

TITANIUM DIOXIDE FILMS DEPOSITED BY AN ATMOSPHERIC PRESSURE PECVD TORCH: COMPARISON OF THE STATIC AND THE DYNAMIC COATING MODES

AMELIE PERRAUDEAU^{1*}, CHRISTELLE DUBLANCHE-TIXIER¹,
CHRISTOPHE CHAZELAS¹, PASCAL TRISTANT¹

¹ Université de Limoges, SPCTS, UMR 7315, F-87000 Limoges, France.

Abstract: Titanium dioxide films were deposited on silicon substrates by a PECVD torch. A static mode, with a stationary substrate in front of the plasma, and a dynamic mode, with a moving substrate in front of the plasma along the x axis, were studied. The aim was to replicate, using the dynamic mode, the columnar structure composed of anatase monocrystals obtained in static mode. These results showed that the process parameters, as the precursor flow rate and the torch-substrate distance, have a critical role to control the film morphology in dynamic mode to obtain a promising microstructure.

Keywords: PECVD, atmospheric pressure, titanium dioxide

1. INTRODUCTION

De nos jours, les énergies renouvelables sont un challenge pour l'avenir, et notamment le développement de technologies solaires peu chères, efficaces et durables. Récemment, certains systèmes ont connus un développement considérable, comme les cellules perovskites. Avec leur structure multicouche (Figure 1), elles permettent un transport des électrons, captés par la perovskite, au travers de la couche de semiconducteur (généralement TiO_2), jusqu'au circuit extérieur pour générer de l'électricité.

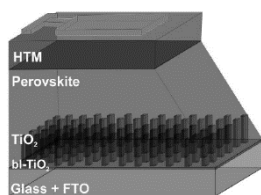


Fig. 3. Structure d'une cellule solaire perovskite. [1]

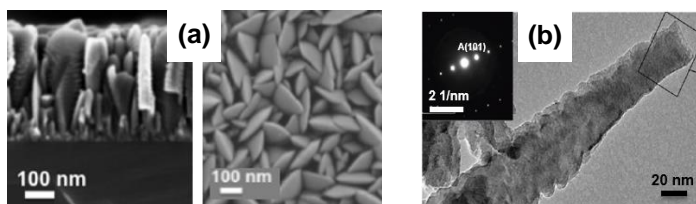


Fig. 4. Dépôt en mode statique par PECVD à pression atmosphérique : (a) Micrographie MEB en coupe et en surface, et (b) Image MET d'une colonne du dépôt et cliché de diffraction associé. [3]

Le film de dioxyde de titane semi-conducteur doit posséder des caractéristiques particulières. En effet, il doit avoir une structure colonnaire d'une épaisseur minimum de 100 nm, possédant une porosité intercolonnaire de l'ordre de 10 nm, et doit être cristallisé sous forme anatase [2]. Dans cette étude, un procédé dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) à pression atmosphérique permettra de synthétiser les films de TiO_2 et de les optimiser pour s'approcher d'une morphologie adéquate à intégrer dans des cellules perovskite (Figure 2).

2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET TRAVAUX PRÉCÉDENTS

Le procédé PECVD utilisé met en jeu une torche à injection axiale (Figure 3). Un magnétron délivre des micro-ondes qui vont être transportées dans un guide d'onde rectangulaire, puis transférées dans le coaxial pour arriver

* Corresponding author, courriel amelie.perrauudeau@unilim.fr

jusqu'à la buse. Les gaz sont acheminés par une conduite au centre du coaxial jusqu'à la buse où le plasma est initié grâce à un effet d'antenne. Le porte-substrat est placé en face du plasma et peut être mis en mouvement selon les axe x et y automatiquement grâce à un programme LabView. La distance entre la buse et le substrat peut être modifiée manuellement.

L'argon est utilisé comme gaz plasmagène, mais également pour le transport des précurseurs jusqu'à la buse, en bullant dans un réservoir rempli, ici, de tétraisopropoxyde de titane. Les paramètres du procédé sur lesquels il est possible d'agir sont la distance torche-substrat, les débits d'argon plasmagène et de précurseur, et la puissance micro-onde incidente.

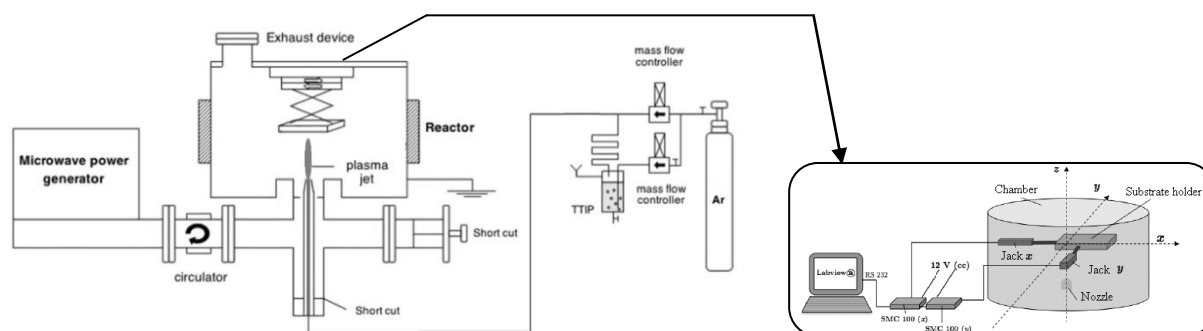


Fig. 5. Torche à injection axiale et module de déplacement du porte substrat. [3]

Une première étude en mode statique, c'est-à-dire que le substrat est immobile face au plasma, a été réalisée pour optimiser les paramètres procédés et obtenir la morphologie mise en évidence sur la Figure 2. Cependant cette structure intéressante n'est homogène que sur une surface d'environ 1 mm². Un mode dynamique où le substrat est en mouvement face au plasma a donc été mis en place pour recouvrir une plus grande surface de l'ordre de 1 cm². Il est alors apparu que le nombre de passages devant le plasma permettait de contrôler l'épaisseur du dépôt et la vitesse de déplacement du porte-substrat l'organisation et la régularité de la couche.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Une étude paramétrique a été menée pour déterminer l'influence des paramètres du procédé sur la morphologie et le caractère cristallin du dépôt en mode dynamique. La puissance micro-onde incidente, le débit d'argon plasmagène et le mouvement du porte-substrat ont été fixés pour tous les essais. Le débit de précurseur et la distance torche-substrat ont été étudiés sur des plages de variation de 0,2 à 0,7 slpm et 10 à 15 mm, respectivement.

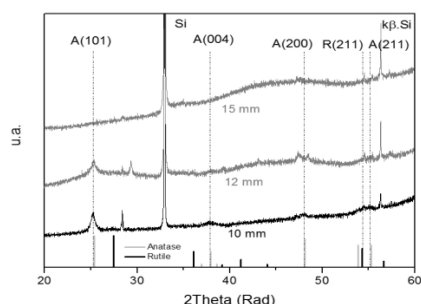


Fig. 6. Diffractogrammes DRX pour différentes distances torche-substrat.

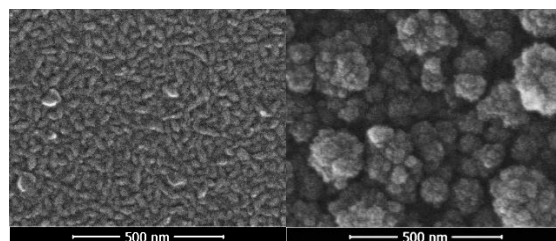


Fig. 7. Images MEB en surface des dépôts élaborés à 0,2 slpm (gauche) et 0,7 slpm (droite).

Les résultats obtenus montrent tout d'abord qu'il est nécessaire de garder une distance torche-substrat inférieure à 15 mm pour avoir un film cristallisé. De plus en diminuant le débit de précurseur à 0,2 slpm, il est possible de s'approcher de la morphologie de surface en grains de riz du mode statique. Le film ayant un caractère polycristallin, il semble nécessaire de faire plus d'essais pour obtenir les monocristaux caractéristiques du mode statique en déposant un film plus épais [3][4].

4. CONCLUSIONS

Grâce à l'étude paramétrique en mode dynamique, il a été possible de s'approcher de la morphologie obtenue en mode statique. Des essais complémentaires sont nécessaires pour encore optimiser les paramètres, et pour déposer un film identique sur un substrat en verre recouvert d'oxyde d'indium étain, utilisé pour les cellules solaires.

RÉFÉRENCES

- [1] M. Salado et al., 1-dimensional TiO_2 nano-forest as photoanode for efficient and stable perovskite solar cells fabrications, *Nano Energy*, vol.35 (2017) 215–222.
- [2] M.L. Parisi et al., The evolution of the dye sensitized solar cells from Gratzel prototype to up-scaled solar applications: a life cycle assessment approach, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol.39 (2014) 124-138.
- [3] Y. Gazal et al., Multi-structural TiO_2 film synthesized by an atmospheric pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition microwave torch, *Thin Solid Films*, vol.600 (2016) 43-52.
- [4] A. Borrás et al., Growth of crystalline TiO_2 by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Crystal Growth and Design*, vol.9 (2009) 2868-2876.