 300 nm, ils ne seront donc pas entièrement déplétés.

Propriétés optiques La réflexion de tels réseaux de nanofils a été mesurée. Le spectre de réflexion totale est tracé sur la figure 3.48. Sur la gamme de longueurs d'onde comprises entre 400 et 1100 nm, la réflexion totale varie entre 8 et 20%.

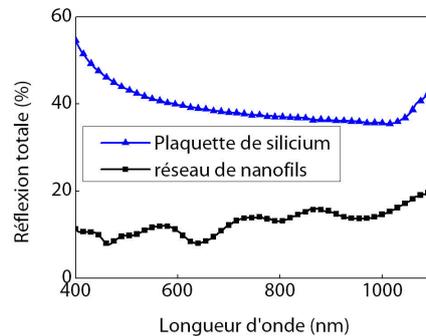


Figure 3.48 – Réflexion totale d'un réseau de nanofils dopés de hauteur $1,6 \mu\text{m}$ et de diamètre 300 nm

NW2012-06-B2

Avec les paramètres de croissance appliqués, le taux de verticalité est suffisant pour nos applications et le taux de dopage des nanofils est compatible avec la fabrication de cellules solaires. Nous utiliserons donc ces paramètres de croissance pour la fabrication de cellules solaires. Avant la création de la jonction, le catalyseur doit être gravé.

Nettoyage du catalyseur

La gravure du catalyseur doit être complète. Il ne faut pas que des particules de cuivre soit encore présentes à la surface ou au sommet des fils. Une étude de l'université de Pennsylvanie dirigé par Joan Redwing a montré l'importance du nettoyage du catalyseur sur les performances photovoltaïques [131]. Dans leur article, la présence de résidus d'or suite à un

nettoyage incomplet induit une caractéristique I-V de type résistance, sans effet de rectification. Ces résultats sont expliqués par un fort courant de fuite induit par les particules d'or résiduelles. Avec un nettoyage efficace, sans traces d'or détectées¹⁹, une caractéristique de diode est observée [131]. Un nettoyage efficace du cuivre est nécessaire.

Après la croissance des nanofils, différentes structures sont observées au sommet des nanofils. En refroidissant, la goutte se solidifie selon la phase cristalline Cu_3Si d'après le diagramme de phase $Cu-Si$. Nous avons cependant observé une forte concentration d'oxygène dans la goutte pour les réseaux de nanofils (voir figure 3.49). La présence de l'oxygène en forte

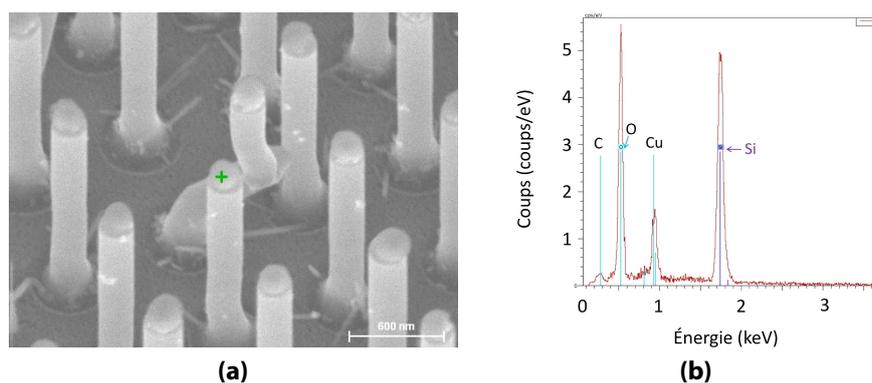
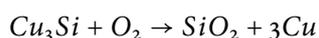


Figure 3.49 – Analyse de la goutte après croissance. **(a)** Image SEM avec une croix indiquant la position de la mesure EDX et **(b)** résultat de la mesure EDX. [NW2011-54-C15]

concentration peut être reliée à l'oxydation du silicium catalysée par la présence du silicure de cuivre. Ce phénomène a récemment été observé sur des nanofils catalysés au cuivre par une équipe du CEA Létì [93]. Dans leur article, l'hypothèse d'une réaction d'oxydation du nanofil de silicium selon la réaction suivante est avancée :



Le cuivre nouvellement créé consommerait ensuite le silicium du nanofil pour reformer le silicure de cuivre Cu_3Si [93]. Ces hypothèses s'appuient sur l'observation d'atomes d'oxygène, de cuivre et de silicium sur le bout des nanofils. Nos observations sont très similaires.

L'utilisation d'une solution de gravure du cuivre n'est donc pas suffisante. Sur la figure 3.50 page suivante, le résultat d'une attaque chimique (acide fluorhydrique puis eau régale) sur un nanofil est présenté. Une particule est encore visible au sommet des fils. L'analyse chimique par EDX révèle sa composition en oxygène et silicium, le pic associé au cuivre est plus faible qu'avant la gravure. Le cuivre résiduel semble être protégé de l'attaque chimique par le SiO_x .

Afin d'éliminer cette particule, plusieurs traitements chimiques ont été testés. Un traitement qui permet le retrait complet de ces particules de SiO_x est le suivant :

- gravure dans une solution d'*HF* 40% pendant 10 minutes
- eau régale pendant 10 minutes
- *HF* 40% pendant 10 minutes
- solution commerciale « chrome etch » pendant 10 minutes. Cette solution grave aussi le cuivre et est composé notamment de Cérium.

¹⁹. La présence d'or est détectée en SEM et TEM par des mesures EDX.

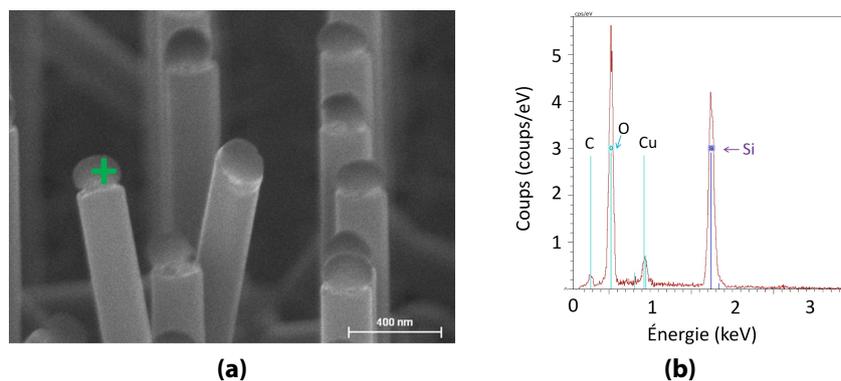


Figure 3.50 – Analyse de la goutte après un traitement HF puis eau régale. **(a)** Image SEM avec une croix indiquant la position de la mesure EDX. **(b)** Résultat de mesure EDX. [NW2011-54-C14]

Une image SEM de nanofils après un tel traitement chimique est visible sur la figure 3.51 page suivante. Aucune particule n'est visible au sommet des nanofils. De plus, des analyses EDX ne révèlent pas la présence de *Cu* ou d'oxygène. Nous considérons donc que ce traitement chimique est efficace pour graver le catalyseur après la croissance des nanofils.

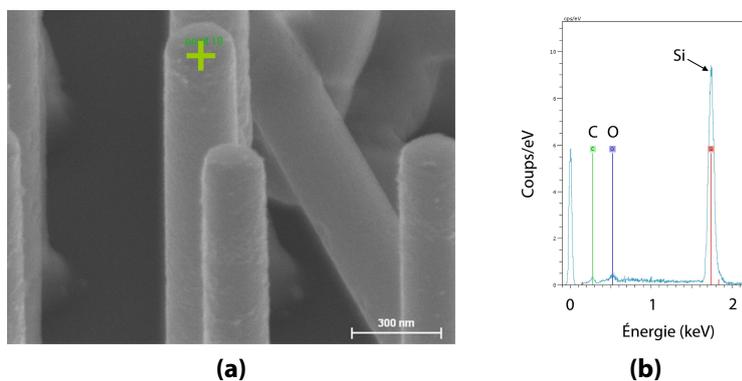


Figure 3.51 – Analyse de la goutte après un traitement chimique HF puis eau régale puis HF puis chrome etch. **(a)** Image SEM avec une croix indiquant la position de la mesure EDX. **(b)** Résultat de mesure EDX. [NW2012-13-A2]

Des observations SEM plus détaillées ont cependant permis de voir l'impact du traitement chimique sur la surface des nanofils. La figure 3.52 page suivante présente une vue rapprochée d'un nanofil en sortie de croissance et d'un autre nanofil après le traitement chimique de retrait du catalyseur. On peut distinguer une rugosité plus importante sur la surface du nanofil après traitement chimique de retrait du catalyseur. Nous avons aussi vérifié que le traitement chimique ne diminuait pas le diamètre moyen des nanofils. Sur la figure 3.52 page ci-contre, le nanofil après gravure est un nanofil non vertical dont le diamètre est réduit pendant la croissance.

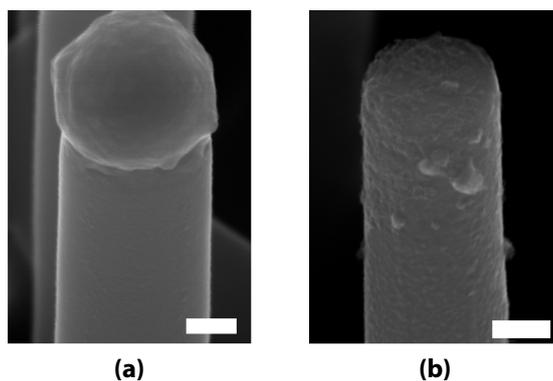


Figure 3.52 – Images SEM haute résolution de nanofils avant et après gravure chimique du catalyseur après un traitement HF puis eau régale puis HF puis chrome etch. La barre d'échelle vaut 100 nm. Les deux nanofils analysés sont différents, ce qui explique la différence de diamètre. [NW2012-13-A2]

3.2.4 Bilan et choix du catalyseur pour la réalisation de la cellule solaire

Nous avons démontré que la croissance de nanofils de silicium cristallin était possible avec le catalyseur aluminium et le catalyseur cuivre. La température de croissance pour l'aluminium se situe à 600 °C et 800 °C pour le cuivre. Les pressions partielles de silane utilisées sont sensiblement différentes.

L'avantage du catalyseur aluminium par rapport au cuivre est sa plus faible température de croissance de nanofils. En revanche, le contrôle de la morphologie et de la structure cristallographique des nanofils est difficile. De plus, le dopage du nanofil est contrôlé par l'incorporation des atomes d'aluminium dans le nanofil. Avec le catalyseur cuivre, la qualité cristallographique est très bonne, avec des nanofils cristallins sans couche amorphe de surface. De plus, le contrôle du dopage peut être effectué par l'ajout de gaz dopant pendant la croissance.

La croissance de réseaux de nanofils de silicium avec le catalyseur cuivre a été démontrée, avec des taux de verticalité de l'ordre de 75% pour les nanofils dopés au bore. Le catalyseur cuivre nous paraît donc comme plus prometteur pour la fabrication à court terme de cellules solaires. Nous utiliserons donc les expériences concernant la fabrication de réseaux de nanofils avec le catalyseur cuivre comme point de départ pour la fabrication des cellules solaires à nanofils.

3.3 Cellule solaire à nanofils de silicium

Dans cette partie, nous détaillerons le protocole de fabrication de la cellule solaire à nanofils que nous avons réalisée. Les performances photovoltaïques seront ensuite mesurées et interprétées.

La structure finale de la cellule solaire à nanofils est illustrée sur le schéma de la figure 3.53. La prise de contact est réalisée grâce à une grille métallique. Une partie de cette grille est déposée sur une zone sans nanofil afin d'éviter de les endommager avec la pointe de mesure.

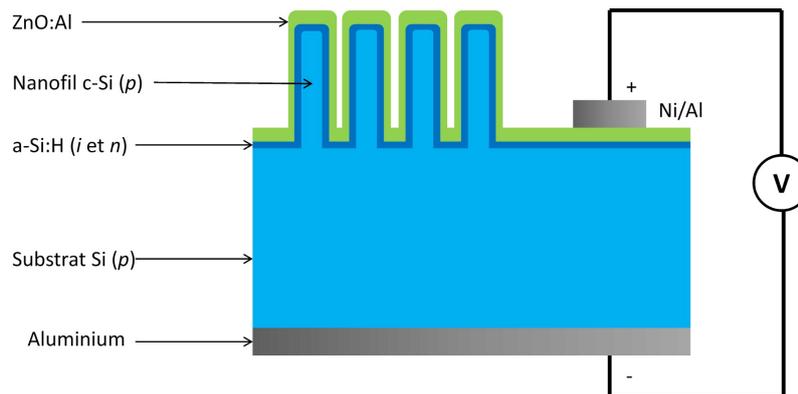


Figure 3.53 – Schéma de la cellule solaire à nanofils. Les différentes couches ne sont pas à l'échelle.

3.3.1 Protocole de fabrication

Préparation du substrat

1. Le substrat de croissance est une plaquette de silicium cristallin, de résistivité 6-12 Ω cm et d'épaisseur 550 μ m. Une oxydation en voie sèche est réalisée de manière à obtenir une épaisseur d'oxyde de 80 nm. Une résine photosensible est ensuite déposée sur la plaquette. L'insolation est réalisée à l'aide d'un stepper automatique. Le motif est composé d'un réseau carré de ronds de 400 nm de diamètre et d'une période de 800 nm. La résine insolée est développée par voie chimique. Les étapes citées précédemment sont réalisées au CEA Léti.
2. La plaquette de silicium est découpée par clivage mécanique en échantillons carrés d'environ 2 cm de côté.
3. Le dépôt du catalyseur est réalisé comme décrit à la sous-section 3.2.3 page 95 : l'oxyde de silicium est d'abord gravé dans une solution de *HF* diluée. Une épaisseur de 65 nm de cuivre est ensuite déposée dans un bâti d'évaporation à canon à électrons. Cette épaisseur permet d'obtenir des nanofils de diamètre d'environ 300 nm.
4. Pour le *lift-off*, l'échantillon est laissé à tremper dans l'acétone pendant 10 minutes sans agitation, puis pendant 10 minutes sous ultra-sons. Le rinçage s'effectue dans de l'isopropanol sous ultra-sons pendant 10 minutes. Les échantillons sont enfin rincés à l'eau distillée et séchés sous un flux d'azote.

Croissance de l'assemblée de nanofils

Les paramètres de croissance que nous avons choisis sont ceux qui permettent d'obtenir des nanofils dopés avec une grande proportion de nanofils à orientation verticale. La hauteur des nanofils visés est d'environ 1,5 μm . Les paramètres de croissance sont les suivants : pression totale dans la chambre de 20 Torr, flux de silane de 10 sccm, flux de HCl de 70 sccm, flux de B_2H_6 concentré à 8% dans l'hydrogène de 10 sccm. La température de croissance est 800 °C. Le temps de croissance est fixé à 5 minutes. Le dopage visé est d'environ $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Nettoyage du catalyseur

Le nettoyage du catalyseur est réalisé en voie chimique par une succession de bains :

- gravure dans une solution d' HF 40% pendant 10 minutes
- eau régale pendant 10 minutes
- HF 40% pendant 10 minutes
- solution commerciale « chrome etch » pendant 10 minutes.

L'échantillon est ensuite rincé à l'eau distillée et séché sous un flux d'azote.

Création de la jonction

La jonction est créée par un dépôt de $a\text{-Si:H}$ intrinsèque et de type n . Avant l'introduction dans la chambre de dépôt PE-CVD, l'échantillon subit une gravure à l'acide fluorhydrique dilué pour graver l'oxyde natif des flancs des nanofils. Les paramètres du dépôt PE-CVD sont ajustés pour que la conformité des dépôts soit maximale et qu'une épaisseur minimale d'environ 20 nm soit déposée sur les flancs et entre les nanofils au niveau du substrat. Pour cela, le temps de dépôt de la couche de $a\text{-Si:H}$ intrinsèque est fixé pour obtenir une épaisseur nominale sur substrat plan de 50 nm. De même, l'épaisseur de la couche n est fixée à une épaisseur nominale sur substrat plan de 25 nm. Le dopage de la couche dopée n est d'environ $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Oxyde transparent conducteur

Un oxyde transparent conducteur est ensuite déposé sur les nanofils de façon conforme. Cette couche doit être couvrante afin d'assurer une continuité électrique sur toute la surface des nanofils et de l'espace entre les nanofils. Le matériau choisi est l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al). Nous visons une épaisseur nominale sur substrat plan de 365 nm ce qui correspond à une épaisseur sur les flancs des nanofils d'environ 100-200 nm. La résistivité du ZnO:Al est de $1,2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$.

Une image SEM des couches de $a\text{-Si:H}$ et de ZnO:Al après dépôt sur les nanofils est présentée sur la figure 3.54 page suivante.

Les épaisseurs des couches de $a\text{-Si:H}$ et ZnO:Al peuvent varier fortement suivant la morphologie des nanofils. En effet, lorsque les nanofils ne sont pas verticaux, l'épaisseur déposée sur les flancs et sur la partie plane sous les nanofils sera réduite à cause des effets d'ombrage. Un exemple de ce phénomène est illustré sur la figure 3.55 page suivante.

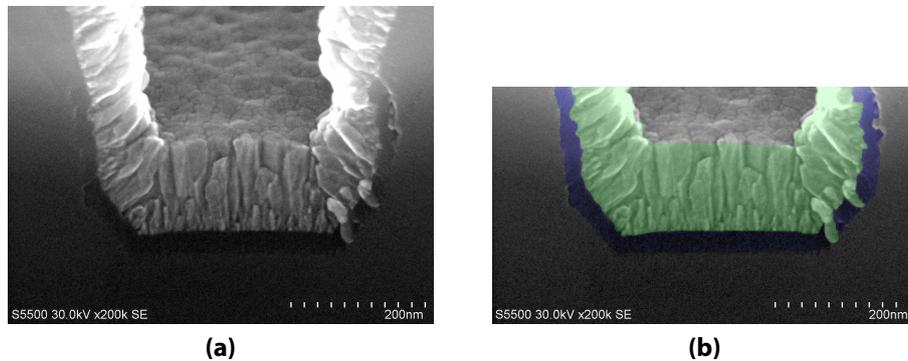


Figure 3.54 – Images SEM d'une cellule à nanofils avec les couches de $a\text{-Si:H}$ et de ZnO:Al déposées. La vue est centrée entre deux nanofils adjacents. **(a)** Image originale et **(b)** utilisation de couleurs pour faire apparaître les différentes couches ($a\text{-Si:H}$ en bleu et ZnO:Al en vert).

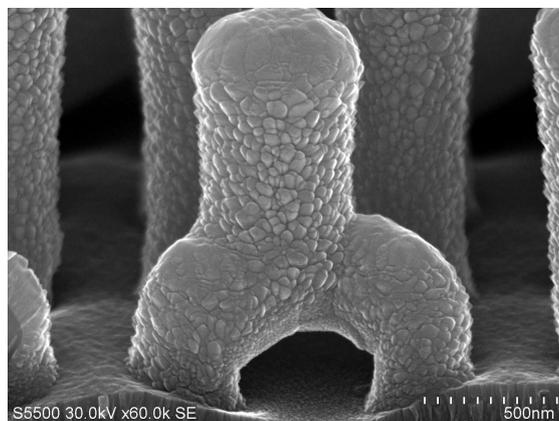


Figure 3.55 – Image SEM d'une cellule à nanofils qui montre la variation d'épaisseur du ZnO:Al en fonction de la morphologie des nanofils. Sur cette image, on peut voir un nanofil issu de la rencontre de deux nanofils adjacents dont les directions de croissance n'étaient pas verticales ce qui a provoqué leur rencontre et la croissance d'un seul nanofil. L'épaisseur de ZnO:Al sous ce nanofil est fortement réduite par effet d'ombrage.

Contacts électriques

La face arrière est ensuite recouverte d'une couche mince d'aluminium de 150 nm d'épaisseur. Pour la face avant une grille métallique de collecte est déposée sur les nanofils et sur la partie sans nanofils selon le schéma de la figure 3.56. La grille est composée d'une bi-couche de nickel et d'aluminium ayant pour épaisseur respective 50 et 500 nm.

La grille métallique est déposée de telle sorte que le bus de la grille soit sur la zone sans nanofils et que les 5 doigts de la grille (d'une largeur de 100 μm) soient sur les nanofils. Ainsi, l'ombrage de la grille est majoritairement sur la partie sans nanofils. Cela nous permet d'obtenir une réponse photovoltaïque qui provient en plus grande proportion de la zone avec nanofils par rapport à la zone sans nanofils. La surface totale de la cellule est de 0,7 cm^2 (voir figure 3.56).

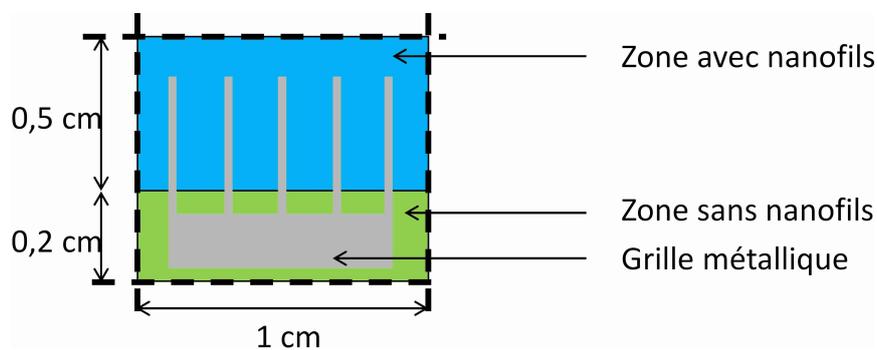


Figure 3.56 – Schéma de la cellule solaire à nanofil vue de haut, avec la grille métallique en couleur grise.

Isolation électrique

L'isolation des cellules s'effectue à l'aide d'un scribeur mécanique qui permet de choisir avec précision la position des traits d'isolation. Cette méthode permet une grande répétabilité de l'isolation de la cellule. Les traits d'isolation sont visibles en pointillés sur le schéma de la figure 3.56.

3.3.2 Résultats photovoltaïques

Images SEM

Une image SEM de la cellule ainsi réalisée est présentée sur la figure 3.57 page suivante. La couche de métal est continue au sommet des fils ; elle permet ainsi de diminuer la résistance série associée au transport de charge dans le ZnO:Al . La partie haute des nanofils est plus large du fait des dépôts successifs qui sont directifs.

Mesures électriques

Les mesures de courant tension dans l'obscurité et sous illumination dans un simulateur solaire sont présentées sur la figure 3.58 page suivante. La caractéristique de diode est présente ce qui confirme la formation de la jonction.

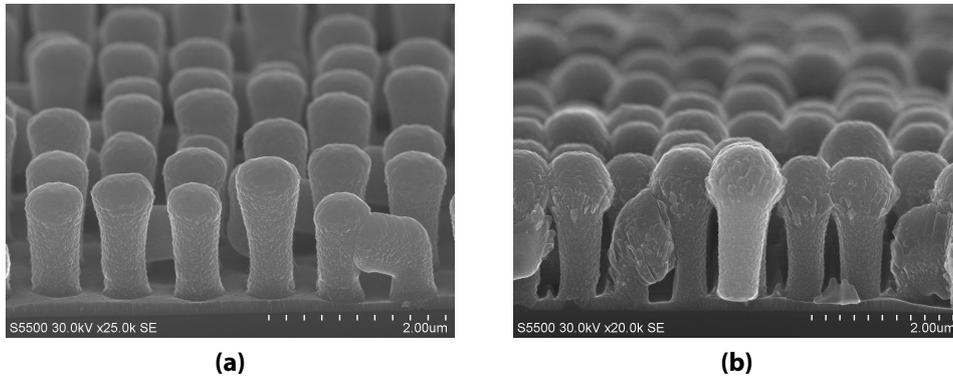


Figure 3.57 – Images SEM de la cellule finale sur (a) une zone sans grille et (b) sur une zone correspondant à un doigt de la grille métallique. Dans les zones sans électrode métallique, les nanofils sont connectés électriquement entre eux par le ZnO:Al ; les sommets des nanofils situés sous l'électrode métallique sont connectés électriquement entre eux par le métal. [NW2012-03-puce7]

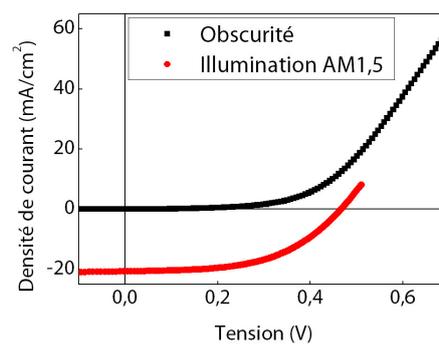


Figure 3.58 – Caractéristique courant-tension de la cellule à nanofils. [NW2012-03-puce7-grille]

Les analyses de la courbe sous obscurité (figure 3.59) ont permis de déterminer les valeurs des résistances séries et parallèles. Le tableau 3.7 récapitule les performances de la cellule solaire à nanofils.

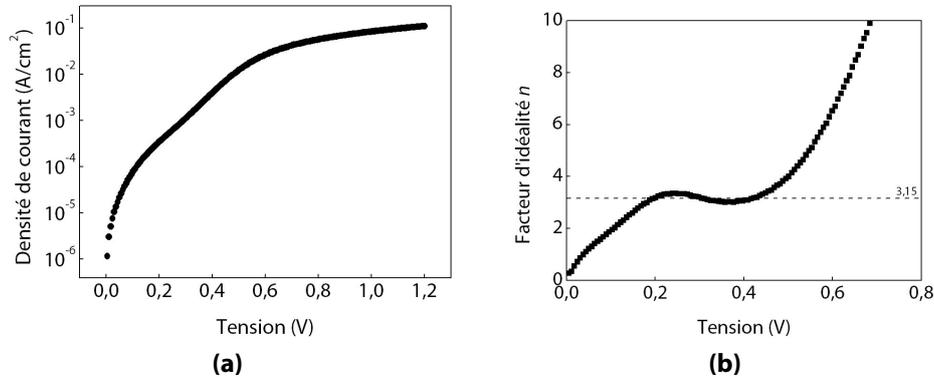


Figure 3.59 – (a) Caractéristique courant-tension de la cellule à nanofils sous obscurité et (b) facteur d'idéalité n associé. [NW2012-03-puce7-grille]

V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	rendement (%)	R_s (Ω cm ²)	R_p (Ω cm ²)	n -	J_{00} (A/cm ²)
467	21,6	52,6	5,09	7,28	$2,59 \times 10^3$	$\sim 3,15$	$\sim 3 \times 10^{-5}$

Table 3.7 – Résultats électriques de la cellule solaire à nanofils avec les différents paramètres extraits

Dans notre dispositif, trois types de jonctions sont connectées en parallèle :

- la jonction radiale créée autour des nanofils ;
- la jonction plane située sur la zone sans nanofils ;
- la jonction plane située sur la zone entre les nanofils.

Ces trois jonctions sont en parallèle car elles sont soumises à la même tension. Le V_{oc} total mesuré du dispositif sera donc supérieur ou égal au V_{oc} minimum des trois jonctions. La jonction créée sur le substrat plan a été caractérisée sur un échantillon de contrôle sans nanofils. Cet échantillon a subi les mêmes procédés de dépôts que la cellule à nanofils. On peut donc considérer qu'il représente bien la zone sans nanofils. Son V_{oc} mesuré est d'environ 690 mV.

La jonction située sur la zone plane entre les nanofils peut être considérée comme similaire à la jonction plane sans nanofil (la seule différence étant l'épaisseur des couches de a -Si:H et de ZnO:Al). C'est donc la jonction située sur les nanofils qui impose un V_{oc} de 467 mV à la cellule finale. Cette valeur est une borne supérieure du V_{oc} effectif de la jonction des nanofils. La réduction par rapport à la partie plane de l'ordre de 220 mV indique un taux élevé de recombinaisons dans les nanofils (à l'interface entre le silicium cristallin et le a -Si:H ou dans le fil cristallin). La valeur du V_{oc} de notre dispositif est comparable aux meilleures cellules à nanofils de la littérature obtenues par croissance catalysée (voir table 1.2 page 19).

La valeur du facteur d'idéalité n est élevée ce qui indique de fortes recombinaisons dans la cellule et des pertes liées à de fortes résistances parasites. Le courant photogénéré est comparable à la valeur obtenue par le groupe d'IBM (18 mA cm^{-2}) pour une jonction créée

par un dépôt de couche mince [13]. La résistance série est supérieure aux valeurs optimales (environ $1 \Omega \text{ cm}^2$), ce qui entraîne la baisse du facteur de forme à une valeur de 52,6 %, qui reste néanmoins supérieure aux deux valeurs de la littérature des jonctions créées par dépôt de couches minces (37 % pour l'équipe d'IBM [13] et 28 % pour l'équipe de General Electric [16]). Le rendement de conversion est prometteur et dépasse les valeurs de la littérature à l'exception des travaux de Caltech sur des nanofils de tailles micro-métriques avec une jonction créée par diffusion.

La mesure de réflexion de la cellule est présentée sur la figure 3.60. On peut remarquer des oscillations qui peuvent provenir des interférences dans les couches de ZnO:Al sur la partie plane entre les nanofils. Les valeurs de réflexion restent relativement basses (environ 10 %) pour toute la gamme de longueurs d'ondes utiles pour la conversion photovoltaïque ce qui indique une bonne absorption de la lumière dans le dispositif.

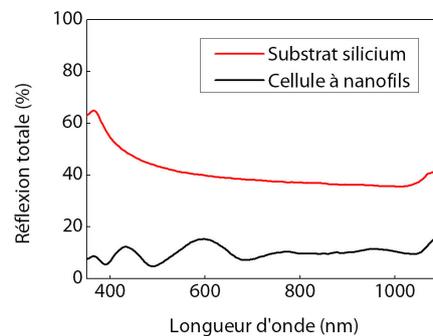


Figure 3.60 – Mesures de réflectivité de la cellule à nanofils comparée à un substrat de silicium.
[NW2012-03-puce7]

Grâce à cette mesure, on peut calculer le rendement quantique interne (IQE pour *internal quantum efficiency*), qui détermine la fraction d'électrons collectés par rapport au nombre d'électrons photogénérés (ou de photons absorbés par la cellule). Le rendement quantique interne est défini par la formule suivante :

$$\text{IQE}(\lambda) = \frac{\text{EQE}(\lambda)}{\text{Absorption optique}(\lambda)} = \frac{\text{EQE}(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (3.7)$$

avec $R(\lambda)$ la réflexion totale et EQE le rendement quantique externe.

Les rendements quantiques externe et interne sont tracés sur la figure 3.61 page ci-contre. La caractéristique de l'IQE n'est pas optimale puisque les valeurs sont inférieures à 100 %. Un pic de conversion se situe à la longueur d'onde 750 nm avec une valeur de 92 %. L'absorption des photons dans les couches de ZnO:Al et de $a\text{-Si:H}$ induit une faible collecte des porteurs aux faibles longueurs d'ondes. La perte aux grandes longueurs d'ondes est due aux recombinaisons en face arrière du substrat à l'interface avec le contact aluminium. Un moyen de diminuer ces recombinaisons en face arrière serait d'introduire une couche passivante de $a\text{-Si:H}$ et de déposer une couche d'oxyde transparent pour prendre le contact (c'est la technologie qu'utilise actuellement Sanyo).

Mesures EBIC

Les mesures de rendement quantique sur les couches planes permettent d'estimer l'efficacité de la collecte en fonction de la profondeur sondée. Sur la cellule à nanofils, du fait de sa struc-

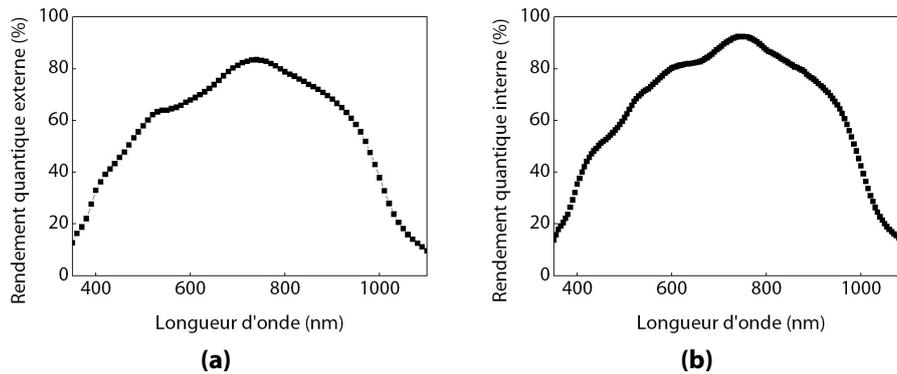


Figure 3.61 – Mesure de rendement quantique (a) externe et (b) interne de la cellule à nanofils

ture particulière on ne peut pas remonter à ces informations (à l'exception des très faibles et très grandes longueurs d'ondes) : le spot d'illumination lors de la mesure EQE illumine les nanofils et les zones planes entre les nanofils.

Principe de fonctionnement Un moyen de générer des porteurs de manière très localisée et donc de distinguer la collecte des porteurs dans les nanofils est d'utiliser l'EBIC (*electron beam induced current*). Cette technique de mesure utilise le même principe que le SEM : un faisceau d'électrons de haute énergie (entre 1 et 30 keV) est focalisé sur une zone de l'échantillon et va générer localement des porteurs. Les porteurs générés dans la jonction (la zone de charge d'espace) sont séparés, de même que ceux générés suffisamment proche de la jonction. On peut les mesurer à l'aide d'un ampèremètre suffisamment précis (en général un pico-ampèremètre) connecté aux bornes de la cellule. Les porteurs minoritaires générés loin de la jonction se recombinent avant d'être collectés et ne sont donc pas détectés. Le courant aux bornes de la cellule est appelé courant EBIC. La valeur du courant EBIC est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la valeur du courant du faisceau d'électrons. Le faisceau d'électrons est ensuite déplacé sur une autre zone de l'échantillon afin de générer des porteurs à un autre endroit. On peut ainsi obtenir une cartographie du courant EBIC de l'échantillon. Le contraste de l'image EBIC est indexé sur la valeur du courant EBIC mesuré. Ainsi, un pixel noir signifie qu'il n'y a pas de courant généré dans la zone analysée et inversement le blanc symbolise le courant EBIC maximum mesuré. Les valeurs de gris correspondent ensuite aux différentes valeurs du courant EBIC. En scannant toute la surface de l'échantillon, on peut acquérir une image SEM ainsi qu'une image correspondante au courant EBIC simultanément. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de générer des porteurs de façon très localisée. On peut ainsi vérifier la contribution des différentes zones du dispositif (nanofils, zones planes) sur le courant total mesuré (courant de court-circuit) sous le simulateur solaire.

Pour les analyses quantitatives de longueur de diffusion, il faut se placer dans un régime de faible injection ; c'est à dire que la quantité de porteurs minoritaires créée est inférieure au dopage du matériau analysé. En revanche, les mesures qualitatives peuvent être effectuées dans des conditions de forte injection.

Résultats Pour les mesures en vue de dessus, une tension d'accélération de 10 kV a été choisie. À cette tension d'accélération, le faisceau d'électrons traverse une couche de *ZnO:Al*

de 365 nm et une couche de *a-Si:H* de 75 nm et génère des porteurs dans le silicium cristallin. Ce résultat a été vérifié sur une zone ne contenant pas de nanofils. Un courant EBIC est en effet détecté sur la partie sans nanofils, sur la partie droite de l'image de la figure 3.62.

Les résultats de la mesures EBIC ainsi que l'image SEM associée sont présentées sur la figure 3.62. Sur l'image EBIC, les pixels blancs correspondent à une valeur de courant de 15 nA et les pixels noirs à une valeur nulle. La zone analysée est intéressante puisqu'elle contient

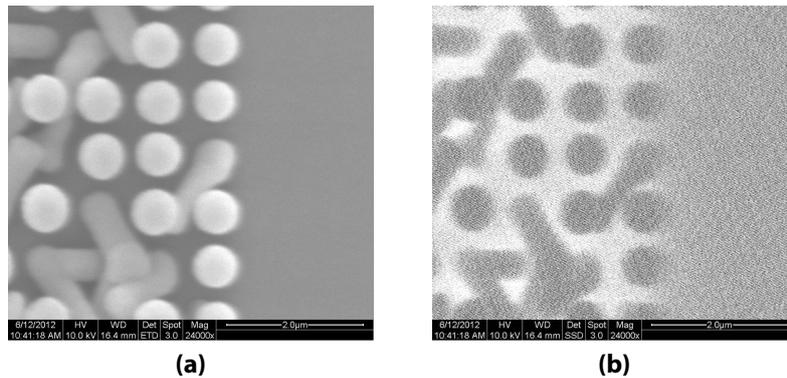


Figure 3.62 – (a) Image SEM de la cellule à nanofils vue de haut et (b) cartographie du courant EBIC associé. La tension d'accélération utilisé est de 10 kV et le courant du faisceau d'électron est d'environ 16 pA.

des nanofils, la partie plane entre les nanofils et une zone sans nanofil à droite. La partie sans nanofils (de droite) est composée de couches avec les épaisseurs suivantes : *ZnO:Al* 365 nm et *a-Si:H* 75 nm. Sur la partie plane entre les nanofils, les épaisseurs de *ZnO:Al* et de *a-Si:H* sont respectivement de (80 ± 20) nm et (30 ± 20) nm environ. Sur le sommet des nanofils, les épaisseurs sont les mêmes que pour la zone sans nanofils. On considère donc qu'il y a génération de porteurs dans les nanofils lorsque le faisceau d'électrons provient du haut des nanofils.

L'image EBIC montre que la partie qui génère le plus de courant est la jonction plane située entre les nanofils. Les nanofils quant à eux génèrent peu de courant. Des valeurs précises du courant généré ont été mesurées avec un pico-ampèremètre : sur un nanofil, la valeur du courant EBIC mesurée est de 1 nA, entre les nanofils le courant mesuré est de 15 nA ; enfin sur la zone qui ne contient pas de fils le courant EBIC est de 5 nA. Sachant que la valeur du courant du faisceau d'électrons est de 16 pA environ, le courant EBIC mesuré dans les différentes zones provient bien de la séparation par une jonction des porteurs générés par le faisceau d'électrons. Ce résultat indique qu'une jonction est bien présente dans les nanofils mais que la collecte des porteurs n'est pas optimale. Les nanofils ne contribuent pas de façon majoritaire au courant généré par la cellule. Des mesures complémentaires en tranche ont aussi confirmé ce résultat.

Les causes du faible courant collecté par les nanofils peuvent être les suivantes :

1. les recombinaisons à la jonction (et éventuellement dans le cœur) des fils sont importantes à cause d'une forte densité de défauts de surface des nanofils. Les porteurs créés se recombinent avant d'être collectés. D'après des études par simulations, un fort taux de recombinaison dans la zone de déplétion ou à l'interface nanofil-*a-Si:H* doit conduire à une baisse significative du V_{oc} [5]. Cet effet a été observé pour nos échantillon : un V_{oc}

de 467 mV est mesuré sur la cellule à nanofils alors que sans nanofils, on mesure un V_{oc} de 692 mV sur une cellule de contrôle (avec le même substrat que celui utilisé pour la cellule à nanofils). De plus, la valeur élevée du courant de recombinaison sous obscurité J_{oo} confirme cette hypothèse (J_{oo} du dispositif à nanofils est de 3×10^{-5} A/cm² contre 1×10^{-8} A/cm² pour la cellule de contrôle). La surface des nanofils semblent être dégradée par le nettoyage chimique de retrait du catalyseur. Des études en microscopie TEM doivent être réalisées pour confirmer cette dégradation de la surface.

2. L'autre hypothèse consiste en le fait que les fils de silicium sont entièrement déplétés. Dans ce cas, le champ électrique dans le nanofil est faible et ne permet pas de séparer les porteurs photo-générés. La forte densité de porteurs majoritaires près de la jonction entraîne alors un taux de recombinaison élevés entre les porteurs majoritaires et minoritaires [132]. Ces recombinaisons des porteurs majoritaires près de la jonction (à la surface de la partie cristalline des fils) entraînent une forte réduction du courant. Cependant, ce type de recombinaison devrait avoir pour conséquence une baisse du courant mais pas du V_{oc} [18]. Nous excluons donc cette hypothèse, d'autant plus que le dopage des fils semble être suffisamment élevé pour que le cœur cristallin ne soit pas entièrement déplété (voir paragraphe 3.2.3 page 98). Une cellule avec un dopage plus important est en cours de réalisation pour confirmer ce point.

Afin de vérifier qu'un fort taux de recombinaison est présent, des mesures de temps de vie peuvent être réalisées sur les cellules complètes. Il est ainsi possible d'étudier l'influence de la couche de a-Si:H sur le temps de vie des porteurs minoritaires dans les nanofils. De telles mesures nécessitent d'utiliser des appareillages sophistiqués (laser femto-seconde pour des mesures optiques de type pump-probe) et sont en cours de réalisation lors de l'écriture de ce manuscrit.

3.3.3 Voies d'amélioration et conclusion

En conclusion, un procédé complet de fabrication de cellules solaires à fils de silicium a été démontré. La caractéristique de diode a été prouvée par des mesures de courant sous obscurité et sous illumination. Les performances de la cellule sont les suivantes : $J_{sc}=21,6$ mA cm⁻², $V_{oc}=467$ mV, FF=52,6 % et un rendement de conversion de 5,09 %. Des mesures EBIC ont permis de montrer que la collecte des porteurs est faible dans les nanofils de silicium. Ainsi le courant généré par la cellule solaire provient majoritairement du substrat. Cependant, une jonction radiale fonctionnelle autour des nanofils a bien été créée (comme le montre le V_{oc} de 467 mV et le courant EBIC non nul au niveau des nanofils).

La raison la plus probable de la mauvaise collecte des porteurs au niveau des nanofils est le taux élevé de recombinaisons des porteurs minoritaires à l'interface fil/silicium amorphe et dans le cœur des nanofils. Ces recombinaisons peuvent provenir d'états de surface créés par le nettoyage chimique du catalyseur. Ces états de surface à la surface des nanofils seraient mal passivés par la couche de a-Si:H. Il est aussi probable qu'une contamination en cuivre de surface subsiste, bien que des observations en TEM n'aient pas confirmé cette hypothèse (voir figure 3.46 page 99). De la même manière qu'avec les nanofils dont la croissance est catalysée à l'aluminium, la contamination au cuivre pourrait être révélée par des mesures en SIMS ou en tomographie à sonde atomique [110].

Afin d'augmenter les performances de la cellule, les pertes de collecte des porteurs dans les nanofils doivent être diminuées. L'augmentation de la qualité de l'interface fil/jonction

peut passer par une augmentation de la qualité de la couche de silicium amorphe déposée et par une optimisation du nettoyage chimique des fils avant dépôt.

D'autres moyens de création de la jonction peuvent aussi être envisagés. L'utilisation de la diffusion d'espèces dopantes pourrait permettre de créer une jonction « enterrée » dans les nanofils. La jonction est alors située plus profondément dans le cœur cristallin du fil. Les états électroniques à la surface du nanofil cristallin ne seraient donc plus situés à la jonction. D'après les études théoriques du groupe de Caltech, les états électroniques situés à la jonction ont le plus d'effet sur les performances de la cellule (notamment sur la baisse du V_{oc}) [5]. C'est avec ce type de jonction enterrée que les V_{oc} les plus élevés sont obtenus dans la littérature [12, 131].

Un autre moyen d'étudier la jonction serait de mesurer les performances d'un fil unique. Après avoir créé la jonction, on peut décrocher les fils du substrats et contacter la partie cristalline et le $a\text{-Si:H}$ en utilisant les outils de photo-lithographie déjà décrits dans ce manuscrit. Ce type d'expérience a déjà été réalisé avec succès par d'autres groupes [17, 133] et pourrait donc être utilisé pour notre étude.

Afin d'augmenter l'absorption dans les fils, des dispositifs avec des hauteurs de fils plus importantes peuvent être envisagés [134]. Une étude sur le dopage dans les nanofils est aussi à explorer.

Chapitre 4

Conclusion

L'objectif de cette thèse porte sur l'étude et la fabrication de cellules solaires à nanofils de silicium cristallin. Les assemblées de nanofils de silicium à jonctions radiales combinent l'avantage d'une absorption optique supérieure à une couche mince de même épaisseur, et celui d'un relâchement de la contrainte de pureté électronique du matériau pour obtenir une bonne collecte des porteurs photogénérés.

Afin de se placer dans le cas d'un système modèle, nous avons choisi de réaliser les croissances de fils sur un substrat de silicium <111>, afin d'obtenir une forte proportion de nanofils à orientation verticale. La première partie de l'étude a consisté à étudier la croissance de nanofils de silicium avec deux catalyseurs alternatifs au catalyseur historique et communément utilisés par les laboratoires (l'or) : l'aluminium et le cuivre. Les avantages et les inconvénients de chaque catalyseur ont ensuite été analysés et comparés afin de choisir celui qui permet la fabrication d'un dispositif fonctionnel pendant la durée de la thèse. Dans une seconde partie, un dispositif expérimental à nanofils de silicium périodiquement distribués a été réalisé et ses performances photovoltaïques ont été caractérisées.

La croissance de nanofils à l'aide du catalyseur aluminium a d'abord été étudiée. La température de croissance influence grandement la nature des fils obtenus. Une température minimum de 600 °C est nécessaire pour catalyser la croissance de nanofils monocristallins. La pression partielle de silane a une influence sur la qualité morphologique et cristallographique des nanofils : des pressions partielles de silane élevées produisent des nanofils avec un cœur cristallin et une coquille de silicium amorphe de quelques nanomètres d'épaisseur. De plus, des analyses en TEM ont montré que de nombreux défauts cristallins (de type macles et fautes d'empilement) sont présents sur la partie cristalline. La réduction de la pression partielle de silane utilisée pendant la croissance permet la fabrication de nanofils monocristallins, avec une faible densité de défauts cristallins, sans couche de silicium amorphe.

La contamination à l'aluminium des nanofils a été détectée par des mesures SIMS à des valeurs de l'ordre de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Une partie de ces atomes sont distribués dans la maille cristalline du fil, dans des sites substitutionnels et agissent donc comme dopants de type p : des mesures électriques ont permis de remonter à un taux de dopage actif de l'ordre de $(5 \pm 2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La majoritaire partie des atomes d'aluminium incorporés dans les nanofils ne sont donc pas actifs électriquement. La détection d'atomes d'aluminium en grande quantité dans les macles (environ 10 fois supérieure à la quantité présente dans la partie cristalline sans défauts des fils) a été révélée pour la première fois par des mesures EDX en TEM à haute

résolution. La maîtrise de la contamination à l'aluminium est la future étape à maîtriser dans la croissance des nanofils catalysée à l'aluminium.

La possibilité de maîtriser le taux de dopage par l'ajout de gaz dopants au cours de la croissance est aussi à étudier. Une nouvelle méthode pour graver le catalyseur aluminium dans la chambre de croissance à l'aide du gaz HCl a été démontrée et permet un gain de temps et de manipulation important et permet également d'envisager un procédé de fabrication de cellules photovoltaïques sans rupture de vide.

Le catalyseur cuivre a ensuite été étudié pour la croissance de nanofils. Des températures de l'ordre de 750-800 °C sont nécessaires pour permettre la croissance de nanofils monocristallins. L'introduction du gaz HCl au cours de la croissance permet de réduire le dépôt non catalytique sur les flancs des nanofils en cours de croissance ; ainsi des nanofils rectilignes ou coniques peuvent être obtenus en ajustant le rapport HCl/SiH_4 . La croissance de nanofils dopés de type p a été démontrée grâce à l'introduction du gaz B_2H_6 au cours de la croissance. L'efficacité du dopage jusqu'à des valeurs élevées ($>2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) a été prouvée par des mesures Raman et par des mesures électriques. La gravure du catalyseur est possible grâce à une succession de bains chimiques.

Le contrôle du dopage est plus efficace et plus précis avec le catalyseur cuivre. De plus, le contrôle de la morphologie des nanofils est facilité par l'utilisation du gaz HCl au cours de la croissance. Pour la fabrication de notre dispositif photovoltaïque, le cuivre a donc été choisi comme catalyseur de croissance des nanofils. Afin de limiter le nombre de paramètres, un système modèle constitué d'une assemblée périodique de nanofils de diamètre contrôlé a été réalisé. Pour cela, le catalyseur cuivre a été déposé sur un substrat de silicium selon un motif périodique contenant des trous de diamètre 400 nm. L'optimisation de la verticalité de la croissance des nanofils a été réalisée en jouant sur la pression partielle de SiH_4 et sur le rapport HCl/SiH_4 . L'optimum de verticalité est atteint pour des valeurs de $p(SiH_4)=18$ mTorr et un rapport volumique $HCl/SiH_4=7$ avec un taux de fils verticaux de l'ordre de 87 %. Pour la réalisation de la cellule solaire, une assemblée de nanofils dopés de type p d'une hauteur totale d'environ 1,5 μm a été fabriquée. Le diamètre des nanofils est d'environ 300 nm. La jonction est créée par le dépôt d'une couche de $a\text{-Si:H}$ de 75 nm d'épaisseur nominale. Le contact électrique a été assuré par le dépôt d'un oxyde transparent conducteur et d'une grille métallique. Les performances photovoltaïques obtenues sont comparables à l'état de l'art. Le point important concerne la tension en circuit ouvert, V_{oc} qui atteint une valeur de 467 mV. Le rendement final de la cellule est supérieur à 5%. Des caractérisations complémentaires ont mis en évidence l'impact du substrat dans le courant photogénéré. Le dispositif souffre d'un problème de collecte des porteurs au niveau des nanofils de silicium. Le point bloquant pourrait être l'interface entre le nanofil de silicium cristallin et la couche de $a\text{-Si:H}$ qui pourrait contenir une trop grande densité de centres recombinants, probablement induite par le nettoyage chimique du catalyseur. Cette hypothèse est compatible avec la réduction du V_{oc} de la cellule. Des mesures complémentaires doivent être effectuées pour confirmer cette hypothèse.

Des études sur la passivation de la surface des nanofils doivent être entreprises afin de comprendre l'origine de cette faible collecte des porteurs au niveau des nanofils. Une fois ce verrou levé, des dispositifs à nanofils pourront être fabriqués en utilisant des substrats qui

ne participent pas aux performances photovoltaïques (verre, métal) et qui permettront de se rapprocher d'une solution bas-coût de fabrication de cellules solaires.

Appendices

Annexe A

Croissance de réseaux de microfils avec catalyseur aluminium

La croissance de nanofils de silicium catalysée par l'aluminium décrite au chapitre 3.1 page 53 a permis d'acquérir les connaissances nécessaires à la croissance de nanofils de bonne qualité cristalline et de connaître le dopage des nanofils. Cependant, en partant d'un catalyseur en couche mince, aucun contrôle sur le diamètre, la densité et la régularité des nanofils n'est possible.

Pendant cette thèse, nous avons eu à disposition un outil de lithographie permettant la fabrication de réseau de nanofils de taille micrométrique. Bien que la taille micrométrique ne soit pas adaptée pour maximiser l'absorption optique, nous avons réalisé une étude préliminaire de la croissance de réseaux ordonnés de micro-fils de silicium avec un catalyseur aluminium.

Dans cette section, nous décrivons la croissance de réseaux de microfils ordonnés à partir de catalyseur aluminium, en nous appuyant sur les résultats de croissances obtenus avec le catalyseur aluminium sous forme de couches minces. La formation de réseaux de microfils implique une localisation bien précise du catalyseur avant la croissance. Nous détaillerons les étapes qui permettent d'obtenir une bonne localisation du catalyseur grâce à la photolithographie. Nous montrerons ensuite que les paramètres de croissance (la pression partielle des gaz réactifs, la température) ne sont pas les mêmes que pour l'aluminium en couche mince, que la structure des microfils obtenus n'est pas optimale, que la gravure sèche du catalyseur est efficace et enfin que les propriétés optiques de tels réseaux sont encourageantes.

Fabrication

Préparation du catalyseur Afin de positionner le catalyseur avec précision, la lithographie optique et lift-off ont été utilisés selon la séquence suivante :

1. dépôt d'une résine photosensible sur un substrat de silicium oxydé ;
2. insolation et gravure de la résine avec un masque contenant des motifs circulaires de $3\ \mu\text{m}$ de diamètre et de période $7\ \mu\text{m}$. C'est ce masque qui permet de définir précisément les futurs emplacements du catalyseur.
3. Gravure humide de l'oxyde de silicium (typiquement avec de l'acide fluorhydrique tamponné pendant quelques secondes) ;

4. dépôt d'aluminium par évaporation à canon d'électrons. L'épaisseur du dépôt varie entre 150 et 300 nm.
5. Lift-off de la résine dans un bain de Remover 1165 à 50 °C pendant 10 minutes, avec ultra-sons.

À la suite de ces étapes, le catalyseur est préparé pour la croissance. La figure A.1 montre des images SEM du substrat à différentes étapes de préparation. Après le lift-off, les plots d'aluminium sont bien positionnés et aucun résidu de résine n'est visible, ni de re-dépôt d'aluminium dû au lift-off. L'échantillon est ainsi prêt pour l'étape de croissance.

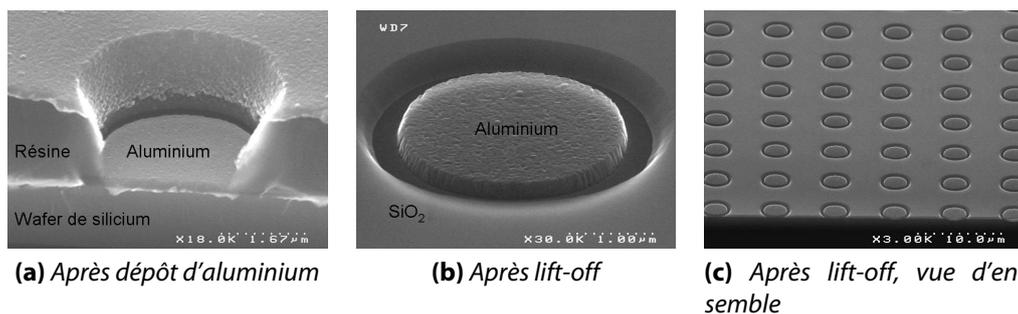


Figure A.1 – Préparation du catalyseur. Images SEM (a) après dépôt de l'aluminium et (b) après lift-off de la couche d'aluminium. Les plots de catalyseur ont un diamètre de 3 μm et sont séparés de 7 μm par un oxyde thermique de silicium. [LOAI-10-06]

Croissance du réseau de microfils La taille du catalyseur influe directement sur la croissance. En effet, sur la figure A.2, on peut voir le résultat d'une croissance avec les paramètres optimisés pour la croissance de nanofils à partir d'aluminium en couche mince (comme établi à la section 3.1.2 page 55). On ne retrouve plus la périodicité du catalyseur mais une croissance désordonnée d'une multitude de nanofils. L'aluminium diffuse sur la surface de SiO_2 et catalyse la croissance de nanofils. La surface sur laquelle ces derniers croissent est amorphe (SiO_2) et ont donc une orientation aléatoire par rapport au substrat. Il a donc fallu explorer de nouvelles conditions de croissance pour pouvoir fabriquer un réseau ordonné de microfils.

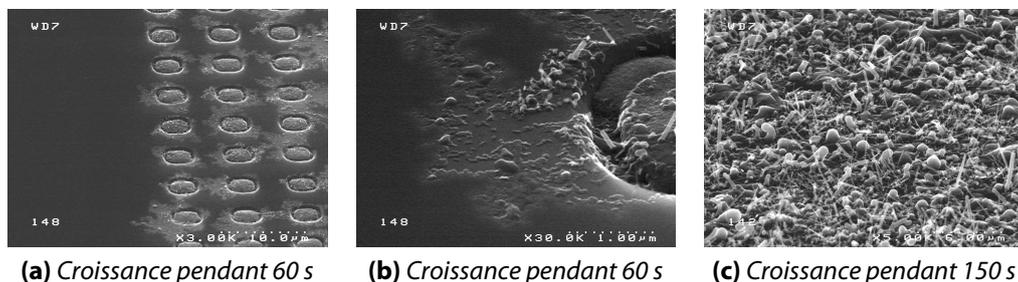


Figure A.2 – Images SEM de croissances de microfils avec les conditions de croissance optimisées pour le catalyseur en couche mince. L'aluminium diffuse hors des trous et catalyse la croissance désordonnée de nanofils de silicium sur la silice. [LOAI-10-06-007 $p(\text{SiH}_4)=6.5$ Torr, $T=600$ °C, $t=60$ s et LOAI-10-006-001, $p(\text{SiH}_4)=6.5$ Torr, $T=600$ °C, $t=150$ s]

Nous avons d'abord essayé de comprendre le rôle de la température sur le catalyseur. Pour cela, nous avons réalisé un recuit du catalyseur, sous hydrogène, à différentes températures pendant 10 minutes. L'épaisseur du catalyseur déposé est de 200 nm. La figure A.3 montre le catalyseur après différentes températures de recuit. En dessous de 650 °C, le catalyseur ne subit aucun changement de forme, alors qu'à 650 °C, la forme arrondie suppose un passage à l'état liquide pendant le recuit. Lors de ce recuit, la seule source de silicium provient du substrat (pendant la croissance l'autre source de silicium est le gaz silane). Le silicium du substrat doit diffuser dans la goutte d'aluminium pour former l'eutectique *Al-Si*. La diffusion est un phénomène physique activé thermiquement et se produit donc plus rapidement à plus haute température. Ainsi, bien que la température de l'eutectique *Al-Si* soit de 577 °C, un recuit de 650 °C est nécessaire pour former cet eutectique.

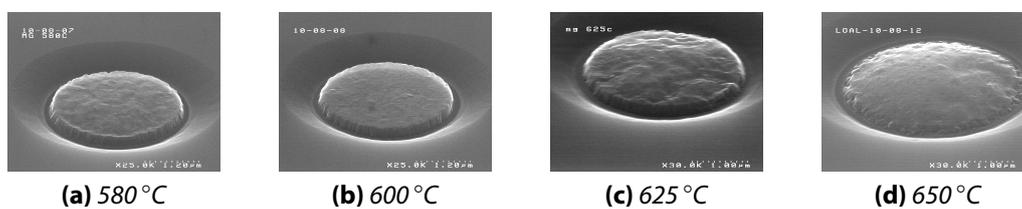


Figure A.3 – Recuit du catalyseur aluminium sous 300 Torr d'hydrogène pendant 10 minutes à différentes températures. [(a) LOAI-10-08-07 - (b) LOAI-10-08-08 - (c) LOAI-10-08-06 (d) LOAI-10-08-12]

Nous avons donc procédé à des croissances à plus hautes températures (650 °C et 700 °C) dans le but de stabiliser la goutte de catalyseur et d'éviter ainsi la diffusion de l'aluminium hors des trous. Les résultats d'une croissance à 650 °C et 700 °C sont présentés sur la figure A.4. À ces températures, les microfils sont visibles. À 700 °C, les microfils apparaissent coniques à cause d'un dépôt de silicium non catalytique sur les flancs pendant la croissance¹ Nous verrons plus tard que les fils produits à 650 °C sont aussi coniques. Nous conserverons donc une température de 650 °C pour la croissance. Sur la figure A.4, la périodicité du réseau de

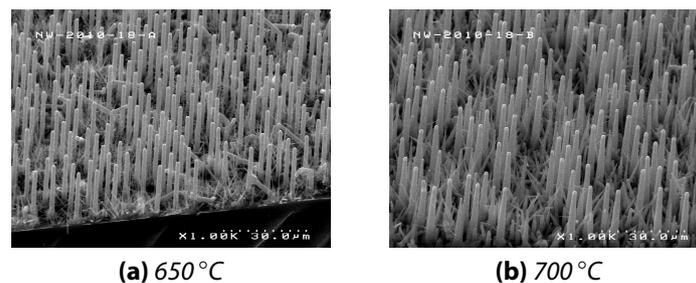


Figure A.4 – Image SEM d'une croissance de microfils de Silicium à (a) 650 °C et (b) 700 °C [(a) NW2010-18-B1, $p(\text{SiH}_4)=6.5$ Torr, $T=650$ °C, $t=5$ min - (b) NW2010-18-B2, $p(\text{SiH}_4)=6.5$ Torr, $T=700$ °C, $t=5$ min]

catalyseur initial est perturbée par des absences de croissance de microfils. À la place, de nombreux nanofils sont visibles, certains hors des trous. Le taux de réussite des croissances de microfils peut être optimisé en ajustant les paramètres de croissance.

1. C'est le même phénomène qui a été observé lors de la croissance de nanofils à partir d'aluminium en couche mince.

Influence de la pression partielle de silane

Afin d'augmenter le taux de réussite de croissance des microfils, nous avons réalisé des croissances en faisant varier la pression partielle de silane, tous les autres paramètres (température, pression totale, épaisseur d'aluminium) étant constants. Afin de quantifier le taux de réussite de croissance, des images SEM en vue de haut ont été réalisées et le comptage des microfils verticaux a été fait à la main. Les résultats sont résumés sur le tableau A.1. Plus

Pression partielle de silane (Torr)	6,7	3,4	2,3	1,7	1,1
Pourcentage de croissance réussie (%)	60	67	76	82	88

Table A.1 – Évolution du pourcentage de croissance réussie par plot de catalyseur en fonction de la pression partielle de silane. L'épaisseur des plots d'aluminium est de 150 nm pour tous les échantillons.

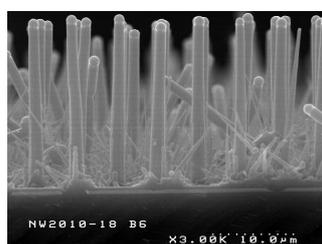
[Lot NW2010-18]

la pression partielle de silane diminue, plus le nombre de microfils droits est important. Ce résultat confirme les expériences d'IBM Zurich sur la catalyse de réseaux de nanofils avec catalyseur or. En effet, leurs études rapportent un taux de nanofils verticaux plus important lorsque la pression partielle de silane baisse [98].

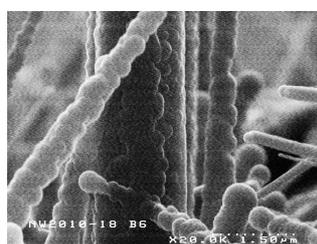
Caractérisation

Dépôt non catalysé Même à des pressions partielles de silane réduites, un dépôt de silicium non catalysé se produit dans nos conditions de croissance. Ainsi, on peut mettre en évidence la présence d'une couche de silicium dont l'épaisseur varie le long de la hauteur des microfils grâce à des observations SEM.

Sur la figure A.5, des images SEM en vue en coupe des microfils montrent leur aspect légèrement conique dû à cette couche de silicium. Un agrandissement de la zone au pied des microfils confirme la présence d'un dépôt très rugueux sur les flancs des microfils, qui ressemble beaucoup à celui observé pour les nanofils à partir de catalyseur en couche mince (voir le paragraphe 3.1.3 page 59). À une même pression partielle de silane, la température nécessaire pour la croissance des microfils (650 °C) rend le dépôt non catalysé de silicium favorable alors qu'il est fortement réduit lors des croissances de nanofils à 600 °C.



(a) Vue en coupe



(b) Détail du pied des microfils

Figure A.5 – Images SEM d'un réseau de microfil obtenu par croissance à une pression partielle de silane de 1.7 Torr. [NW2010-18-B6 T=650 °C p(SiH4)=1.7 Torr, t=20 min]

Une analyse micro-Raman a été réalisée sur un microfil obtenu à partir d'une croissance à une pression partielle de silane de 3,4 Torr. Ce microfil a été soudé sur un support en cuivre

par la base grâce à la technique FIB (*focused ion beam*). Des mesures micro-Raman ont été effectuées en différentes zones du microfil symbolisées par des lettres sur la figure A.6.

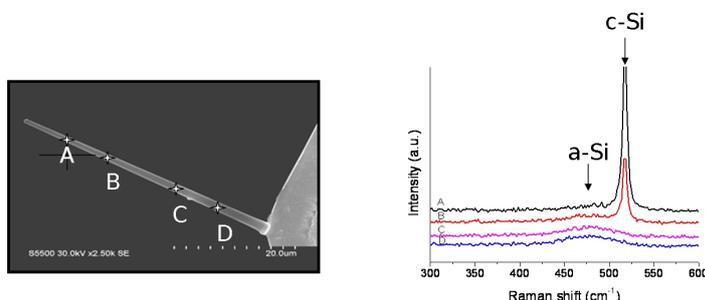


Figure A.6 – Mesures micro-Raman d'un microfil de silicium obtenu à une pression partielle de silane de 3,4 Torr. La conicité est apparente et les spectres Raman confirment la nature amorphe du dépôt non catalysé. [NW2010-18-B4 T=650 °C p(SiH4)=3.4 Torr, t=5 min]

Les spectres acquis près de la base sont caractéristiques du silicium amorphe (pic à 480 cm^{-1}) alors que les spectres acquis près du catalyseur sont caractéristiques du silicium cristallin (pic à 520 cm^{-1}). Les spectres Raman acquis dans les zones cristallines sont parfaitement symétriques, ce qui indique que le dopage des nanofils est inférieur à $1\text{-}2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$. Le dépôt de silicium amorphe est non-catalysé et se produit donc sur les flancs du microfil en cours de croissance, son épaisseur est donc plus importante à la base du microfil.

Contamination à l'aluminium Comme dans le cas des nanofils, nous avons réalisé une analyse SIMS d'un réseau de microfils. La préparation consiste en la gravure humide du catalyseur dans une solution chimique d'acide chlorhydrique concentré. Les analyses SIMS révèlent un profil d'aluminium similaire au cas des nanofils : une forte concentration d'aluminium est détecté en début d'abrasion (entre $1\text{ et }3 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) ; un pic d'aluminium est détecté à la surface du substrat. Cette forte concentration d'aluminium au pied des fils provient de l'aluminium qui n'a pas participé à la croissance de microfils. Il peut soit se retrouver piégé et être recouvert du dépôt de silicium amorphe, soit diffuser hors des plots et participer à la catalyse de nanofils de silicium. Ces nanofils croissent sur le substrat de SiO_2 , amorphe, et donc ne sont pas verticaux. L'aluminium peut aussi diffuser dans le silicium sous les plots en première phase de la croissance.

Lors d'observations SEM des microfils, il est possible que le clivage de l'échantillon permette d'observer à l'intérieur d'un microfil. C'est le cas sur la figure A.7 page suivante, des lignes en pointillés ont été dessinées pour permettre de distinguer le microfil issu de la croissance catalysée à l'aluminium et la couche de silicium amorphe issue du dépôt non catalysé. Dans le cœur cristallin, des agrégats d'aluminium sont visibles. La présence de ces agrégats sont une cause de réduction du dopage effectif du microfil. On peut aussi supposer qu'une importante quantité d'aluminium est présente à la surface des microfils, comme cela a été observé pour les nanofils, mais ce point n'a pas été vérifié.

Propriétés optiques Afin d'évaluer le potentiel de ces réseaux de microfils, des mesures optiques ont été réalisées. La réflexion totale d'un réseau de microfil (taux de succès de croissance 67 %) avec une hauteur de $18\text{ }\mu\text{m}$ a été mesurée, voir figure A.8 page suivante. La

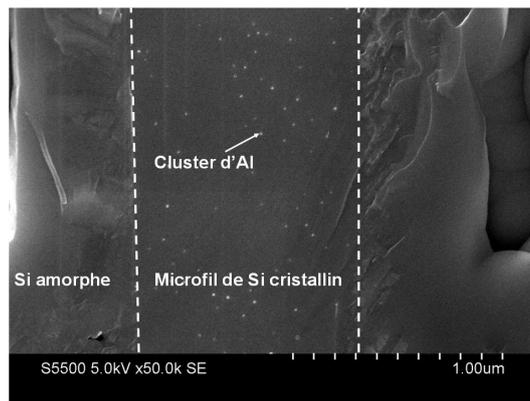
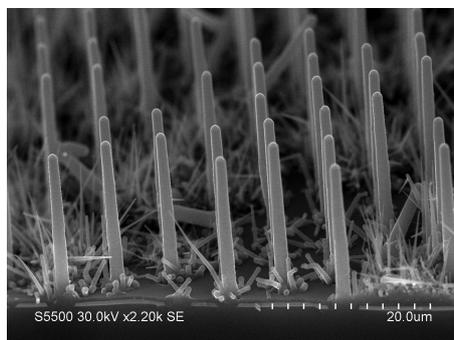
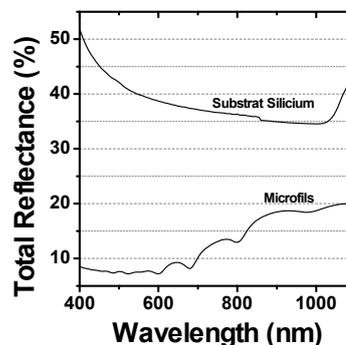


Figure A.7 – Coupe SEM d'un microfil. La couche de Si amorphe est bien visible et le cœur cristallin du microfil contient de nombreuses taches claires qui correspondent à des clusters d'aluminium. [LOAI-10-08-17, recuit post-croissance $T=650^{\circ}\text{C}$ $t=10$ min, croissance à $T=650^{\circ}\text{C}$ $p(\text{SiH}_4)=6.7$ Torr, $t=10$ min]

réflexion du réseau de microfils est en dessous de 20 % pour les longueurs d'ondes considérées et est fortement réduite par rapport au substrat de silicium. Les nanofils parasites présents à la surface du substrat pourraient jouer un rôle dans cette réduction de réflexion totale. Une étude a en effet démontré la baisse de réflexion d'une assemblée de microfils associée à la présence de nanofils à leurs bases [45]. Sur le spectre de réflexion, des oscillations sont visibles et sont dues aux interférences créées par la couches de 300 nm de SiO_2 .



(a) Image SEM du réseau de microfils



(b) Spectre de réflexion totale

Figure A.8 – (a) Image SEM d'un réseau de microfils avec un taux de succès de croissance de 67 %. La hauteur moyenne est de 18 μm . (b) Spectre de réflexion du réseau de microfil. [NW2010-18-B4 $T=650^{\circ}\text{C}$ $p(\text{SiH}_4)=3.4$ Torr, $t=5$ min]

Gravure du catalyseur Pour la gravure du catalyseur, le même procédé que dans les cas des nanofils a été mis en œuvre. Après la croissance, l'envoi de gaz silane est coupé et de l'acide chlorhydrique gazeux est envoyé dans la chambre de croissance tout en maintenant la température et la pression aux mêmes valeurs que pendant la croissance. La figure A.9 page ci-contre montre des images SEM après la croissance et après la gravure sèche du catalyseur.

Après la croissance, le catalyseur est clairement visible sur l'image SEM. On peut même distinguer des agrégats de silicium à sa surface. La surface du microfil située juste sous le

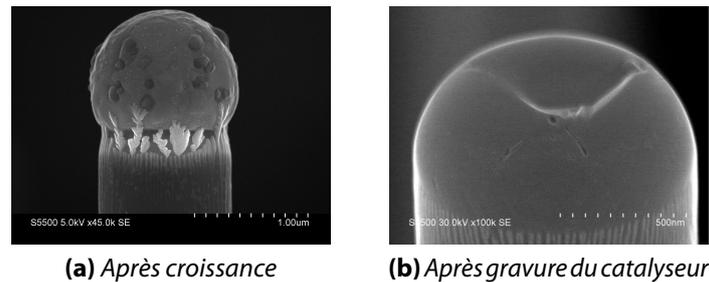


Figure A.9 – Images SEM d'un microfil après croissance(a) avec le catalyseur visible et après gravure sèche par l'acide chlorhydrique (b). [(a) LOAI-10-08-17 recuit post-croissance $T=650^{\circ}\text{C}$ $t=10$ min, croissance à $T=650^{\circ}\text{C}$ $p(\text{SiH}_4)=6.7$ Torr, $t=10$ min - (b) LOAI-10-08-33 $T=650^{\circ}\text{C}$ $p(\text{SiH}_4)=6.7$ Torr, $t=10$ min et gravure $T=650^{\circ}\text{C}$ $p(\text{HCl})=6.7$ Torr, $t=10$ min]

catalyseur apparaît légèrement striée (comme c'est le cas pour les nanofils). Des analyses EDX n'ont pas permis de distinguer de contraste chimique sur ces stries. Elles sont probablement la conséquence d'un contraste de structure dû à un facettage particulier près du catalyseur. Après le traitement à l'acide chlorhydrique, le catalyseur a disparu et la surface du microfil n'est pas parfaitement plane mais « l'empreinte » du catalyseur est visible. De plus, les stries sont toujours visibles sur les flancs. La gravure sèche du catalyseur dans le cas des microfils semble efficace mais des analyses EDX et des expériences de contrôles doivent être réalisées pour le confirmer.

Bilan sur les réseaux de microfils

Cette étude préliminaire sur la croissance de réseaux de microfils nous a apporté beaucoup d'informations utiles.

- Premièrement, la localisation du catalyseur dans une matrice de SiO_2 est un procédé répétable et fiable. Le positionnement de plots du catalyseur d'épaisseur variant de 150 à 300 nm espacés de 3 μm a été réalisé. Les techniques utilisées ont pu être répétées pour le catalyseur cuivre, avec des dimensions plus petites.
- La croissance de microfils s'effectue dans des conditions différentes de celles obtenues à partir de catalyseur en couche mince. En effet, il a été nécessaire d'augmenter la température de croissance (de 50 $^{\circ}\text{C}$) afin d'obtenir un réseau de microfils de silicium.
- Un taux de réussite de croissance de microfils de 88 % a été atteint grâce à l'utilisation de plus faibles pressions partielles de silane. Les causes de croissances incomplètes ou ratées sont multiples :
 - le plot de catalyseur initial se morcelle ;
 - l'aluminium diffuse en surface malgré la présence du SiO_2 . Ainsi des croissances de nanofils se produisent sur la silice, entraînant la présence de nanofils parasites et non verticaux entre les microfils.
- Malgré l'utilisation de faibles pressions partielles de silane, une couche de silicium amorphe se dépose au cours de la croissance sur les flancs des microfils. Un moyen d'éviter sa formation serait d'abaisser encore la pression partielle de silane (tout en conservant un taux de réussite de croissance acceptable) ou de réaliser des croissances plus courtes.
- Il semble que les microfils soient contaminés en aluminium de la même façon que

les nanofils. Les analyses SIMS ont révélé un taux d'aluminium important dans les microfils. Des clusters d'aluminium ont aussi été imagés en SEM.

Bien que les propriétés optiques des réseaux de microfils semblent correctes pour leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques, la qualité morphologique des microfils paraît insuffisante. Il faudrait encore optimiser le procédé de croissance afin de supprimer la couche de silicium amorphe sur les flancs des microfils. Cette couche de silicium amorphe rend la fabrication de la jonction difficile. L'estimation du dopage actif doit aussi être effectuée ainsi que la suppression des agrégats d'aluminium présents dans le cœur du microfil.

Bibliographie

1. SZE, S. M. & NG, K. K. *Physics of Semiconductor Devices* (éd. WILEY, J) **1**, 815. doi :10.1016/S1369-7021(06)71498-5 (Wiley-Interscience, 2007).
2. CHEN, C., JIA, R., YUE, H., LI, H., LIU, X., WU, D., DING, W., YE, T., KASAI, S., TAMOTSU, H., CHU, J. & WANG, S. Silicon nanowire-array-textured solar cells for photovoltaic application. *Journal of Applied Physics* **108**, 094318 (2010).
3. KEMPA, T. J., TIAN, B., KIM, D. R., HU, J., ZHENG, X. & LIEBER, C. M. Single and tandem axial p-i-n nanowire photovoltaic devices. *Nano letters* **8**, 3456–60 (oct. 2008).
4. SIVAKOV, V., ANDRÄ, G., GAWLIK, A., BERGER, A., PLENTZ, J., FALK, F. & CHRISTIANSEN, S. H. Silicon nanowire-based solar cells on glass : synthesis, optical properties, and cell parameters. *Nano letters* **9**, 1549–54 (avr. 2009).
5. KAYES, B. M., ATWATER, H. A. & LEWIS, N. S. Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells. en. *Journal of Applied Physics* **97**, 114302 (mai 2005).
6. TIAN, B., ZHENG, X., KEMPA, T. J., FANG, Y., YU, N., YU, G., HUANG, J. & LIEBER, C. M. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature* **449**, 885–9 (oct. 2007).
7. KENDRICK, C. E., EICHFELD, S. M., KE, Y., WENG, X., WANG, X., MAYER, T. S. & REDWING, J. M. dans *Nanoepitaxy : Homo- and Heterogeneous Synthesis, Characterization, and Device Integration of Nanomaterials II* (éds. TALIN, M. S. I., KOBAYASHI, N. P. & ALEC, A.) 77680I–77680I–8 (SPIE, 2010). doi :10.1117/12.861571.
8. YOON, H. P., YUWEN, Y. a., KENDRICK, C. E., BARBER, G. D., PODRAZA, N. J., REDWING, J. M., MALLOUK, T. E., WRONSKI, C. R. & MAYER, T. S. Enhanced conversion efficiencies for pillar array solar cells fabricated from crystalline silicon with short minority carrier diffusion lengths. *Applied Physics Letters* **96**, 213503 (2010).
9. LU, Y. & LAL, A. High-Efficiency Ordered Silicon Nano-Conical-Frustum Array Solar Cells by Self-Powered Parallel Electron Lithography. *Nano Letters* **10**, 4651–4656 (oct. 2010).
10. KIM, D. R., LEE, C. H., RAO, P. M., CHO, I. S. & ZHENG, X. Hybrid Si Microwire and Planar Solar Cells : Passivation and Characterization. *Nano letters*. doi :10.1021/nl2009636 (mai 2011).
11. HE, L., JIANG, C., LAI, D. & WANG, H. Highly efficient Si-nanorods/organic hybrid core-sheath heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters* **99**, 021104 (2011).

12. PUTNAM, M. C., BOETTCHER, S. W., KELZENBERG, M. D., TURNER-EVANS, D. B., SPURGEON, J. M., WARREN, E. L., BRIGGS, R. M., LEWIS, N. S. & ATWATER, H. a. Si microwire-array solar cells. *Energy & Environmental Science* **3**, 1037 (2010).
13. GUNAWAN, O. & GUHA, S. Characteristics of vapor-liquid-solid grown silicon nanowire solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1388–1393 (août 2009).
14. BOETTCHER, S. W., SPURGEON, J. M., PUTNAM, M. C., WARREN, E. L., TURNER-EVANS, D. B., KELZENBERG, M. D., MAIOLO, J. R., ATWATER, H. a. & LEWIS, N. S. Energy-conversion properties of vapor-liquid-solid-grown silicon wire-array photocathodes. *Science (New York, N.Y.)* **327**, 185–7 (jan. 2010).
15. GREEN, M. A., EMERY, K., HISHIKAWA, Y., WARTA, W. & DUNLOP, E. D. Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **20**, 12–20 (jan. 2012).
16. TSAKALAKOS, L., BALCH, J., FRONHEISER, J., KOREVAAR, B. a., SULIMA, O. & RAND, J. Silicon nanowire solar cells. *Applied Physics Letters* **91**, 233117 (2007).
17. KELZENBERG, M. D., TURNER-EVANS, D. B., PUTNAM, M. C., BOETTCHER, S. W., BRIGGS, R. M., BAEK, J. Y., LEWIS, N. S. & ATWATER, H. A. High-performance Si microwire photovoltaics. *Energy & Environmental Science* **4**, 866–871 (2011).
18. FOLEY, J. M., PRICE, M. J., FELDBLYUM, J. I. & MALDONADO, S. Analysis of the operation of thin nanowire photoelectrodes for solar energy conversion. *Energy & Environmental Science* **5**, 5203–5220 (2012).
19. MISHIMA, T., TAGUCHI, M., SAKATA, H. & MARUYAMA, E. Development status of high-efficiency HIT solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 18–21 (jan. 2011).
20. KELZENBERG, M. D., PUTNAM, M. C., TURNER-EVANS, D. B., LEWIS, N. S. & ATWATER, H. A. dans *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE (IEEE, 2010)*, 001948–001953.
21. SEO, K., WOBER, M., STEINVURZEL, P., SCHONBRUN, E., DAN, Y., ELLENBOGEN, T. & CROZIER, K. Multicolored Vertical Silicon Nanowires. *Nano letters* **11**, 1851–1856 (mar. 2011).
22. LIN, C. & POVINELLI, M. L. Optical absorption enhancement in silicon nanowire arrays with a large lattice constant for photovoltaic applications. *Optics express* **17**, 19371–81 (oct. 2009).
23. MUSKENS, O. L., RIVAS, J. G., ALGRA, R. E., BAKKERS, E. P. A. M. & LAGENDIJK, A. Design of Light Scattering in Nanowire Materials for Photovoltaic Applications. *Nano Letters* **8**, 2638–2642 (2008).
24. KELZENBERG, M. D., BOETTCHER, S. W., PETYKIEWICZ, J. a., TURNER-EVANS, D. B., PUTNAM, M. C., WARREN, E. L., SPURGEON, J. M., BRIGGS, R. M., LEWIS, N. S. & ATWATER, H. a. Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications. *Nature materials* **9**, 239–44 (mar. 2010).
25. LAGOS, N., SIGALAS, M. & NIARCHOS, D. The optical absorption of nanowire arrays. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **9**, 163–167 (sept. 2011).
26. HU, L. & CHEN, G. Analysis of optical absorption in silicon nanowire arrays for photovoltaic applications. *Nano letters* **7**, 3249–52 (nov. 2007).

27. LI, J., YU, H., WONG, S. M., LI, X., ZHANG, G., LO, P. G.-Q. & KWONG, D.-L. Design guidelines of periodic Si nanowire arrays for solar cell application. *Applied Physics Letters* **95**, 243113 (2009).
28. STURMBERG, B., DOSSOU, K. & BOTTEN, L. Modal analysis of enhanced absorption in silicon nanowire arrays. *Optics* **19 Suppl 5**, A1067–81 (sept. 2011).
29. WANG, H.-P., LAI, K.-Y., LIN, Y.-R., LIN, C.-A. & HE, J.-H. Periodic Si Nanopillar Arrays Fabricated by Colloidal Lithography and Catalytic Etching for Broadband and Omnidirectional Elimination of Fresnel Reflection. *Langmuir* **26**, 12855–12858 (août 2010).
30. LI, J. Surface nanostructure optimization for solar energy harvesting in Si thin film based solar cells. *2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 1–4 (déc. 2009).
31. BAO, H. & RUAN, X. Optical absorption enhancement in disordered vertical silicon nanowire arrays for photovoltaic applications. *Optics letters* **35**, 3378–80 (oct. 2010).
32. DU, Q. G., KAM, C. H., DEMIR, H. V., YU, H. Y. & SUN, X. W. Broadband absorption enhancement in randomly positioned silicon nanowire arrays for solar cell applications. *Optics letters* **36**, 1884–6 (mai 2011).
33. PICKETT, E., GU, A., HUO, Y., GARNETT, E., HU, S., SARMIENTO, T., THOMBARE, S., LIANG, D., LI, S., CUI, Y., MCGEHEE, M., MCINTYRE, P. & HARRIS, J. dans *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, juin 2010), 001848–001853. doi :10.1109/PVSC.2010.5615961.
34. LIN, C. & POVINELLI, M. L. Optimal design of aperiodic, vertical silicon nanowire structures for photovoltaics. *Optics express* **19 Suppl 5**, A1148–54 (sept. 2011).
35. LI, J., YU, H., WONG, S. M., ZHANG, G., LO, G.-Q. & KWONG, D.-L. Si nanocone array optimization on crystalline Si thin films for solar energy harvesting. *Journal of Physics D : Applied Physics* **43**, 255101 (juin 2010).
36. YI, J., LEE, D. & PARK, W. Site-Specific Design of Cone-Shaped Si Nanowires by Exploiting Nanoscale Surface Diffusion for Optimal Photoabsorption. *Chemistry of Materials*, 3902–3906 (2011).
37. CHUEH, Y.-L., FAN, Z., TAKEI, K., KO, H., KAPADIA, R., RATHORE, A. a., MILLER, N., YU, K., WU, M., HALLER, E. E. & JAVEY, A. Black ge based on crystalline/amorphous core/shell nanoneedle arrays. *Nano letters* **10**, 520–3 (fév. 2010).
38. ZHU, J., YU, Z., BURKHARD, G. F., HSU, C.-M., CONNOR, S. T., XU, Y., WANG, Q., MCGEHEE, M., FAN, S. & CUI, Y. Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays. *Nano letters* **9**, 279–82 (jan. 2009).
39. KELZENBERG, M. D., TURNER-EVANS, D. B., KAYES, B. M., FILLER, M. a., PUTNAM, M. C., LEWIS, N. S. & ATWATER, H. a. Photovoltaic measurements in single-nanowire silicon solar cells. *Nano letters* **8**, 710–4 (fév. 2008).
40. KUMAR, J., MANHAS, S. K., SINGH, D. & VADDI, R. dans *2011 International Symposium on Integrated Circuits* (IEEE, déc. 2011), 528–531. doi :10.1109/ISICir.2011.6132013.
41. WONG, S., YU, H., LI, J., LI, Y. & SINGH, N. Si Nanopillar Array Surface-Textured Thin-Film Solar Cell With Radial pn Junction. *IEEE Electron Device* **32**, 176–178 (2011).

42. WAGNER, R. S. & ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. en. *Applied Physics Letters* **4**, 89 (déc. 1964).
43. DUBOIS, S., PALAIS, O., PASQUINELLI, M., MARTINUZZI, S. & JAUSSAUD, C. Influence of substitutional metallic impurities on the performances of p-type crystalline silicon solar cells : The case of gold. *Journal of Applied Physics* **100**, 123502 (2006).
44. DAVIS, J., ROHATGI, A., HOPKINS, R., BLAIS, P., RAI-CHOUDHURY, P., MCCORMICK, J. & MOLLENKOPF, H. Impurities in silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices* **27**, 677–687 (avr. 1980).
45. PARK, K.-T., GUO, Z., UM, H.-D., JUNG, J.-Y., YANG, J. M., LIM, S. K., KIM, Y. S. & LEE, J.-H. Optical properties of Si microwires combined with nanoneedles for flexible thin film photovoltaics. *Optics express* **19 Suppl 1**, A41–50 (jan. 2011).
46. PERRAUD, S., PONCET, S., NOËL, S., LEVIS, M., FAUCHERAND, P., ROUVIÈRE, E., THONY, P., JAUSSAUD, C. & DELSOL, R. Full process for integrating silicon nanowire arrays into solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1568–1571 (sept. 2009).
47. CHIA, a. C. E. & LAPIERRE, R. R. Contact planarization of ensemble nanowires. *Nanotechnology* **22**, 245304 (juin 2011).
48. CHOU, S. Y. Sub-10 nm imprint lithography and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* **15**, 2897 (nov. 1997).
49. WU, Y., CUI, Y., HUYNH, L., BARRELET, C. J., BELL, D. C. & LIEBER, C. M. Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires. *Nano Letters* **4**, 433–436 (mar. 2004).
50. SCHMIDT, V., SENZ, S. & GÖSELE, U. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. *Nano letters* **5**, 931–5 (mai 2005).
51. SPURGEON, J. M., PLASS, K. E., KAYES, B. M., BRUNSCHWIG, B. S., ATWATER, H. a. & LEWIS, N. S. Repeated epitaxial growth and transfer of arrays of patterned, vertically aligned, crystalline Si wires from a single Si(111) substrate. *Applied Physics Letters* **93**, 032112 (2008).
52. SPURGEON, J. M., BOETTCHER, S. W., KELZENBERG, M. D., BRUNSCHWIG, B. S., ATWATER, H. a. & LEWIS, N. S. Flexible, Polymer-Supported, Si Wire Array Photoelectrodes. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **91125**, 3277–3281 (juin 2010).
53. LOGEESWARAN, V., KATZENMEYER, A. & ISLAM, M. Harvesting and Transferring Vertical Pillar Arrays of Single-Crystal Semiconductor Devices to Arbitrary Substrates. *Electron Devices, IEEE Transactions on* **57**, 1856–1864 (2010).
54. LEE, G., WOO, Y. S., YANG, J.-E., LEE, D., KIM, C.-J. & JO, M.-H. Directionally integrated VLS nanowire growth in a local temperature gradient. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **48**, 7366–70 (jan. 2009).
55. WANG, C., MURPHY, P. F., YAO, N., MCILWRATH, K. & CHOU, S. Y. Growth of Straight Silicon Nanowires on Amorphous Substrates with Uniform Diameter, Length, Orientation, and Location Using Nanopatterned Host-Mediated Catalyst. *Nano letters*, 2–6 (nov. 2011).

56. SHIMIZU, T., XIE, T., NISHIKAWA, J., SHINGUBARA, S., SENZ, S. & GÖSELE, U. Synthesis of Vertical High-Density Epitaxial Si(100) Nanowire Arrays on a Si(100) Substrate Using an Anodic Aluminum Oxide Template. *Advanced Materials* **19**, 917–920 (avr. 2007).
57. ZHANG, Z., SHIMIZU, T., CHEN, L., SENZ, S. & GÖSELE, U. Bottom-Imprint Method for VSS Growth of Epitaxial Silicon Nanowire Arrays with an Aluminium Catalyst. *Advanced Materials* **21**, 4701–4705 (sept. 2009).
58. QUITORIANO, N. J., WU, W. & KAMINS, T. I. Guiding vapor-liquid-solid nanowire growth using SiO₂. *Nanotechnology* **20**, 145303 (avr. 2009).
59. MOREL, P., LEROUX, C., HARTMANN, J., MORIN, C., FAUCHERAND, P., PERRAUD, S., CAGNON, L., BARON, T., SALEM, B., FAYOLLE-LECOCQ, M. & ERNST, T. Study of CVD nanowire high-k metal interface quality for interconnect level MOS devices. *Microelectronic Engineering* **88**, 1228–1231 (juil. 2011).
60. WACASER, B. a., DICK, K. a., JOHANSSON, J., BORGSTRÖM, M. T., DEPPERT, K. & SAMUELSON, L. Preferential Interface Nucleation : An Expansion of the VLS Growth Mechanism for Nanowires. *Advanced Materials* **21**, 153–165 (jan. 2009).
61. BUFFAT, P. & BOREL, J. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A* **13**, 2287–2298 (1976).
62. KODAMBAKA, S, TERSOFF, J, REUTER, M. C. & ROSS, F. M. Germanium nanowire growth below the eutectic temperature. *Science (New York, N.Y.)* **316**, 729–32 (mai 2007).
63. HOFMANN, S., SHARMA, R., WIRTH, C. T., CERVANTES-SODI, F., DUCATI, C., KASAMA, T., DUNIN-BORKOWSKI, R. E., DRUCKER, J., BENNETT, P. & ROBERTSON, J. Ledge-flow-controlled catalyst interface dynamics during Si nanowire growth. *Nature materials* **7**, 372–5 (mai 2008).
64. ADHIKARI, H., MARSHALL, A. F., GOLDTHORPE, I. A., CHIDSEY, C. E. D. & MCINTYRE, P. C. Metastability of Au-Ge Liquid Nanocatalysts : Ge Vapor-Liquid-Solid Eutectic Temperature. *ACS nano* **1**, 415–422 (2007).
65. KIM, B., TERSOFF, J., WEN, C.-Y., REUTER, M., STACH, E. & ROSS, F. Determination of Size Effects during the Phase Transition of a Nanoscale Au-Si Eutectic. *Physical Review Letters* **103**, 1–4 (oct. 2009).
66. SCHÜLLI, T. U., DAUDIN, R., RENAUD, G., VAYSSET, A., GEAYMOND, O & PASTUREL, A. Substrate-enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets. *Nature* **464**, 1174–7 (avr. 2010).
67. SCHMIDT, V, WITTEMANN, J. V. & GÖSELE, U. Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires. *Chemical reviews* **110**, 361–88 (jan. 2010).
68. SCHMIDT, V, WITTEMANN, J. V., SENZ, S. & GÖSELE, U. Silicon Nanowires : A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties. *Advanced Materials* **21**, 2681–2702 (juil. 2009).
69. HART, T., AGGARWAL, R. & LAX, B. Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon. *Physical Review B* **1**, 638–642 (jan. 1970).
70. DHAMELINCOURT, P., BARBILLAT, J., BOUGEARD, D., BUNTINX, G., DELHAYE, M. & FILLAUX, F. Spectrométrie Raman. *Techniques de l'ingénieur* **33**, 2865 (2012).

71. CAMPBELL, I. & FAUCHET, P. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Communications* **58**, 739–741 (juin 1986).
72. FANO, U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Physical Review* **124**, 1866–1878 (déc. 1961).
73. CERDEIRA, F., FJELDLY, T. A. & CARDONA, M. Effect of Free Carriers on Zone-Center Vibrational Modes in Heavily Doped p-type Si. II. Optical Modes. *Physical Review B* **8**, 4734–4745 (nov. 1973).
74. IMAMURA, G., KAWASHIMA, T., FUJII, M., NISHIMURA, C., SAITOH, T. & HAYASHI, S. Raman Characterization of Active B-Concentration Profiles in Individual p-Type/Intrinsic and Intrinsic/ p-Type Si Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 10901–10906 (juin 2009).
75. TRUMBORE, A. F. Solid Solubilities of Impurities Elements in Germanium and Silicon. **39**, 205–233 (1960).
76. JEURGENS, L. P. H., SLOOF, W. G., TICHELAAR, F. D. & MITTEMEIJER, E. J. Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum. *Journal of Applied Physics* **92**, 1649 (2002).
77. WANG, Y., SCHMIDT, V., SENZ, S. & GÖSELE, U. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *Nature nanotechnology* **1**, 186–9 (déc. 2006).
78. WACASER, B. a., REUTER, M. C., KHAYAT, M. M., WEN, C.-Y., HAIGHT, R., GUHA, S. & ROSS, F. M. Growth system, structure, and doping of aluminum-seeded epitaxial silicon nanowires. *Nano letters* **9**, 3296–301 (sept. 2009).
79. ROSS, F. M., WEN, C. Y., KODAMBAKA, S., WACASER, B. A., REUTER, M. C. & STACH, E. A. The growth and characterization of Si and Ge nanowires grown from reactive metal catalysts. *Philosophical Magazine* **90**, 4769–4778 (juil. 2010).
80. CHAUDHARI, P., SHIM, H., WACASER, B. a., REUTER, M. C., MURRAY, C., REUTER, K. B., JORDAN-SWEET, J., ROSS, F. M. & GUHA, S. Heteroepitaxial silicon film growth at 600°C from an Al-Si eutectic melt. *Thin Solid Films* **518**, 5368–5371 (juil. 2010).
81. MOUTANABBIR, O., SENZ, S., SCHOLZ, R., ALEXE, M., KIM, Y., PIPPEL, E., WANG, Y., WIETHOFF, C., NABBefeld, T., MEYER ZU HERINGDORF, F. & HORN-VON HOEGEN, M. Atomically Smooth p-Doped Silicon Nanowires Catalyzed by Aluminum at Low Temperature. *ACS nano* **5**, 1313–20 (fév. 2011).
82. KE, Y., WENG, X., REDWING, J. M., EICHFELD, C. M., SWISHER, T. R., MOHNEY, S. E. & HABIB, Y. M. Fabrication and electrical properties of si nanowires synthesized by Al catalyzed vapor-liquid-solid growth. *Nano letters* **9**, 4494–9 (déc. 2009).
83. JUNG, J.-Y., JEE, S.-W. & LEE, J.-H. Single-crystal Al-catalyzed Si nanowires grown via hedgehog-shaped Al-Si aggregates. *Applied Surface Science* **256**, 1744–1748 (jan. 2010).
84. BAE, J., KULKARNI, N., ZHOU, J., EKERDT, J & SHIH, C. VLS growth of Si nanocones using Ga and Al catalysts. *Journal of Crystal Growth* **310**, 4407–4411 (oct. 2008).
85. CHOI, S.-Y., FUNG, W. Y. & LU, W. Growth and electrical properties of Al-catalyzed Si nanowires. *Applied Physics Letters* **98**, 033108 (2011).

86. WHANG, S. J., LEE, S. J., YANG, W. F., CHO, B. J., LIEW, Y. F. & KWONG, D. L. Complementary Metal-Oxide-Semiconductor Compatible Al-Catalyzed Silicon Nanowires. *Electrochemical and Solid-State Letters* **10**, E11 (2007).
87. WHANG, S., LEE, S., YANG, W., ZHU, H. & GU, H. Doping of Al-Catalyzed Vapor-Liquid-Solid Grown Si Nanowires. *Materials Research* **1018**, 2–7 (2007).
88. JEON, M. & KAMISAKO, K. Aspect of aluminum-catalyzed silicon nanowires synthesized at low temperature and effect of hydrogen radical treatment. *Journal of Alloys and Compounds* **476**, 84–88 (mai 2009).
89. KEMPA, T. J., CAHOON, J. F., KIM, S.-K., DAY, R. W., BELL, D. C., PARK, H.-G. & LIEBER, C. M. Coaxial multishell nanowires with high-quality electronic interfaces and tunable optical cavities for ultrathin photovoltaics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **109**, 1407–12 (jan. 2012).
90. OSADA, Y., HARUO, N., MASAHIRO, S., TADASHI, O. & YOSHIHIRO, O. Growth and Structure of Silicon Fibers. *Journal of The Electrochemical Society* **126**, 31 (1979).
91. WHANG, S.-J., LEE, S., CHI, D.-Z., YANG, W.-F., CHO, B.-J., LIEW, Y.-F. & KWONG, D.-L. B-doping of vapour-liquid-solid grown Au-catalysed and Al-catalysed Si nanowires : effects of B₂H₆ gas during Si nanowire growth and B-doping by a post-synthesis in situ plasma process. *Nanotechnology* **18**, 275302 (juil. 2007).
92. CHEN, W. H., LARDÉ, R., CADEL, E., XU, T., GRANDIDIER, B., NYS, J. P., STIÉVENARD, D. & PAREIGE, P. Study of the effect of gas pressure and catalyst droplets number density on silicon nanowires growth, tapering, and gold coverage. *Journal of Applied Physics* **107**, 084902 (2010).
93. RENARD, V. T., JUBLOT, M., GERGAUD, P., CHERNS, P., ROUCHON, D., CHABLI, A. & JOUSSEAUME, V. Catalyst preparation for CMOS-compatible silicon nanowire synthesis. *Nature nanotechnology* **4**, 654–7 (oct. 2009).
94. GEANEY, H., DICKINSON, C., WENG, W., KIELY, C. J., BARRETT, C. A., GUNNING, R. D. & RYAN, K. M. Role of Defects and Growth Directions in the Formation of Periodically Twinned and Kinked Unseeded Germanium Nanowires. *Crystal Growth & Design* **11**, 3266–3272 (juil. 2011).
95. HOFMANN, S., DUCATI, C., NEILL, R. J., PISCANEC, S., FERRARI, a. C., GENG, J., DUNIN-BORKOWSKI, R. E. & ROBERTSON, J. Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* **94**, 6005 (2003).
96. POTIÉ, A., BARON, T., DHALLUIN, F., ROSAZ, G., SALEM, B., LATU-ROMAIN, L., KOGEL-SCHATZ, M., GENTILE, P., OEHLER, F., MONTÈS, L., KREISEL, J. & ROUSSEL, H. Growth and characterization of gold catalyzed SiGe nanowires and alternative metal-catalyzed Si nanowires. en. *Nanoscale research letters* **6**, 187 (jan. 2011).
97. MADRAS, P., DAILEY, E. & DRUCKER, J. Kinetically induced kinking of vapor-liquid-solid grown epitaxial si nanowires. *Nano letters* **9**, 3826–30 (nov. 2009).
98. SCHMID, H., BJÖRK, M. T., KNOCH, J., RIEL, H., RIESS, W., RICE, P. & TOPURIA, T. Patterned epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on Si(111) using silane. *Journal of Applied Physics* **103**, 024304 (2008).

99. SMIT, C., van SWAAIJ, R. a. C. M. M., DONKER, H., PETIT, a. M. H. N., KESSELS, W. M. M. & van de SANDEN, M. C. M. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra. *Journal of Applied Physics* **94**, 3582 (2003).
100. WEN, C.-Y., REUTER, M. C., TERSOFF, J, STACH, E. a. & ROSS, F. M. Structure, growth kinetics, and ledge flow during vapor-solid-solid growth of copper-catalyzed silicon nanowires. *Nano letters* **10**, 514–9 (fév. 2010).
101. KAVANAGH, K. L. Misfit dislocations in nanowire heterostructures. *Semiconductor Science and Technology* **25**, 024006 (fév. 2010).
102. ALLEN, J. E., HEMESATH, E. R., PEREA, D. E., LENSCH-FALK, J. L., LI, Z. Y., YIN, F., GASS, M. H., WANG, P., BLELOCH, A. L., PALMER, R. E. & LAUHON, L. J. High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires. *Nature nanotechnology* **3**, 168–73 (mar. 2008).
103. ALET, P.-J., YU, L., PATRIARCHE, G., PALACIN, S. & ROCA I CABARROCAS, P. In situ generation of indium catalysts to grow crystalline silicon nanowires at low temperature on ITO. *Journal of Materials Chemistry* **18**, 5187 (2008).
104. ZARDO, I., CONESA-BOJ, S., ESTRADÉ, S., YU, L., PEIRO, F., ROCA I CABARROCAS, P., MORANTE, J. R., ARBIOL, J. & FONTCUBERTA I MORRAL, A. Growth study of indium-catalyzed silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physics A* **100**, 287–296 (juin 2010).
105. ZARDO, I, YU, L, CONESA-BOJ, S, ESTRADÉ, S, ALET, P. J., RÖSSLER, J, FRIMMER, M, ROCA I CABARROCAS, P, PEIRÓ, F, ARBIOL, J, MORANTE, J. R. & FONTCUBERTA I MORRAL, A. Gallium assisted plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon nanowires. *Nanotechnology* **20**, 155602 (avr. 2009).
106. BARON, T., GORDON, M., DHALLUIN, F., TERNON, C., FERRET, P. & GENTILE, P. Si nanowire growth and characterization using a microelectronics-compatible catalyst : PtSi. *Applied Physics Letters* **89**, 233111 (2006).
107. JUSTO, J. F., ANTONELLI, A, SCHMIDT, T. M. & FAZZIO, A. Effects of extended defects on the properties of intrinsic and extrinsic point defects in silicon. *Physica B : Condensed Matter* **273-274**, 473–475 (1999).
108. HEMESATH, E. R., SCHREIBER, D. K., GULSOY, E. B., KISIELOWSKI, C. F., PETFORD-LONG, A. K., VOORHEES, P. W. & LAUHON, L. J. Catalyst incorporation at defects during nanowire growth. *Nano letters* **12**, 167–71 (jan. 2012).
109. FISSEL, A, BUGIEL, E, WANG, C & OSTEN, H. Formation of Si twinning-superlattice : First step towards Si polytype growth. *Materials Science and Engineering : B* **134**, 138–141 (oct. 2006).
110. EICHFELD, C. M., GERSTL, S. S. a., PROSA, T., KE, Y., REDWING, J. M. & MOHNEY, S. E. Local electrode atom probe analysis of silicon nanowires grown with an aluminum catalyst. *Nanotechnology* **23**, 215205 (mai 2012).
111. BJÖRK, M. T., SCHMID, H., KNOCH, J., RIEL, H. & RIESS, W. Donor deactivation in silicon nanostructures. *Nature nanotechnology* **4**, 103–7 (fév. 2009).
112. GARNETT, E. C., TSENG, Y.-C., KHANAL, D. R., WU, J., BOKOR, J. & YANG, P. Dopant profiling and surface analysis of silicon nanowires using capacitance-voltage measurements. *Nature Nanotechnology* **4**, 21–23 (2009).

113. PEREA, D. E., HEMESATH, E. R., SCHWALBACH, E. J., LENSCH-FALK, J. L., VOORHEES, P. W. & LAUHON, L. J. Direct measurement of dopant distribution in an individual vapour-liquid-solid nanowire. *Nature Nanotechnology* **4**, 315–319 (2009).
114. BALE, C., CHARTRAND, P, DEGTEROV, S., ERIKSSON, G, HACK, K, MAHFOUD, R. B., MELANCON, J, PELTON, A. D. & PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad Computer Coupling Of Phase Diagrams And Thermochemistry* **26**, 189–228 (2002).
115. FERRALIS, N., MABOUDIAN, R. & CARRARO, C. Temperature-induced self-pinning and nanolayering of AuSi eutectic droplets. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 2681–5 (fév. 2008).
116. HESSEL, C. M., HEITSCH, A. T. & KORGEL, B. a. Gold seed removal from the tips of silicon nanorods. *Nano letters* **10**, 176–80 (jan. 2010).
117. DESTEFANIS, V, HARTMANN, J. M., BOREL, S & BENSANEL, D. High pressure in situ HCl etching of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ versus Si for advanced devices. *Semiconductor Science and Technology* **23**, 105019 (oct. 2008).
118. OKAMOTO, H. Cu-Si (copper-silicon). *Journal of Phase Equilibria* **23**, 281–282 (sept. 2002).
119. A.a. ISTRATOV & WEBER, E. Electrical properties and recombination activity of copper, nickel and cobalt in silicon. *Applied Physics A : Materials Science & Processing* **66**, 123–136 (fév. 1998).
120. ROHATGI, A., DAVIS, J., HOPKINS, R., RAI-CHOUDHURY, P. & McMULLIN, P. Effect of titanium, copper and iron on silicon solar cells. *Solid-State Electronics* **23**, 422–415 (1980).
121. WAGNER, R. S., ELLIS, W. C., JACKSON, K. A. & ARNOLD, S. M. Study of the Filamentary Growth of Silicon Crystals from the Vapor. *Journal of Applied Physics* **35**, 2993 (1964).
122. NEBOL'SIN, V. a., SHCHETININ, a. a., KORNEEVA, a. N., DUNAËV, a. I., DOLGACHEV, a. a., SUSHKO, T. I. & TATARENKOV, a. F. Development of lateral faces during vapor-liquid-solid growth of silicon whiskers. *Inorganic Materials* **42**, 339–345 (avr. 2006).
123. KAYES, B. M., FILLER, M. a., PUTNAM, M. C., KELZENBERG, M. D., LEWIS, N. S. & ATWATER, H. a. Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas ($>1 \text{ cm}^2$) with Au and Cu catalysts. *Applied Physics Letters* **91**, 103110 (2007).
124. DEMICHEL, O., OEHLER, F., CALVO, V., NOÉ, P., PAUC, N., GENTILE, P., FERRET, P., BARON, T. & MAGNEA, N. Photoluminescence of silicon nanowires obtained by epitaxial chemical vapor deposition. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* **41**, 963–965 (mai 2009).
125. YAO, Y & FAN, S. Si nanowires synthesized with Cu catalyst. *Materials Letters* **61**, 177–181 (jan. 2007).
126. WAGNER, R. S. Defects in Silicon Crystals Grown by the VLS Technique. en. *Journal of Applied Physics* **38**, 1554 (mar. 1967).
127. OEHLER, F, GENTILE, P, BARON, T & FERRET, P. The effects of HCl on silicon nanowire growth : surface chlorination and existence of a 'diffusion-limited minimum diameter'. *Nanotechnology* **20**, 475307 (nov. 2009).

128. LATU-ROMAIN, L., MOUCHET, C., CAYRON, C., ROUVIERE, E. & SIMONATO, J.-P. Growth parameters and shape specific synthesis of silicon nanowires by the VLS method. *Journal of Nanoparticle Research* **10**, 1287–1291 (jan. 2008).
129. LEE, G., SUNG WOO, Y., YANG, J.-E., KIM, G.-S., LEE, D., KANG, K., KIM, C.-J. & JO, M.-H. Vectorial nanowire growth by local kinetic manipulation. *Journal of Crystal Growth* **345**, 56–60 (avr. 2012).
130. KENDRICK, C. E. & REDWING, J. M. The effect of pattern density and wire diameter on the growth rate of micron diameter silicon wires. *Journal of Crystal Growth* **337**, 1–6 (déc. 2011).
131. KENDRICK, C. E., YOON, H. P., YUWEN, Y. a., BARBER, G. D., SHEN, H., MALLOUK, T. E., DICKEY, E. C., MAYER, T. S. & REDWING, J. M. Radial junction silicon wire array solar cells fabricated by gold-catalyzed vapor-liquid-solid growth. *Applied Physics Letters* **97**, 143108 (2010).
132. HAGEDORN, K., FORGACS, C., COLLINS, S. & MALDONADO, S. Design Considerations for Nanowire Heterojunctions in Solar Energy Conversion/Storage Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 12010–12017 (juil. 2010).
133. KE, Y, WANG, X, WENG, X. J., KENDRICK, C. E., YU, Y. a., EICHFELD, S. M., YOON, H. P., REDWING, J. M., MAYER, T. S. & HABIB, Y. M. Single wire radial junction photovoltaic devices fabricated using aluminum catalyzed silicon nanowires. *Nanotechnology* **22**, 445401 (oct. 2011).
134. YUAN, G., ZHAO, H., LIU, X., HASANALI, Z. S., ZOU, Y., LEVINE, A. & WANG, D. Synthesis and photoelectrochemical study of vertically aligned silicon nanowire arrays. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **48**, 9680–4 (jan. 2009).

Résumé

L'objectif de cette thèse porte sur la fabrication et la caractérisation de cellules solaires à jonction radiale à base d'assemblée de nanofils de silicium cristallin. Une étude sur la croissance des nanofils à partir de deux catalyseurs métalliques (cuivre et aluminium) dans une machine de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à pression réduite est présentée. L'influence des conditions de croissance sur la morphologie, le dopage et la contamination des nanofils par le catalyseur est analysée par des mesures électriques, chimiques (SIMS, Auger) et structurales (SEM, TEM, Raman). Le cuivre est utilisé pour la fabrication d'une cellule solaire avec des nanofils de type p et une jonction radiale créée avec du silicium amorphe de type n. Les performances photovoltaïques de la cellule solaire sont ensuite mesurées et interprétées. Un rendement de conversion de 5% est mesuré sur une cellule avec des nanofils de hauteur 1,5 μm .

Mots clefs : photovoltaïque, nanofils, croissance, CVD, silicium cristallin, hétérojonction, silicium amorphe, jonction radiale, vapeur-liquide-solide, cœur-coquille

Abstract

The objective of this PhD is the study of the fabrication and characterization of radial junction solar cells based on crystalline silicon nanowires. A study of the nanowire growth with two metallic catalysts (copper and aluminum) in a reduced pressure chemical vapor deposition system is presented. The influence of the growth conditions on the morphology, doping density and catalyst contamination inside the nanowires is analyzed by electrical, chemical (SIMS) and structural (SEM, TEM, Raman) characterizations. Copper catalyst is used to fabricate a solar cell with p-type nanowire with a radial junction created by n-type amorphous silicon (a-Si:H) deposition. Photovoltaic performances are measured and interpreted. A conversion efficiency of 5% is measured on a solar cell with 1,5 μm high silicon nanowires.

Keywords : photovoltaic, nanowire, growth, CVD, VLS, crystalline silicon, heterojunction, amorphous silicon, radial junction, core-shell

Résumé

L'objectif de cette thèse porte sur la fabrication et la caractérisation de cellules solaires à jonction radiale à base d'assemblée de nanofils de silicium cristallin. Une étude sur la croissance des nanofils à partir de deux catalyseurs métalliques (cuivre et aluminium) dans une machine de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à pression réduite est présentée. L'influence des conditions de croissance sur la morphologie, le dopage et la contamination des nanofils par le catalyseur est analysée par des mesures électriques, chimiques (SIMS, Auger) et structurales (SEM, TEM, Raman). Le cuivre est utilisé pour la fabrication d'une cellule solaire avec des nanofils de type p et une jonction radiale créée avec du silicium amorphe de type n. Les performances photovoltaïques de la cellule solaire sont ensuite mesurées et interprétées. Un rendement de conversion de 5% est mesuré sur une cellule avec des nanofils de hauteur 1,5 μm .

Mots clefs : photovoltaïque, nanofils, croissance, CVD, silicium cristallin, hétérojonction, silicium amorphe, jonction radiale, vapeur-liquide-solide, cœur-coquille

Abstract

The objective of this PhD is the study of the fabrication and characterization of radial junction solar cells based on crystalline silicon nanowires. A study of the nanowire growth with two metallic catalysts (copper and aluminum) in a reduced pressure chemical vapor deposition system is presented. The influence of the growth conditions on the morphology, doping density and catalyst contamination inside the nanowires is analyzed by electrical, chemical (SIMS) and structural (SEM, TEM, Raman) characterizations. Copper catalyst is used to fabricate a solar cell with p-type nanowire with a radial junction created by n-type amorphous silicon (a-Si:H) deposition. Photovoltaic performances are measured and interpreted. A conversion efficiency of 5% is measured on a solar cell with 1,5 μm high silicon nanowires.

Keywords : photovoltaic, nanowire, growth, CVD, VLS, crystalline silicon, heterojunction, amorphous silicon, radial junction, core-shell