

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE**

**ENSMM-Annaba-**



**Département Science et Génie des Matériaux**

**Mémoire de fin d'études**

**INGENIEUR**

*Effet des recuits thermiques sur la stabilisation de la couche  
de cuivre dans une cellule solaire en Silicium*

**Présenté(e) par :** - Mlle. CHEHBOUB Wissame

**Encadré(e) par :** - Dr. MOUSSI Abderrahmane  
- Dr. BENOUDIA Mohamed Chérif

**Membres du jury :** - Pr.CHADLI Hacene  
- Dr. BELHANI Mehdi

Président  
Rapporteur

**Juin 2016**

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*À ma chère maman qui a tout sacrifié pour moi, grâce à elle que je suis là, et grâce à elle que je serais loin. À mon cher père qui revient tout le mérite.*

*À ma sœur Afrah que dieu la protège, à son mari Foued, à mon ange Youcef.*

*À Tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragée de près comme de loin...khadidja, Nour el Houda, Inssaf, Sabri.*

*À tout la promotion chacun par son nom.*

*Chehboub Wissame*

## *Remerciements*

*Je remercie Dieu de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté de faire ce présent travail.*

*Je tiens tout d'abord à remercier vivement Monsieur A. MOUSSI, Directeur de Recherche, et Chef d'équipe ESCA\_DDCS3, Division DDCS, pour avoir accepté l'encadrement de mon projet de fin d'étude au CRTSE, ses conseils et discussions scientifiques tout au long de ce parcours, m'ont été d'une utilité certaine.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur M.C BENOUDIA, Directeur Adjoint de la formation continue et des relations extérieures à l'école, mon encadreur à l'école, pour toutes ses orientations et ses précieux conseils.*

*Je remercie également le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique CRTSE, qui m'a accueilli et mis à ma disposition les équipements et matériels pour mener à bien ce projet.*

*Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du département Sciences et Génie des Matériaux qui ont attribué à ma formation.*

*Mes chaleureux remerciements à tous les membres de l'équipe ESCA-DDCS3 pour leur aide (Mme. L. MAHIOU, Mr.A.K. DJELLOUL, Mr. S. MEZIANI).*

*Je tiens à remercier Monsieur N.SOUAMI le manipulateur du MEB au CRNA pour l'aide.*

*Enfin, je remercie mes collègues de stage Nadia et Amina qui m'ont soutenu durant tout ce travail, et ainsi à tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin.*

## SOMMAIRE

Dédicaces	
Remerciements	
Listes des figures	
Liste des tableaux	
Symboles et nomenclatures	
Introduction générale.....	01
Présentation de l'établissement d'accueil .....	03

### Chapitre I: Généralité sur les cellules photovoltaïques à base de silicium

I.1 Energies renouvelables .....	05
I.2 Notions préliminaires sur le rayonnement solaire .....	05
I.2.1 L'intensité du rayonnement .....	05
I.2.2 Notion de la Masse d'Air.....	06
I.3 L'énergie photovoltaïque .....	07
I.3.1 Cellule solaire en Silicium cristallin .....	08
I.3.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	08
I.3.3 Techniques de fabrication d'une cellule photovoltaïque conventionnelle en silicium multi cristallin (Si-mc).....	09
I.3.3.1 L'effet photovoltaïque – La structure de base des cellules.....	09
I.3.3.2 Méthode standard de fabrication d'une cellule photovoltaïque en silicium multi cristallin...10	
a. Découpe .....	10
b. Traitement de surface et texturisation .....	11
c. Formation de la jonction n.....	11
d. Ouverture de la jonction .....	11
e. Émetteur sélectif en face avant : Principe et intérêts.....	11
f. Couche antireflet et passivation de la face avant.....	12
g. Métallisation avant .....	12
h. Métallisation arrière.....	12
i. Co-firing .....	12
j. Soudures et test des cellules .....	12
I.4.1 Caractéristiques électrique et paramètres de la cellule photovoltaïque .....	12
a. Facteur de forme .....	13

b. Le rendement .....	13
c. Le courant de court circuit.....	14
d. La tension de circuit ouvert .....	14
e. La puissance maximale.....	14
I.5.1 Contact par sérigraphie .....	15
I.5.1.1 Contact métal/semi-conducteur .....	15
I.5.1.2 Contacts ohmiques .....	15
I.5.1.3 La sérigraphie.....	16
a. Principe de fonctionnement .....	16
b. Pate de sérigraphie.....	17
I.5.2 Dépôt de l'aluminium par sérigraphie (création BSF).....	17
I.5.3 Le recuit thermique (RTP) .....	18

## **Chapitre II: Elaboration des dépôts métalliques (Ni et Cu) par voie chimique (electroless plating)**

II.1 Les dépôts autocatalytiques .....	19
II.1.1 Principe Electroless plating .....	19
II.1.2 Aspect électrochimique .....	20
II.1.3 Composition du bain auto catalytique .....	21
II.2 Les dépôts electroless Ni .....	21
II.2.1 Composition des bains de nickel electroless .....	21
II.2.2 Mécanisme réactionnel du dépôt Ni .....	22
II.3 Propriétés du Cuivre et du Nickel.....	22
II.3.1 Propriétés du Cuivre .....	22
II.3.2 Propriétés du Nickel .....	22

## **Chapitre III : Techniques d'élaboration et de caractérisation**

III.1 Technique d'élaboration.....	24
III.1.1 Nettoyage du substrat .....	24
III.1.1.1 Le dégraissage des substances organiques .....	25
III.1.1.2 Le décapage de l'oxyde natif .....	25
III.1.1.3 Préparation des solutions.....	26
III.1.2 Dispositif expérimental pour l'élaboration des dépôts.....	26
III.1.2.1 Four RTP pour le traitement thermique d'Al .....	26

III.1.2.2 Dépôt par électroless .....	26
III.1.2.2.1 Mise en œuvre .....	26
III.1.2.2.2 dépôt du Nickel .....	27
III.1.2.2.3 Four à moufle pour le recuit thermique.....	28
III.1.2.2.4 dépôt du Cuivre .....	29
III.1.2.2.5 Le séchage .....	29
III.2 Techniques de caractérisation .....	30
III.2.1 Mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes alignées .....	30
III.2.1 principe de la résistance carrée.....	30
III.2.2 Caractérisation Suns-Voc .....	31
III.2.3 Les mesures I (V) .....	32
III.2.4 La spectrophotométrie.....	33
III.2.5 diffraction des rayons X (DRX) .....	34
III.2.6 Le microscope électronique à balayage(MEB) .....	35
III.2.5.1 Principe du MEB .....	35

## **Chapitre IV: Résultats et Discussions**

IV.1 La première série.....	37
IV.1.1 méthode d'élaboration des plaquettes de la première série.....	37
IV.1.2 Caractérisation électrique.....	38
IV.1.2.1 Résultats des mesures de la résistance carrée .....	38
IV.1.2.2 Résultats des mesures courant tension I(V) .....	38
IV.1.2.3 Résultats des mesures suns-Voc .....	40
IV.2 La deuxième série .....	41
IV.2.1 Méthode d'élaboration des plaquettes de la deuxième série.....	41
IV.2.1.1 Recuit d'Al au RTP .....	41
IV.2.1.2 Les étapes d'élaboration des dépôts de Ni et Cu des plaquettes de la deuxième série .....	42
IV.2.2 Caractérisation électrique.....	42
IV.2.2.1 Résultats des mesures de la résistance carrée .....	42
IV.2.2.2 Résultats des mesures suns- $V_{oc}$ .....	44
IV.3 La troisième série .....	45
IV.3.1 Méthode d'élaboration des plaquettes de la troisième série .....	45
IV.3.1.1 Recuit d'Al au RTP.....	45
IV.3.1.2 Les étapes d'élaboration des dépôts de Ni et Cu des plaquettes de la troisième série.....	45

IV.3.2 Caractérisation électrique.....	46
IV.3.2.1 Résultats des mesures $\text{suns-V}_{oc}$ .....	46
IV.3.2.3 Résultats des mesures de la résistance carrée .....	47
IV.4 La quatrième série .....	48
IV.4.1 Méthode d'élaboration des plaquettes de la quatrième série .....	48
IV.4.1.1 Recuit d'Al au RTP .....	48
IV.4.1.2 Les étapes d'élaboration des dépôts de Ni et Cu des plaquettes de la quatrième série.....	49
IV.4.2 Caractérisation électrique.....	49
IV.4.2.1 Résultats des mesures de la résistance carrée .....	49
IV.4.2.2 Résultats des mesures $\text{suns-V}_{oc}$ .....	50
IV.5 Spectrophotomètre .....	51
IV.6 Analyse structurale par DRX .....	52
IV.7 Analyse morphologique pas le microscope électronique à balayage MEB .....	52
conclusion générale et perspective.....	55
Référence bibliographique.....	57

## ANNEXE

## Listes des figures

### Chapitre I: Généralité sur les cellules photovoltaïques à base de silicium

<b>Figure I.1</b> Représentation des spectres solaires AM0 et AM1, 5G [11].....	6
<b>Figure I.2</b> L' Air Mass.....	7
<b>Figure I.3</b> Rayonnement solaire annuel sur un plan horizontal [15,16].....	7
<b>Figure I.4</b> Structure des cellules solaires étudiées.....	8
<b>Figure I.5</b> Plaques de silicium de 200 mm x 200 mm à divers stades de fabrication d'une cellule photovoltaïque (de gauche à droite: après découpe par scie à fil, après texturation et formation de l'émetteur, après dépôt de la couche bleue anti-réfléchissante et après formation des grilles de contact, avant mise en module).....	9
<b>Figure I.6</b> Structure des cellules solaires étudiées [18].....	10
<b>Figure I.7</b> (a) caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairage et sous obscurité et (b) représentation conventionnelle de la courbe I(V).....	13
<b>Figure I.8</b> Caractéristique courant tension d'une cellule solaire éclairée.....	14
<b>Figure I.9</b> Les bandes d'énergie d'un contact ohmique.....	15
<b>Figure I.10</b> Représentation de différentes étapes de la sérigraphie.....	17

### Chapitre II: Elaboration des dépôts métalliques (Ni et Cu) par voie chimique (electroless plating)

<b>Figure II.1</b> Schéma d'un contact constitué de l'empilement d'une fine couche d'accroche et d'une couche conductrice.....	19
<b>Figure II.2</b> Technique de dépôt auto catalytique Où Ox est la forme oxydée de l'agent réducteur Red .....	20

### Chapitre III : Techniques d'élaboration et de caractérisation

<b>Figure III.1</b> plaquettes après l'élimination des oxydes par l'HF.....	25
<b>Figure III.2</b> Présentation du four RTP a) Schéma interne du four b) Vue du dispositif expérimental.....	26
<b>Figure III.3</b> Schéma du montage expérimental de dépôt electroless de Ni.....	27
<b>Figure III.4</b> Présentation de dépôt electroless de Nickel.....	28

<b>Figure III.5</b> a) Four à moufle à une température à 400°C, b) plaquettes après recuit thermique du Nickel.....	28
<b>Figure III.6</b> Présentation de dépôt electroless du cuivre.....	29
<b>Figure III.7</b> Présentation d'une plaquette durant le séchage.....	29
<b>Figure III.8</b> Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes [30].....	30
<b>Figure III.9</b> Appareil pour les mesures de la résistance carrée.....	31
<b>Figure III.10</b> Appareil des mesures suns-Voc utilisé.....	31
<b>Figure II.11</b> Schéma de principe du banc de mesure Suns-Voc [31].....	32
<b>Figure III.12</b> Simulateur solaire.....	32
<b>Figure III.13</b> présentation du simulateur solaire.....	33
<b>Figure III.14</b> Présentation du spectrophotomètre utilisé.....	33
<b>Figure III.15</b> Présentation de diffractomètre utilisé.....	34
<b>Figure III.16</b> Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	34
<b>Figure III.17</b> Présentation du microscope électronique à balayage.....	35
<b>Figure III.18</b> Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [35].....	36

#### **Chapitre IV: Résultats et Discussions**

<b>Figure IV.1</b> Les plaquettes de la première série avant dépôt.....	37
<b>Figure IV.2</b> La mesure I(V) sous éclairement de la cellule P632 avec nitrure et métallisation.....	39
<b>Figure IV.3</b> La mesure I(V) sous éclairement de la cellule C642 avec nitrure et métallisation.....	39
<b>Figure IV.4</b> La mesure I(V) sous éclairement de la cellule C644 avec nitrure et métallisation.....	40
<b>Figure IV.5</b> La mesure sun-V <sub>oc</sub> de la cellule P652 après dépôt de Ni et Cu.....	40
<b>Figure IV.6</b> la plaquette C601 de la deuxième série avant dépôt de Ni et Cu.....	42
<b>Figure IV.7</b> La mesure Sun-V <sub>oc</sub> de la cellule P604 après dépôt de Ni et Cu.....	44
<b>Figure IV.8</b> les plaquettes C632 et C634 de la troisième série après dépôt de Ni et Cu.....	46
<b>Figure IV.9</b> La mesure sun-V <sub>oc</sub> de la cellule P633 après dépôt de Ni et Cu.....	46
<b>Figure IV.10</b> a) Cellule monocristalline après dépôt de Ni et Cu. b) cellule multi cristalline après dépôt de Ni et Cu.....	48

<b>Figure IV.11</b> La mesure sun- $V_{oc}$ de la cellule monocristallin après dépôt de Ni et Cu.....	50
<b>Figure IV.12</b> Spectres de réflexion de la plaquette C632 avec dépôt de Ni et de Cu par rapport à une plaquette sans dépôt.....	51
<b>Figure IV.13</b> Diffractogrammes des échantillons Ni avec recuit pendant 30s des structures Ni/Si à 370, 380, 400 et 430°C.....	52
<b>Figure IV.14</b> Observation MEB de la tranche d'un contact Nickel sur silicium polioptique à 20 Ohm/square après 30s d'immersion à 80 °C .Recuit à 400°C dans le four à moufle pendant 30 secondes , sous N2.....	53
<b>Figure IV.15</b> Observation MEB de la tranche d'un contact Cuivre sur silicium polibasique après 120s d'immersion à température ambiante.....	53
<b>Figure IV.16</b> Observation MEB de la granulométrie d'un contact Cuivre sur silicium polibasique diffusé à 20 $\Omega/\square$ après 60s d'immersion.....	54
<b>Figure IV.17</b> Observation MEB de Cu et Ni recuit à 400°C sur silicium polibasique diffusé à 20 $\Omega/\square$ .....	54

## Liste des tableaux

### Chapitre IV: Résultats et Discussions

<b>Tableau IV.1</b> Les étapes d'élaboration des dépôts de la première série.....	37
<b>Tableau IV.2</b> Les mesures de $R_{\square}$ sur les faces avant et arrière après dépôt de Ni et Cu de la première série.....	38
<b>Tableau IV.3</b> Les mesures de la température de recuit RTP de la deuxième série.....	41
<b>Tableau IV.4</b> Les étapes d'élaboration des dépôts de Ni et Cu de la deuxième série.....	42
<b>Tableau IV.5</b> Les mesures de $R_{\square}$ sur les faces avant et arrière avant dégraissage de la deuxième série.....	42
<b>Tableau IV.6</b> Les mesures de $R_{\square}$ sur les faces avant et arrière après dégraissage de la deuxième série.....	43
<b>Tableau IV.7</b> Les mesures de $R_{\square}$ sur les faces avant et arrière après dépôt de Ni et Cu de la deuxième série.....	43
<b>Tableau IV.8</b> Mesure $R_{\square}$ après dépôt de cuivre pour toute la série N°2.....	43
<b>Tableau IV.9</b> Les paramètres des mesures Suns- $V_{oc}$ pour la cellule P604 après dépôt de Ni et Cu.....	45
<b>Tableau IV.10</b> Les valeurs de la température de recuit RTP de la troisième série.....	45
<b>Tableau IV.11</b> Les étapes d'élaboration des dépôts de la troisième série.....	45
<b>Tableau IV.12</b> Les paramètres des mesures Suns- $V_{oc}$ pour la cellule P633 après dépôt de Ni et Cu.....	47
<b>Tableau IV.13</b> Les mesures de $R_{\square}$ sur les faces avant et arrière après dégraissage de la troisième série.....	47
<b>Tableau IV.14</b> Les mesures de $R_{\square}$ sur les faces avant et arrière après dépôt de cuivre de la troisième série.....	47
<b>Tableau IV.15</b> Les valeurs de la température de recuit RTP.....	48
<b>Tableau IV.16</b> Les étapes d'élaboration des dépôts de Ni et Cu de la quatrième série.....	49
<b>Tableau IV.17</b> Mesure $R_{\square}$ après traitement laser de la quatrième série.....	49
<b>Tableau IV.18</b> Mesure $R_{\square}$ après dépôt de Cu et Ni de la quatrième série.....	49
<b>Tableau IV.19</b> Les paramètres des mesures Suns- $V_{oc}$ pour la cellule monocristallin après dépôt de Ni et Cu.....	50

## Symboles et nomenclatures

ZCE	Zone de charge d'espace
Si-mc	Silicium multi-cristallin
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
SiN <sub>x</sub>	Nitruure de silicium
POCl <sub>3</sub>	Oxychlorure de phosphore
PBr <sub>3</sub>	Tribromure de phosphore
PH <sub>3</sub>	Phosphine
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentoxyde de phosphore
N <sub>2</sub>	Diazote
O <sub>2</sub>	Oxygène
HF	Acide fluorhydrique
HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique
COOH	Acide carboxylique
BSF	Back-Surface Field
R <sub>sh</sub>	Résistance shunt
I	Courant
V	Tension
FF	Facteur de Forme
P <sub>max</sub>	Puissance maximal
V <sub>co</sub>	Tension de circuit ouvert
J <sub>cc</sub>	Courant de court-circuit
V <sub>m</sub>	Courant optimal
I <sub>m</sub>	Tension optimale
η	Rendement de conversion
I <sub>ph</sub>	Densité de courant photonique
E <sub>FM</sub>	Niveau de fermi d'un métal
E <sub>F</sub>	Energie de fermi

RTP	Recuit Thermique Rapide
PbO	Le monoxyde de plomb
P	phosphore
Cu	Cuivre
Ag	Argent
Ni	Nickel
Au	Or
Pd	Palladium
Pt	Platine
Fe	Fer
Co	Cobalt
Pb,	Plomb
Sn	Étain
As	Arsenic
Mo	Molybdène
Cd	Cadmium
Th	Thorium

## Résumé

Un des problèmes majeurs limitant le rendement des cellules photovoltaïques est la qualité des contacts. Actuellement, la sérigraphie est la technique la plus couramment utilisée pour la production de cellules solaires industrielles en raison de son faible coût, sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre. Cependant, cette technique présente un certain nombre de limitations: résistivité élevée, nécessité d'un dopage d'émetteur élevé pour assurer un bon contact, taux d'ombre important en raison de la largeur minimale des contacts comprise entre 100 et 120  $\mu\text{m}$ , alignement indispensable dans le cas des émetteurs sélectifs... La mise en œuvre de techniques de métallisation innovantes capables de rivaliser avec la sérigraphie est donc un enjeu essentiel. L'idée est de s'orienter vers des techniques compatibles avec l'industrie et ne nécessitant ni photolithographie, ni hautes températures ou basses pressions. Les dépôts de métaux conducteurs par voie électrochimique semblent répondre à ces contraintes technologiques. Cette thèse s'est focalisée sur le développement et l'optimisation de techniques de métallisation électrochimique permettant le dépôt de métaux conducteurs, le nickel et le cuivre, par dépôt electroless. Deux approches ont été abordées pour l'élaboration des contacts en face avant : l'épaississement de contacts déposé en fonction du temps de rinçage et la température de recuit. Pour cette dernière solution, un recuit est nécessaire pour stabiliser le dépôt de la couche d'accroche avant l'étape d'épaississement afin d'assurer une résistivité de contact faible, une bonne adhérence et une bonne sélectivité au travers de la couche antireflet. Ces objectifs ont été atteints grâce à la mise en œuvre et l'optimisation de dépôts electroless de nickel-cuivre (NiCu). Les investigations menées ont également permis une meilleure compréhension des mécanismes de formation du contact NiCu, et la stabilité de dépôt de cuivre sur le nickel après recuit ... Des résultats très prometteurs d'amélioration de facteur de forme FF et de rendement  $\eta$  ont été obtenus et permettent d'envisager une ouverture potentielle vers de nouvelles structures de cellules photovoltaïques à haut rendement : cellules à émetteur peu dopé, cellules à émetteur sélectif avec ouverture laser de la couche antireflet, cellules à contacts arrières....

**Mot clés :** rendement, la sérigraphie, cellule solaire, résistivité ,contact, Nickel ,Cuivre ,electroless , température de recuit , stabiliser ,couche d'accroche ,adhérence ,facteur de forme.

## Introduction générale

Étant donné le contexte actuel de réchauffement climatique et de crise énergétique, le développement de sources d'énergie renouvelables et non polluantes est une étape cruciale vers la réduction de notre dépendance aux combustibles fossiles. Une de ces sources d'énergie est l'énergie solaire photovoltaïque [1].

Avec 1,56.10<sup>18</sup> kWh/an, l'énergie solaire arrivant sur terre représente environ 7000 fois la consommation mondiale d'énergie (environ 1,1.10<sup>14</sup> kWh/an) et l'énergie photovoltaïque apparaît comme une source d'énergie propre et inépuisable.

Ce marché du photovoltaïque est dominé par les technologies à base de silicium cristallin qui est le matériau le plus utilisé dans l'industrie depuis 50 ans pour la fabrication de cellules photovoltaïques (80% de la production mondiale). Le silicium présente en effet de nombreux avantages : abondance sur terre, bas prix, non toxicité, dopage facile... De plus, il bénéficie d'une implantation importante dans l'industrie de la microélectronique. Une autre filière très prometteuse est celle des cellules à couches minces à base d'autres matériaux (GaAs, CdTe, CIGs...), dont le coût de fabrication est inférieur. Cependant, leurs performances restent inférieures aux cellules en silicium cristallin et la fiabilité des panneaux mérite encore d'être améliorée. La technologie des cellules en silicium cristallin, étudiée dans le cadre de ce projet, a donc encore de beaux jours devant elle.

On distingue deux grandes familles de cellules selon la nature de la plaquette de silicium, monocristalline (m-Si) ou poly cristalline (p-Si) [2].

Dans le cadre de cette étude, le choix s'est donc porté sur un dépôt chimique de nickel-phosphore suivi par un dépôt auto catalytique de cuivre. Le dépôt est rapide et se fait en à peine quelques minutes et ensuite traité par recuit dans un four à moufle.

Ce travail a pour but de caractériser la qualité des contacts des faces avant et arrière. Le terme qualité désigne ici non seulement les propriétés de l'encre métallique dans son volume, mais juge également de l'interface créé par ce contact avec le silicium. Au travers de leur caractérisation microscopique, notre objectif est d'expliquer un comportement macroscopique. Ce travail est donc une étude de matériaux, au respect des propriétés électriques de l'ensemble.

Ce procédé par voie chimique nécessite la prise en compte de plusieurs verrous technologiques : l'étude de la formation, d'une couche d'oxyde qui influe sur la stabilisation du dépôt du cuivre, qui empêche, l'amélioration de la conductivité de l'empilement et la sélectivité de chaque couche déposée. Pour ces travaux, le dépôt a été suivi par la variation du temps de dépôt du cuivre puis caractérisées par technique électrique et imagerie MEB.

Le Chapitre I présente le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, et développe plus particulièrement l'élaboration de la cellule. Après une description des différentes couches constituant la cellule, la technique de dépôt electroless et le principe général de ce type de dépôt, les propriétés du cuivre et la description des méthodes de caractérisation sont présentées. Les différentes problématiques abordées dans cette étude sont finalement introduites.

Les différents outils analytiques, dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation utilisés lors des différentes étapes de ce travail sont présentés .... Une attention particulière est portée aux méthodes électriques utilisées, Les fondements théoriques des techniques de caractérisation des dépôts telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), sont exposés dans le Chapitre II.

L'étude du dépôt du nickel et du cuivre est expliquée dans le Chapitre III. Elle débute par l'étude de l'influence du temps de déposition du cuivre, ensuite une analyse électrique du système étudié est réalisée dans le but de mesurer le rendement.

Enfin, nous résumerons les résultats de ce travail en conclusion générale, tout en proposant des perspectives de continuation sur cet axe si stratégique pour le développement dans le domaine de l'énergétique notre pays.

## **Présentation de l'établissement d'accueil**

Le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) qui m'a accueilli durant 03mois est un établissement public à caractère scientifique et technologique, sous la tutelle du ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS) et la Direction Générale de la Recherche Scientifique et le Développement Technologique (DGRSDT). Il a été créé par Décret exécutif n° 12-316 du 21 août 2012. Le centre se situe au Boulevard Frantz FANON, Alger centre.

Le CRTSE est principalement connu dans ses activités de développement de cellules solaires. Sa mission est de mener des actions de recherche scientifique, d'innovation technologique, de valorisation et de formation post-graduée dans le domaine des sciences et des technologies des matériaux et dispositifs à semi-conducteurs couvrant des domaines d'applications très variés, notamment : conversion et stockage d'énergie, détection, optoélectronique, photonique et photovoltaïque.

Le CRTSE contribue activement au développement du savoir et à sa transformation en savoir-faire technologique et en produits nécessaires au développement économique et sociétal.

On trouve 04 divisions au niveau du centre :

1. Croissance Cristalline des Semi-conducteurs et Procédés Métallurgiques (CCPM)
2. Développement des Dispositifs de Conversion à Semi-conducteurs (DDCS)
3. Couches Minces, Surfaces et Interfaces (CMSI)
4. Technologies Emergentes des Semi-conducteurs pour l'Energétique (TESE).

L'activité scientifique est organisée sous forme d'équipes de recherche (quatre par division) qui développent des projets de recherche conformes au programme directeur du centre et validés par le conseil scientifique.



**Figure** La salle blanche au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique.

# **Chapitre I**

## **Généralité sur les cellules photovoltaïques à base de silicium**

Nous présentons dans ce chapitre des notions sur les énergies renouvelables et le rayonnement solaire et le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium. Les différentes étapes technologiques suivies par la plaquette de silicium jusqu'à l'obtention de la cellule sont détaillées. Enfin l'attention particulière sera accordée à la prise des contacts et les techniques permettant leur réalisation seront présentées.

## I.1 Energies renouvelables

Une source d'énergie renouvelable est une source qui se renouvelle suffisamment pour être considéré comme inépuisable. Elle est généralement issue d'éléments naturels abondants comme le rayonnement du soleil, le vent, les flux d'eau, la chaleur terrestre, les matières végétales... etc. Il y a différentes types d'énergie renouvelable :

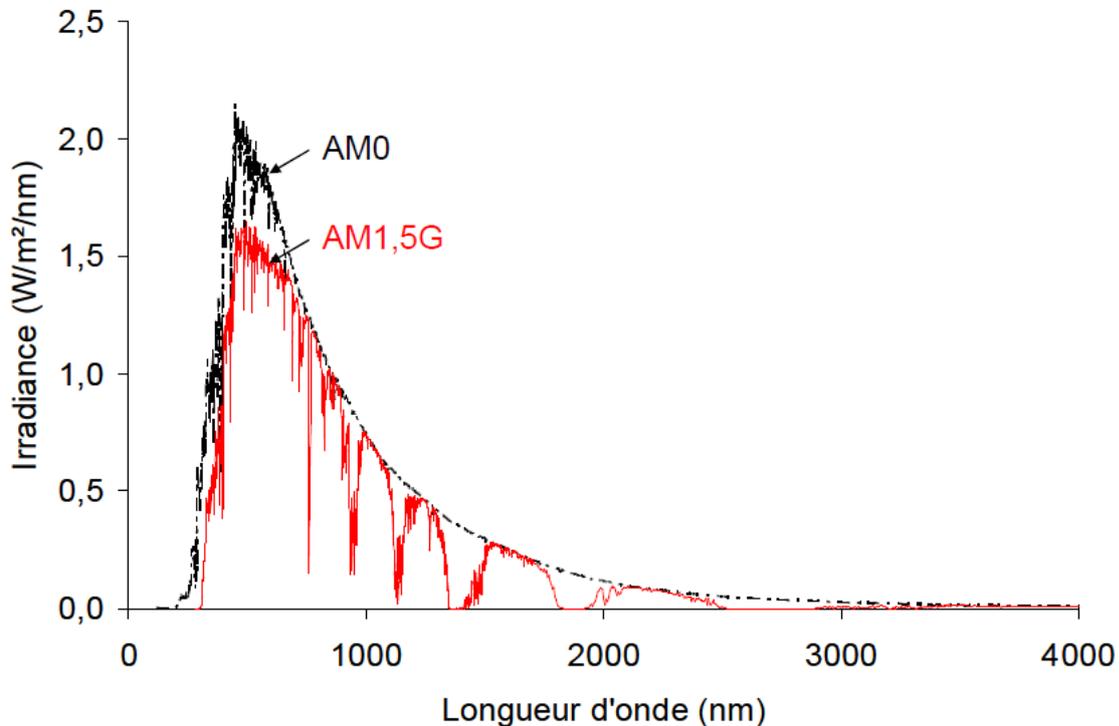
- ✓ **Energie solaire thermique et photovoltaïque** : L'énergie lumineuse du soleil est transformée en électricité par des capteurs équipés de cellules photovoltaïques (Electricité) ou par des capteurs thermiques (Chauffe-eau solaire) [3,4] ;
- ✓ **Energie hydraulique**: Issue de l'énergie potentielle des eaux (gravité) [5] ;
- ✓ **Energie éolienne** : L'éolienne est un dispositif qui, en utilisant la force du vent, permet de produire de l'énergie renouvelable [6] ;
- ✓ **Energie géothermique** : La chaleur captée par cette technologie se trouve dans la terre. Elle provient du rayonnement quotidien du soleil et du sous-sol profond. Elle est accessible sur tout le territoire français, gratuite et inépuisable [7] ;
- ✓ **Energie de la biomasse** : La biomasse, ensemble de la matière vivante, concerne les produits organiques végétaux et animaux utilisés pour l'énergie ou l'agriculture [8].

## I.2 Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

### I.2.1 L'intensité du rayonnement

Le soleil se comporte comme un corps noir à 5800 K et son spectre de rayonnement, qui représente l'intensité de radiation en fonction de la longueur d'onde, possède un maximum pour une longueur d'onde d'environ  $0,6\mu\text{m}$  [9]. Il est possible de calculer la puissance totale fournie par le rayonnement en intégrant l'intensité de radiation sur la totalité du spectre. Hors atmosphère terrestre, Le rayonnement moyen hors atmosphère terrestre est d'environ  $1.36 \text{ kW/m}^2$ [10]. A la surface de la terre, la puissance incidente est plus faible à cause de divers phénomènes : absorption par les molécules des différentes couches de l'atmosphère, poussières, aérosols, conditions

climatiques, latitude d'observation... Afin de comparer les performances des différentes cellules photovoltaïques, on a défini des références appelées « Air Mass » (AM)



**Figure I.1** Représentation des spectres solaires AM0 et AM1, 5G [11].

## I.2.2 Notion de la Masse d'Air

Quand le soleil est directement vertical (position du zénith), la quantité d'énergie reçue à midi est max car l'épaisseur de l'atmosphère est minimum au niveau de la mer, c'est repéré comme : Air Mass 1 (AM1), masse d'air. L'énergie solaire atteignant la surface terrestre dans cette condition n'est plus que de 1000 Wm<sup>2</sup>. N'importe quel changement de l'angle du soleil (l'AM>1) l'énergie arrivant à la surface de la terre diminue [12].

L'Air Masse définie par :

$$AM = 1/\cos \alpha ;$$

$\alpha$  l'angle que fait la direction du soleil avec la verticale ;

AM1 = correspond au soleil au zénith ( $\alpha = 0$ ) ;

AM4 = correspond à horizon ( $\alpha = 75^\circ$ ) ;

AM1.5 = correspond ( $\alpha = 48,2^\circ$ ) ;

AM0 utilisé pour préciser les conditions au-dessus de l'atmosphère AM

Le spectre standard généralement utilisé pour la caractérisation des cellules photovoltaïques est le spectre AM1, 5G (G pour global, c'est-à-dire prenant en compte les radiations directes et diffuses

[13]). La partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la Terre concerne le domaine visible (390 -780 nm) et le domaine proche infrarouge (800-1200nm).

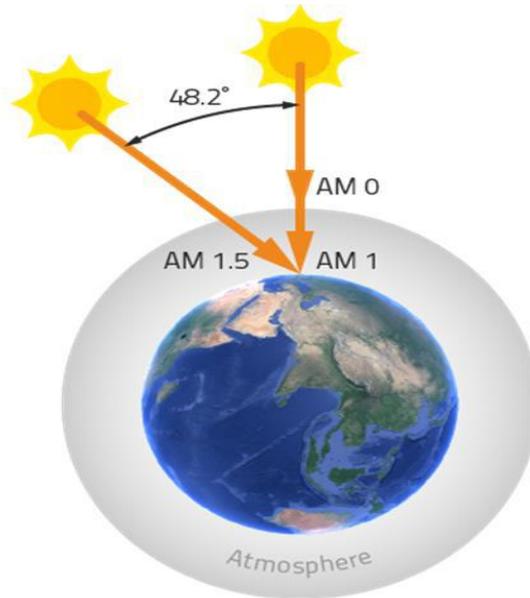


Figure I.2 L' Air Mass.

### I.3 L'énergie photovoltaïque

Le rayonnement solaire constitue la ressource énergétique la mieux partagée sur la terre et la plus abondante : La quantité d'énergie libérée par le soleil (captée par la planète terre) pendant une heure -au plus- pourrait suffire à couvrir les besoins énergétiques mondiaux pendant un an. Une partie de ce rayonnement peut être exploitée pour produire directement de la chaleur (solaire thermique) ou de l'électricité : c'est l'énergie solaire photovoltaïque qui désigne l'électricité produite par transformation d'une partie du rayonnement solaire avec une cellule photovoltaïque [14].

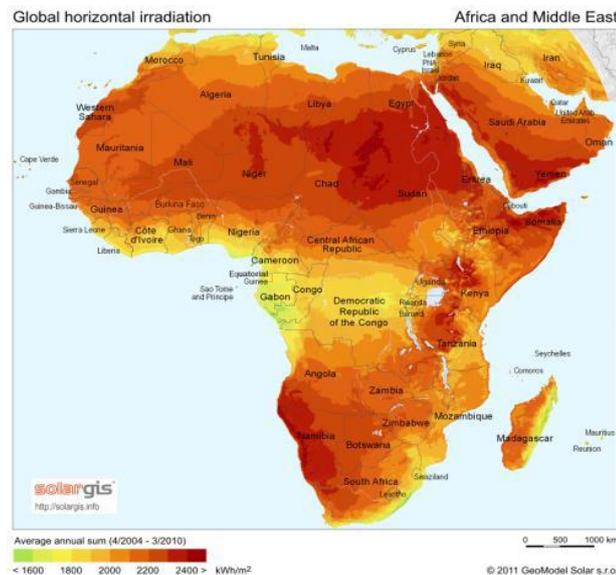
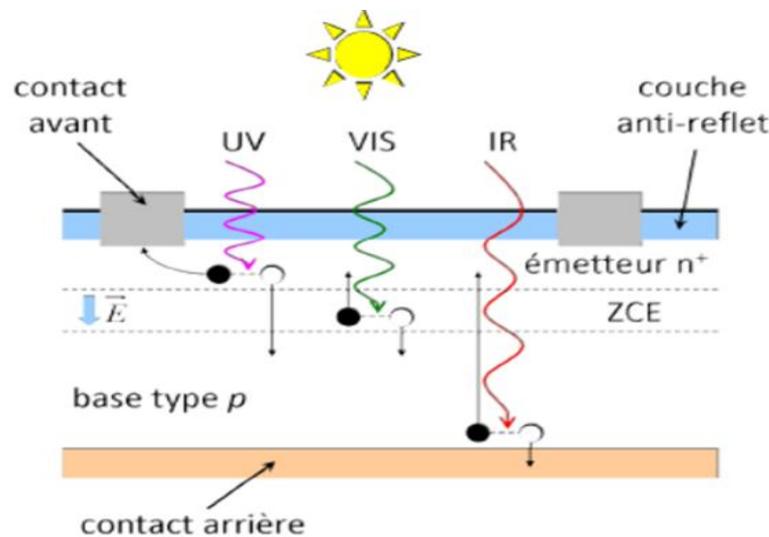


Figure I.3 Rayonnement solaire annuel sur un plan horizontal [15,16].

### I.3.1 Cellule solaire en Silicium cristallin

L'ensemble des cellules caractérisées dans cette étude sont fabriquées au CRTSE. Elles sont élaborées à partir du silicium multi-cristallin de type p, dopé bore, de résistivité inférieure à  $3 \Omega \cdot \text{cm}$ .

La structure de ces cellules (**Cf. Fig. I.4**) se compose d'une diode avec une jonction n+p peu profonde (à environ  $0,5 \mu\text{m}$  de la surface) pour une épaisseur moyenne de la plaquette d'environ  $300 \mu\text{m}$ . La partie supérieure du semi-conducteur dopée N+ est appelée l'émetteur par opposition à la partie située sous la zone de charge d'espace (ZCE) appelée base. Afin de réduire les pertes par réflexion, une couche antireflet base de nitrure de silicium en face avant vient compléter le dispositif. Enfin, le courant électrique est collecté au moyen de contacts en face avant et arrière. Le contact a la forme d'une grille en face avant qui n'occulte qu'une faible partie de la surface éclairée (taux d'ombrage). Le contact de la face arrière recouvre totalement la surface.



**Figure I.4** Structure des cellules solaires étudiées.

### I.3.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

L'effet photovoltaïque repose principalement sur trois grands principes dont l'action conjuguée de manière quasi-simultanée engendre la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique :

- L'absorption de photons ;
- La conversion de l'énergie absorbée en charges électriques libres ;
- La collecte de ces particules dans un circuit électrique extérieur.

L'idée est de favoriser la dissociation des paires électron-trou sans l'application d'un champ électrique extérieur, mais via un champ électrique auto généré. Ceci est réalisable via la mise en contact de deux matériaux, un semi-conducteur de type n (conductivités par les électrons dans la bande de conduction) et un semi-conducteur de type p (conductivités par les trous dans la bande de

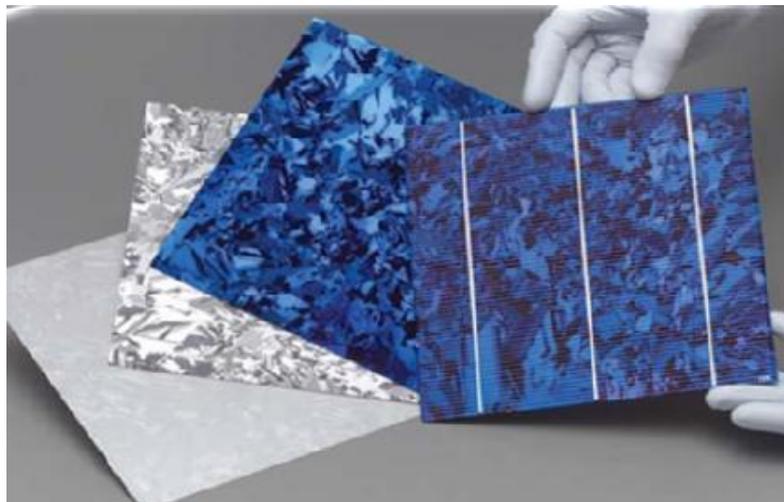
valence). A la jonction entre ces deux semi-conducteurs s'établit alors un champ électrique. Celui-ci favorisera, dans la zone de charge d'espace, l'écoulement des charges photo générées négatives du semi-conducteur de type p (Sc-p) vers le semi-conducteur de type n (Sc-n) et des charges positives du Sc-n vers le Sc-p. Le principe du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque peut donc se résumer au schéma de la (Cf.Fig.I.4). Il suffit de raccorder la jonction p-n ainsi définie à un circuit extérieur pour l'alimenter en électricité. La jonction joue alors le rôle de générateur photoélectrique. Le rendement de la cellule photovoltaïque dépendra de la capacité des matériaux à absorber l'énergie solaire incidente, et de leur propension à générer des paires électron-trou qui, dissociées, donnent naissance à des porteurs de charges mobiles.

### I.3.3 Techniques de fabrication d'une cellule photovoltaïque conventionnelle en silicium multi cristallin (Si-mc)

#### I.3.3.1 L'effet photovoltaïque – La structure de base des cellules

Le procédé de fabrication d'une cellule solaire est le suivant :

- Élaboration des lingots de silicium multi cristallin ;
- Découpe du lingot en plaquettes de dimension 100, 156 ou 200 mm de côté ;
- Traitement de surface et texturisation ;
- Formation de la jonction pn ;
- Ouverture de la jonction ;
- Couche antireflet et passivation de la face avant ;
- Métallisation avant ;
- Métallisation arrière.



**Figure I.5** Plaques de silicium de 200 mm x 200 mm à divers stades de fabrication d'une cellule photovoltaïque (de gauche à droite: après découpe par scie à fil, après texturation et formation de

l'émetteur, après dépôt de la couche bleue anti-réfléchissante et après formation des grilles de contact, avant mise en module) [17].

La cellule est composée de la grille sur la face avant et une couche pleine sur la face arrière, sa structure est celle d'une diode dont la surface avant (couche n) est suffisamment étendue pour capter le maximum de rayonnement solaire. Cette couche n doit être fortement dopée pour que le contact ohmique avec la grille métallique soit de bonne qualité (faible résistance série).

La diffusion de phosphore est l'étape nécessaire à la formation de la jonction p-n. la diffusion peut être réalisée dans un four de diffusion à environ 850°C pendant 20 minutes par flux de  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PH}_3$  ou  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Le nitrure de silicium hydrogène ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) est ensuite déposé par PECVD afin de faire office de couche antireflet servant à piéger le plus possible la lumière incidente.

### I.3.3.2 Méthode standard de fabrication d'une cellule photovoltaïque en silicium multi cristallin

Nous allons présenter le processus standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium multi cristallin, qui est un compromis entre le coût de production et le rendement. Les différentes étapes sont résumées sur la Figure I.6.

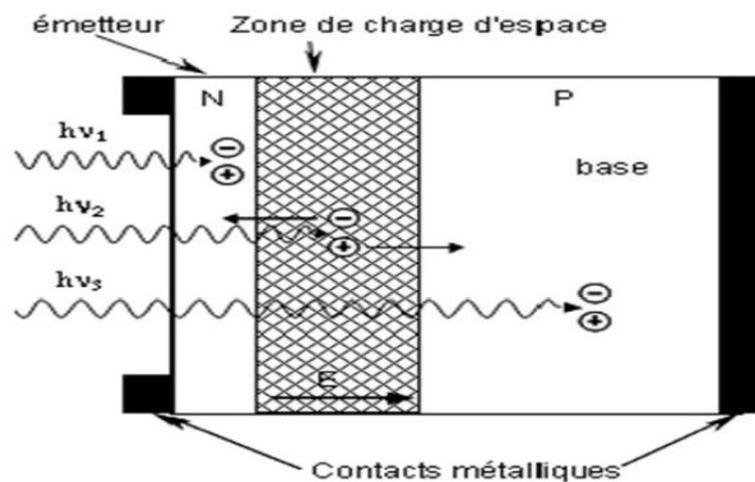


Figure I.6 Structure des cellules solaires étudiées [18].

#### a. Découpe

Le procédé le plus utilisé de production du silicium multi cristallin, est la cristallisation par solidification directionnelle. Le silicium se présente sous la forme de gros grains, allongés transversalement à la cellule. Cela accorde aux porteurs minoritaires une longueur de diffusion

élevée. Ces lingots sont ensuite découpés en briques grâce à une scie à ruban, qui sont elles-mêmes sciées en plaques minces à l'aide d'une scie à fil.

### **b. Traitement de surface et texturisation**

L'étape de sciage entraîne des dommages en profondeur à la surface des Wafers, de l'ordre du rayon du fil de la scie. Un fort décapage à la soude retire la zone perturbée. Puis l'étape de texturisation est entreprise sur les faces avant et arrière à l'aide d'une solution acide ou basique, pour la formation des pyramides qui constituent des pièges pour le rayonnement incident augmentant ainsi l'absorption.

### **c. Formation de la jonction n**

Dans l'étape suivante, le substrat est placé dans un four de diffusion à environ 850°C pendant 20 minutes dans un mélange gazeux de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et de POCl<sub>3</sub>. Un verre de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) se forme sur la surface de la plaquette, à partir duquel le phosphore va diffuser sur une profondeur moyenne de 0.5 μm. On obtient donc une structure n<sup>+</sup>/p/n<sup>+</sup>. On procède ensuite à la désoxydation, c'est-à-dire l'élimination du verre conducteur, par acide fluorhydrique (HF à 10%). Les substrats sont ensuite rincés à l'eau désionisée (EDI).

### **d. Ouverture de la jonction**

Les plaquettes sont superposées les unes sur les autres (400 à la fois) et gravées latéralement par plasma. L'émetteur n'est ainsi plus en contact avec la face arrière de la cellule. Il y a quatre procédés pour l'isolation de la jonction :

- ✓ Chimique par une solution acide par attaque chimique (HF à 1%, NHO<sub>3</sub> à 7%, COOH à 1%) ;
- ✓ On protège la surface de l'émetteur à l'aide d'un vernis avant d'attaquer les bords ;
- ✓ Mécaniquement un polissage à l'aide du papier abrasif ;
- ✓ Par plasma escher.

### **e. Émetteur sélectif en face avant : Principe et intérêts**

La réalisation de l'émetteur des cellules actuelles repose sur un compromis. Le dopage de la face avant doit répondre à deux impératifs : limiter les recombinaisons (ce qui implique un dopage faible) et permettre une faible résistance série (ce qui implique un dopage fort).

L'industrie a pendant longtemps cherché à développer de nouvelles pâtes de sérigraphie approche a néanmoins ses limites, puisqu'elle induit un recuit avec une plage de température beaucoup plus restreinte afin de ne pas percer la jonction faiblement dopée et/ou demande une étape de procédé supplémentaire pour déposer plusieurs pâtes de sérigraphie (l'une assurant le contact avec l'émetteur, l'autre la conductivité de la grille).

Pour s'affranchir de ce dilemme, une voie élégante est de réaliser un dopage différencié en surface : fort sous les contacts (avec une résistivité  $\sim 40 \text{ } \square/\text{sq}$ ) et faible entre les contacts (avec une résistivité  $\sim 100 \text{ } \square/\text{sq}$ ) [19].

#### **f. Couche antireflet et passivation de la face avant**

Le nitrure de silicium hydrogéné ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) est ensuite déposé par PECVD afin de faire office de couche antireflet et de passivation. On peut noter également que la couche de  $\text{SiN}$  joue le rôle de barrière de diffusion contre les impuretés, réduisant le risque d'introduction, pendant les étapes ultérieures, d'impuretés métalliques pouvant court-circuiter la jonction. De plus, les contacts métalliques lors de leur recuit pénètrent moins profondément dans l'émetteur. La technique PECVD permet d'obtenir des vitesses de dépôt relativement élevées à basse température ( $< 400^\circ\text{C}$ ).

#### **g. Métallisation avant**

Les contacts avant sont déposés par sérigraphie avec une pâte à l'argent au travers d'une grille. Puis, ils sont séchés dans une étuve à air à  $150^\circ\text{C}$  pendant un quart d'heure.

#### **h. Métallisation arrière**

Une pâte en aluminium est ensuite déposée sur la quasi-totalité de la face arrière. De même, le métal est séché dans une étuve à air à  $150^\circ\text{C}$  pendant un quart d'heure.

#### **i. Co-firing**

Formation des contacts, passivation du volume et de la face arrière La cuisson simultanée des contacts « co-firing » permet de combiner la formation des contacts avant (à travers le  $\text{SiN}$ ) et arrière (BSF), ainsi que les effets getter (Al) et passivation par hydrogénation ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ). Elle se fait par cuisson rapide sous air à environ  $800^\circ\text{C}$  pendant quelques secondes.

#### **j. Soudures et test des cellules**

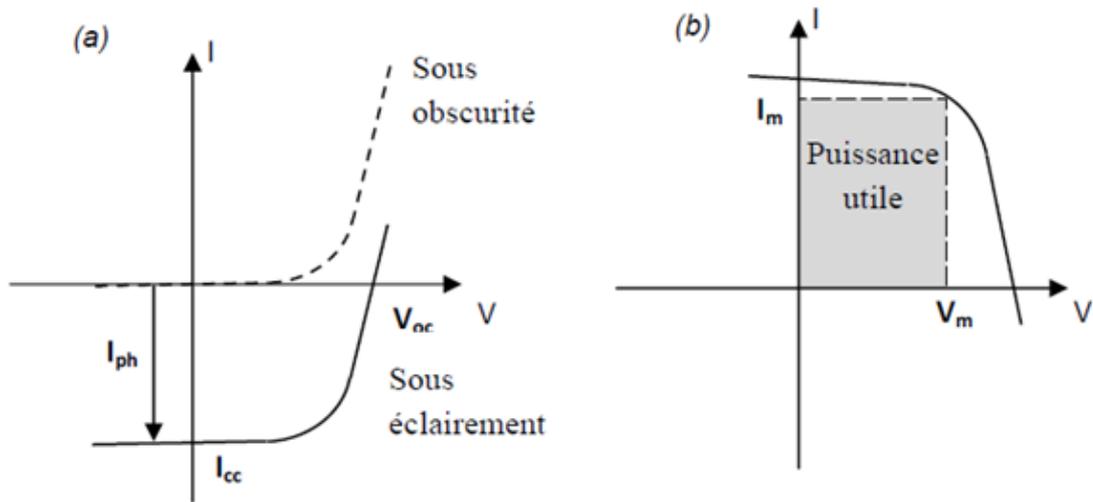
Les rubans de connexion sont ensuite soudés à température ambiante sur les faces avant et arrière. Finalement, les cellules sont testées et classifiées selon les résultats.

Ces différentes étapes de fabrication sont illustrées dans le **tableau A.1 (voir annexe)**

### **I.4.1 Caractéristiques électrique et paramètres de la cellule photovoltaïque**

La caractéristique  $I(V)$  d'une cellule solaire est la superposition d'un courant de diode sous obscurité et d'un courant photo-généré (**C.f. fig. I.7**). L'éclairement de la structure a pour effet de déplacer la courbe  $I(V)$  de la diode vers les courants inverses. Puisque la photodiode est considérée comme un générateur, la convention est d'inverser l'axe des courants, comme illustre par la (**Figure I.7.b**). Notons que la cellule photovoltaïque n'impose ni le courant ni la tension de fonctionnement,

seule la courbe  $I(V)$  est fixée. C'est la valeur de l'impédance de la charge aux bornes de la cellule qui va imposer le point de fonctionnement. Il est donc essentiel de choisir une charge telle que la puissance délivrée soit maximale.



**Figure I.7** (a) caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairage et sous obscurité et (b) représentation conventionnelle de la courbe  $I(V)$ .

### a. Facteur de forme

Le maximum de puissance disponible est défini par la tension et le courant. La qualité électrique de la cellule est déterminée par le facteur de forme, donné par l'équation suivante :

$$FF = P_{\max} / V_{co} I_{cc} = V_m I_m / V_{co} I_{cc}$$

### b. Le rendement

Le point de fonctionnement de la cellule sur la courbe  $I(V)$  est déterminé par l'impédance de la charge, qui, mal adaptée, n'utilisera pas toute la puissance disponible. Il est donc important de pouvoir travailler avec les valeurs et afin d'utiliser la puissance maximale. Le rendement est un autre paramètre important pour comparer les performances des photopiles. Il est défini par le rapport de la puissance fournie sur la puissance incidente :

$$\eta = P_{\max} / P_{in} = FF I_{cc} V_{co} / P_{in}$$

Pour comparer de manière objective le rendement des cellules solaires, la puissance incidente doit être prise comme identique, par convention sous AM1.5 et à 25°C.

Enfin, afin de comparer la production photovoltaïque avec les autres sources d'énergie, la littérature utilise souvent l'unité Watt crête (ou en anglais peak Watt. Elle correspond à la puissance

nominale d'une cellule ou d'un module photovoltaïque dans des conditions d'ensoleillement standard (AM1.5) [20].

### c. Le courant de court circuit

Le courant de court-circuit est le courant débité par la cellule sous éclairage en court-circuitant la sortie. C'est à dire que :  $I_{sc} = I(V=0)$ .

Pour une cellule solaire idéale le courant de court-circuit est égal au courant de photo génération  $I_{ph}$ .

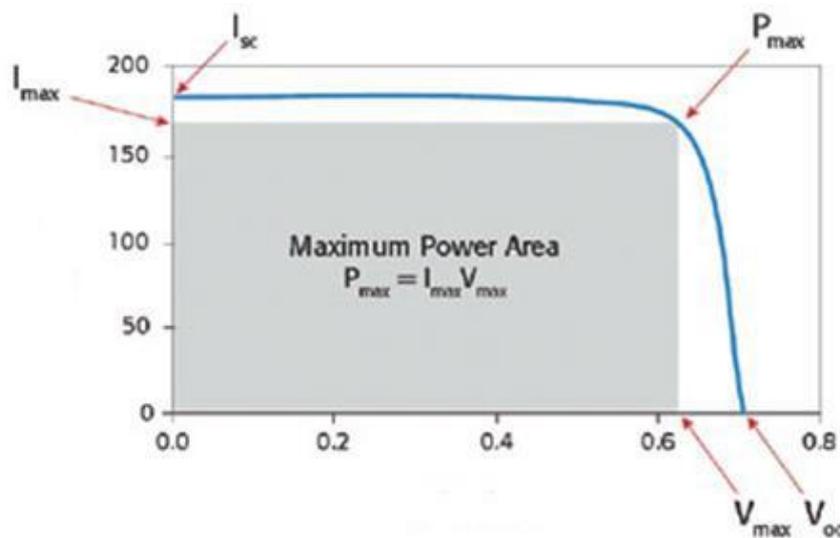
### d. La tension de circuit ouvert

La tension de circuit ouvert est la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule lorsque la sortie est en circuit ouvert. C'est à dire :  $V_{co} = V(I=0)$ .

### e. La puissance maximale

La puissance débitée par une cellule solaire est maximum quand le produit  $(V.I)$  est maximum. Si  $V_m$   $I_m$  sont la tension et le courant pour lesquels on a ce maximum, la puissance maximum est la surface du plus grand rectangle de côtés  $V_m$  et  $I_m$  qu'on peut inscrire sous la courbe  $I(V)$  (C.f.Fig.I.8)

$$P_m = (IV)_{max} = I_m V_m$$



**Figure I.8** Caractéristique courant tension d'une cellule solaire éclairée.

## I.5.1 Contact par sérigraphie

Ce paragraphe traite du contact métal/semi-conducteur et de sa mise en œuvre sur les cellules photovoltaïques par sérigraphie.

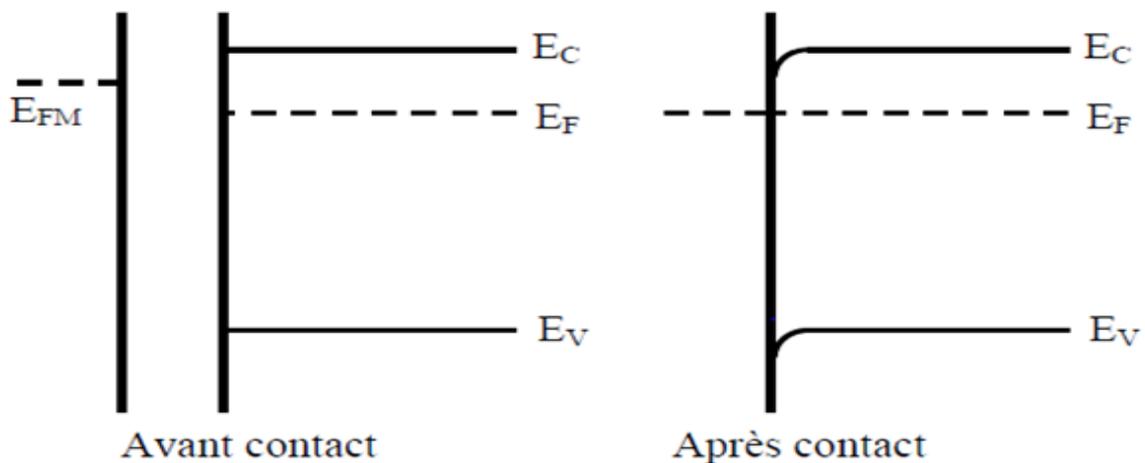
### I.5.1.1 Contact métal/semi-conducteur

#### I.5.1.2 Contacts ohmiques

Pour un fonctionnement optimum, le contact métal / semi-conducteur doit présenter un caractère ohmique, c'est à dire que l'interface n'offre aucune barrière de potentiel aux porteurs minoritaires et n'en modifie pas non plus la concentration.

Le paramètre le plus important à déterminer dans le cas de contacts ohmiques sur silicium est la résistivité spécifique de contact à l'interface métal/semi-conducteur, exprimée en  $\Omega.cm^2$ . Sa valeur doit être minimisée.

Considérons le contact entre un métal et un semi-conducteur  $E_{FM} > E_F$  (Cf.fig.I.9) tel que les bandes d'énergie d'un semi-conducteur de type N sont déformées vers le bas près du contact. L'amplitude de la courbure de la bande et son prolongement dans le semi-conducteur sont très petits. Comme résultat, il n'y a presque pas de barrière entre le métal et le semi-conducteur. Ainsi les électrons peuvent circuler librement à travers le contact, un tel contact est dit ohmique.



**Figure I.9** Les bandes d'énergie d'un contact ohmique.

Enfin, un contact ohmique doit satisfaire aux exigences d'un bon contact :

- ✓ bonne stabilité mécanique ;
- ✓ bonne stabilité électrique ;
- ✓ Pas de dégradation par électro migration ;
- ✓ bonne tenue en température.

### I.5.1.3 La sérigraphie

La métallisation par sérigraphie est une des étapes les plus importantes dans la technologie d'élaboration des cellules solaires pour une production à grande échelle. Les plaquettes de silicium multi cristallin subissent toutes les étapes classiques de réalisation des cellules solaires comme le nettoyage chimique et la décontamination, une diffusion au phosphore et le dépôt du nitrure de silicium SiN<sub>x</sub> par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Il y a juste le dépôt des contacts à l'argent (Ag) sur la face avant et à l'aluminium (Al) ou argent-aluminium (Ag-Al) sur la face arrière de la plaquette.

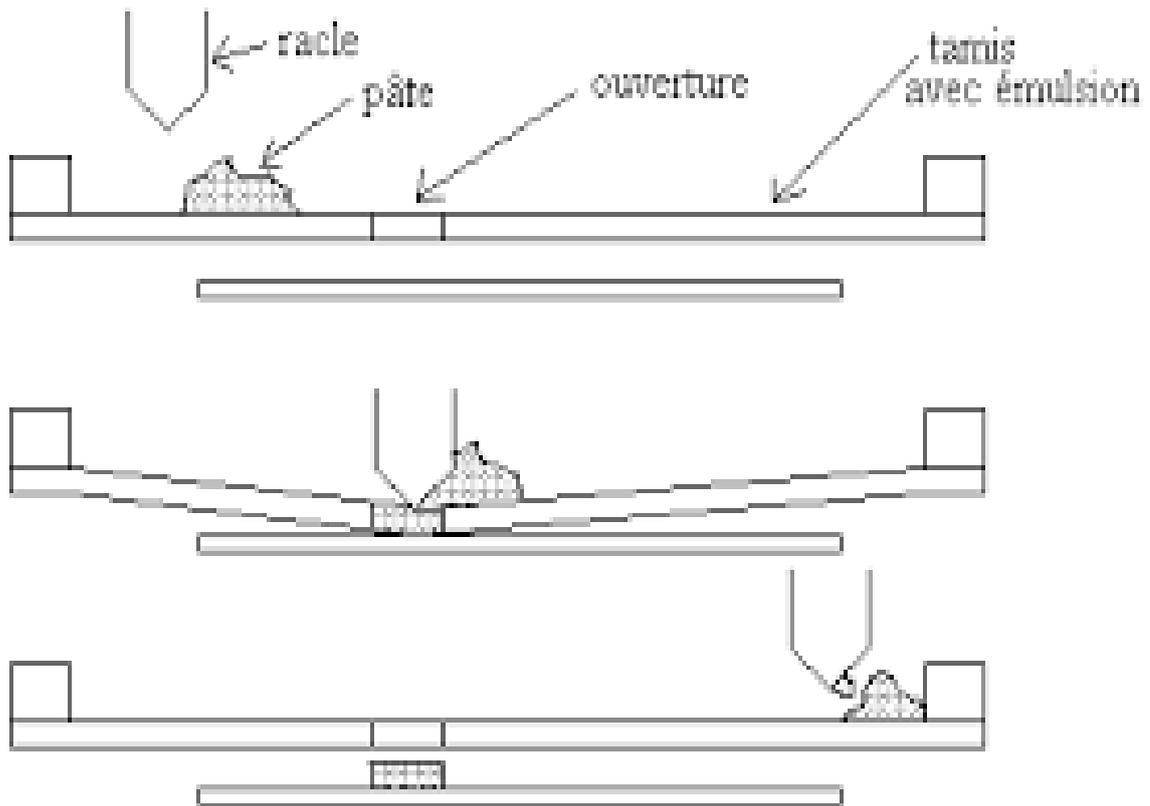
#### a. Principe de fonctionnement

La qualité du contact métal-semi-conducteur de la métallisation influence considérablement leur rendement de conversion [21, 22]. Chaque amélioration d'une étape ou d'un processus de la réalisation des piles solaires est toujours le bienvenu afin de rendre l'énergie solaire photovoltaïque compétitive par rapport aux autres types d'énergies [23].

La méthode de dépôt par sérigraphie consiste en l'application d'une pâte sur un substrat, la cellule, au travers d'un masque comme (Cf. fig. I.10). Cet écran sérigraphique, est le négatif du motif à reproduire [24]. Un traitement thermique à suivre va permettre la solidification de la pâte, sa densification et sa solidarisation à la cellule.

C'est lors de cette étape, que le contact, en face avant comme en face arrière, est réalisé par la diffusion des éléments métalliques de la pâte dans le semi-conducteur. Ces éléments métalliques constitutifs sont l'argent pour la pâte de la face avant (type n) et un mélange argent et aluminium pour la face arrière (type p) [25].

Pour un gain de productivité, les contacts métalliques avant et arrière déposés subissent un traitement thermique commun. Ce traitement thermique a pour but la formation du contact ohmique. Lors de cette opération le contact va subir un frittage dont la conséquence est la diminution de sa résistance de couche. Dans le même temps, les particules métalliques devront diffuser en direction du silicium : en face avant pour le surdosage, en face arrière pour percer la jonction n<sup>+</sup> p résultant de la diffusion au phosphore.



**Figure I.10** Représentation de différentes étapes de la sérigraphie.

### b. Pâte de sérigraphie

Les constituants principaux de ces pâtes sont :

- Des particules métalliques, dont la taille est généralement comprise entre 1 et 7 $\mu\text{m}$  ;
- de la fritte de verre, typiquement des verres de silicates contenant du PbO, pour permettre la pénétration de la pâte au travers d'une couche diélectrique. Elle favorise également la réduction de la température de fusion des particules métalliques et permet la formation des cristallites de métal ;
- Des solvants, pour éviter l'agglomération des particules métalliques ;
- des agents liants, qui assurent la cohésion et l'ajustement de la viscosité de la pâte.

### I.5.2 Dépôt de l'aluminium par sérigraphie (création BSF)

Comme pour la face avant, le contact arrière est obtenu à travers un motif de forme carrée couvrant la totalité de la face. Le dépôt subit aussi un séchage et un recuit.

### I.5.3 Le recuit thermique (RTP)

Le procédé thermique rapide communément appelé RTP (Rapid Thermal Process) consiste à chauffer un nombre restreint de substrats de silicium par des lampes infrarouges. Pour assurer des traitements thermiques de faibles durées, les procédés thermiques rapides (RTP) sont largement utilisés dans l'industrie photovoltaïque à différents étapes clés de la fabrication. Ils impliquent un chauffage par lampes infrarouges avec comme contrainte majeure l'obtention d'une température parfaitement homogène à la surface du substrat.

Ces fours RTP permettent de monter la température des échantillons à traiter très rapidement à de très hautes températures pour des durées de recuit très courtes. Au total, un procédé RTP peut durer seulement quelques minutes. Ce type de four peut être à tapis comme celui utilisé en industrie ou à chambre [26]

## **Chapitre II**

### **Elaboration des dépôts métalliques (Ni et Cu)**

#### **par voie chimique (electroless plating)**

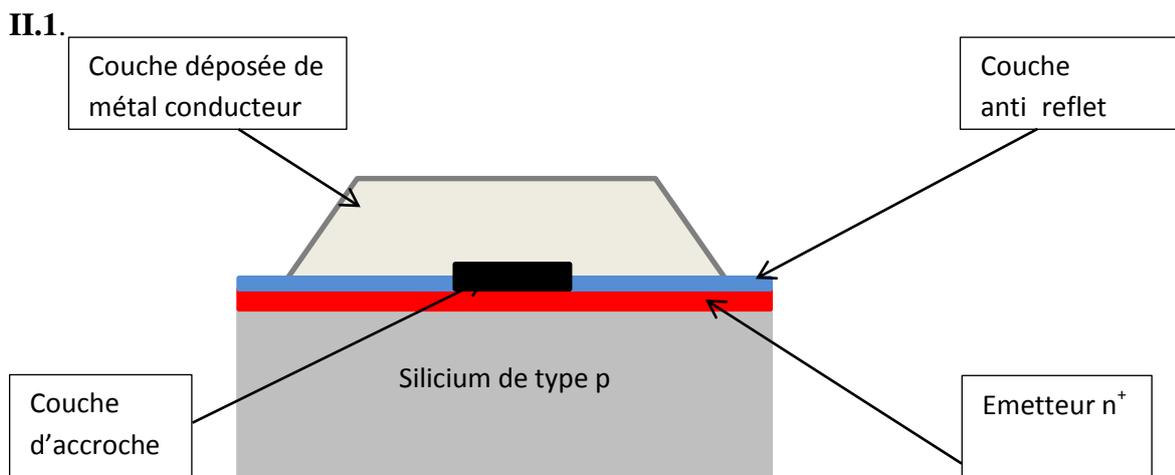


Le dépôt electroless est une technique de métallisation par voie chimique dont la spécificité est qu'elle ne requiert pas de prise de contact ni de source électrique extérieure. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur la description de la technique de métallisation dite electroless : le dépôt autocatalytique de nickel et du cuivre. Une analyse détaillée a été menée afin d'optimiser la technique de dépôt et d'évaluer l'utilisation potentielle pour la réalisation des contacts d'une cellule photovoltaïque.

## II.1 Les dépôts autocatalytiques

### II.1.1 Principe Electroless plating

Le remplacement de la sérigraphie, par une technique répondant aux exigences d'amélioration du rendement, nécessite de s'orienter vers des techniques compatibles avec l'industrie, c'est-à-dire sans photolithographie, ni hautes températures ou basses pressions. Dernièrement, le développement et l'amélioration des techniques de sérigraphie semblent avoir perdu de leur intérêt au profit de technologies réalisées en deux étapes : l'empilement d'une couche d'accroche en nickel et d'une couche conductrice en cuivre, dont la structure, est rappelé schématiquement sur la **Figure II.1**.



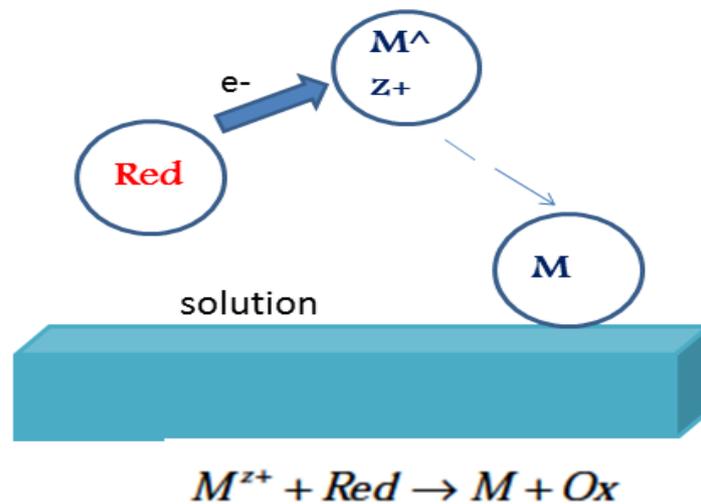
**Figure II.1** Schéma d'un contact constitué de l'empilement d'une fine couche d'accroche et d'une couche conductrice.

Comme son nom l'indique, la couche conductrice doit être constituée d'un métal de faible résistivité électrique. Les candidats les plus adaptés pour remplir cette condition sont l'Ag et le Cu. En effet, parmi les métaux usuels, il s'agit des métaux possédant les plus hautes valeurs de conductivité ( $\rho_{Ag}=1,6\mu\Omega.cm$  et  $\rho_{Cu}=1,7\mu\Omega.cm$ ). Ces dernières années, l'utilisation du Cu plutôt que l'Ag connaît un succès grandissant en raison de son plus bas coût. Cependant, en raison de son important coefficient de diffusion thermique, le Cu nécessite l'utilisation d'une couche d'accroche jouant le rôle de barrière pour éviter la contamination du silicium. En effet, le Cu diffuse dans le

silicium, y compris à température ambiante, Le dépôt de cette couche conductrice se fait généralement grâce à des techniques de dépôt électrochimique en solution tel que le dépôt 'electroless'. La couche d'accroche doit quant à elle répondre à un certain nombre d'exigences : bonne adhérence, faible résistance de contact, y compris sur les surfaces peu dopées, stabilité en atmosphère oxydante... Sa conductivité doit être suffisante pour permettre le dépôt de la couche conductrice par voie électrochimique, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Dans le cas de l'utilisation du Cu comme couche conductrice, la couche d'accroche de nickel devra être choisie pour créer une phase Ni-Si qui servira de barrière de diffusion au Cu dans le Si.

### II.1.2 Aspect électrochimique

La technique de dépôt auto catalytique, plus couramment appelée « electroless » puisqu'elle ne nécessite pas de source de courant extérieure pour que le dépôt se réalise, consiste à déposer par voie chimique un métal M sur une surface catalytique grâce à un bain contenant des cations métalliques  $M^{Z+}$  et un agent réducteur Red. Dans notre cas, une surface est dite catalytique si elle augmente la vitesse de la réaction chimique sans en modifier l'évolution et les produits. La réaction globale s'écrit :



**Figure II.2** Technique de dépôt auto catalytique OÙ Ox est la forme oxydée de l'agent réducteur Red.

Les métaux pouvant être déposés par voie auto catalytique et catalyseurs de la réaction sont: Cu, Ag, Ni, Au, Pd, Pt, Fe, Co... [26]

### **II.1.3 Composition du bain auto catalytique**

Un bain auto catalytique comprend les principaux composants suivants :

- ✓ un sel métallique (cations du métal à déposer) ;
- ✓ un agent réducteur ;
- ✓ un complexant des cations ;
- ✓ un tampon pH.

Les solutions electroless industrielles peuvent également contenir des éléments organiques ou métalliques pour améliorer le fonctionnement du bain ou la texture du dépôt. On peut ainsi, grâce à des additifs spécifiques, accroître la stabilité de la solution, augmenter la vitesse de dépôt, améliorer la structure des dépôts... Parmi eux, on distingue :

➤ **les stabilisants**

Ils se fixent sur les germes de métal catalytique en suspension dans le bain et évitent ainsi la décomposition du bain. Ils permettent également de mieux contrôler la cinétique du dépôt et d'obtenir des dépôts brillants en s'adsorbant sur les surfaces catalytiques

➤ **les agents exaltants ou accélérateurs**

Ils augmentent le pouvoir réducteur de certaines molécules.

➤ **les agents mouillants**

Ils modifient la tension superficielle du milieu liquide et favorisent le dégagement d'hydrogène.

La stabilité et la vitesse de dépôt d'un bain autocatalytique sont donc déterminées par le choix de divers paramètres : le type et les concentrations des réactifs, le degré de complexation des cations, le pH et la température de la solution [27] [28].

## **II.2 Les dépôts electroless Ni**

Les dépôts electroless de Nickel sont incontestablement les dépôts autocatalytiques les plus utilisés. Les raisons principales de cet intérêt commercial et industriel sont la simplicité de sa mise en œuvre et les propriétés particulièrement attractives des dépôts : uniformité d'épaisseur, résistance à la corrosion, résistance à l'usure, bonne dureté, faible résistance de contact sur silicium...

### **II.2.1 Composition des bains de nickel electroless**

Les propriétés physiques et chimiques des dépôts de Nickel déposés par voie autocatalytique dépendent de la composition et des conditions de fonctionnement du bain de métallisation. Les

principaux composants utilisables répertoriés dans la littérature [29] sont résumés dans le **Tableau A.2 (voir annexe)**.

## **II.2.2 Mécanisme réactionnel du dépôt Ni**

Le réducteur le plus utilisé pour réaliser des dépôts electroless Ni est  $\text{NiCl}_2$ . Ce dernier se dissout dans l'eau sous la forme d'ions qui s'adsorbent à la surface du substrat à métalliser.

Quatre mécanismes ont été proposés pour expliquer les réactions intervenant pendant le dépôt electroless Ni. Ces modèles ont pour objectif d'expliquer les phénomènes énumérés ci-dessous:

- ✓ l'incorporation du phosphore dans le film déposé ;
- ✓ la consommation de l'agent réducteur largement inférieure à 100 % ;
- ✓ le ratio molaire nickel déposé/agent réducteur consommé en général inférieur ou égal à 1.

## **II.3 Propriétés du Cuivre et du Nickel**

### **II.3.1 Propriétés du Cuivre**

Le cuivre est le meilleur conducteur électrique après l'argent. Il est donc couramment utilisé en tant que drain thermique dans le domaine de l'électronique de puissance pour ses excellentes capacités à évacuer la chaleur.

Le cuivre est le plus vieux métal au monde, c'est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement, derrière l'aluminium, pour ses propriétés remarquables. Il est un excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est peu oxydable à froid. Il est utilisé sous forme de dépôt, dans l'application électrique, comme une couche protectrice à cause de sa bonne tenue à la corrosion atmosphérique. Le cuivre a des degrés d'oxydation égaux à 1, 2 et 3. Le chlorure de cuivre(II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se présente sous forme de cristaux bleu solubles dans l'eau et l'éthanol. Les principaux alliages de cuivre sont le laiton (alliage de cuivre et de zinc) et le bronze (alliage de cuivre et d'étain).

### **II.3.2 Propriétés du Nickel**

Le nickel est un métal d'un blanc légèrement jaunâtre, moins blanc que l'argent, mais plus brillant que le platine. Sa densité, un peu moindre que celle du cuivre, dépend toutefois de l'état sous lequel on l'a obtenu. Le nickel, de même que le cobalt, s'aimante plus aisément que le fer pour des forces magnétiques faibles, et moins facilement pour des forces magnétiques plus grandes.

Il importe d'ailleurs, pour la manifestation de ces diverses propriétés, que le métal soit pur, la présence du carbone et du manganèse diminue sa ductilité, au point que le nickel brut préparé par

réduction par le charbon est moins ductile que le zinc, cassant à froid, à peine malléable à chaud. Il s'unit directement à l'arsenic, au phosphore, au chlore, au brome et à l'iode. Avec le bore il fournit un borure de nickel cristallisé de formule  $\text{BoNi}$ .

Le nickel se combine avec l'aluminium, l'antimoine, l'argent, le bismuth, le cobalt, le cuivre, l'étain, le fer, le mercure, l'or, le platine, le palladium, le plomb et le zinc.



## **Chapitre III**

### **Techniques d'élaboration et de caractérisation**

Ce chapitre est consacré à la description de la partie expérimentale. Ainsi, nous allons décrire en détail les conditions : de préparation des échantillons et opératoires des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

Les dispositifs utilisés dans le cadre de ce mémoire ont été élaborés au sein du centre de recherche en technologie des semi-conducteurs énergétiques (CRTSE). Ce sont des cellules solaires à base de silicium multi cristallin de dimension 5cmx5cm comprenant un émetteur diffusé au phosphore, une couche antireflet en nitrure de silicium, un contact d'aluminium sur la face arrière. Notre travail a consisté à réaliser le contact à base de Ni-Cu sur la face avant. Leur préparation a requis l'utilisation de deux procédés :

1. La déposition de couches minces par électroless sur un substrat en silicium poly cristallin.
2. Le recuit thermique dans un four à moufle.

Pour comprendre les modifications produites sur les échantillons préparés, nous avons utilisé cinq techniques de caractérisation :

- ✓ Mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes alignées,
- ✓ Caractérisation Suns-Voc,
- ✓ Les mesures I (V),
- ✓ Spectrophotométrie,
- ✓ Diffraction des rayons X (DRX),
- ✓ La microscopie électronique à balayage (MEB) pour visionner la morphologie en surface des échantillons ainsi que la cinétique d'évolution causée par les différents traitements thermiques.

### III.1 Technique d'élaboration

Industriellement, les applications des dépôts autocatalytiques s'articulent presque exclusivement autour des dépôts de nickel (automobile, industries chimiques et pétrolières, micro-électronique ...). Viennent ensuite les dépôts de cuivre principalement utilisé dans le procédé de métallisation des matières plastiques. Ces deux métaux ont la particularité de catalyser eux-mêmes leur dépôt. L'étude réalisée porte sur ces deux éléments. La technique electroless plating a été présentée dans le chapitre précédent.

#### III.1.1 Nettoyage du substrat

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration des cellules solaires de bonne qualité. Leur nettoyage est donc une étape très importante car la moindre

impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées : il faut éliminer toute trace d'oxyde et de poussière. Ainsi que la présence des polluants (métaux lourds, poussière ...) à la surface du substrat empêche les réactions chimiques, ou la diffusion des atomes et peut entraîner la formation de porosités dans les films déposés, ainsi qu'une mauvaise adhérence de la couche sur le substrat.

Pour déposer le nickel et le cuivre, nous avons utilisé des substrats en silicium. Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs adhérences au substrat et leurs caractérisations y sont très sensibles.

Le nettoyage de la surface du substrat se fait comme suit :

1. Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant,
2. Brossage et rinçage à l'eau,
3. Immersion dans un bain à 10% de l'HF,
4. Rinçage à l'eau désionisée,
5. Séchage des plaquettes.

L'échantillon ou les plaquettes sont manipulés à l'aide de pincettes en téflon préalablement nettoyées afin d'éviter toute contamination.

### III.1.1.1 Le dégraissage des substances organiques

Un dégraissage est parfois nécessaire quand on suspecte des traces de substances organiques en surface. On procède par une immersion dans le trichloréthylène (TCE) puis dans l'acétone puis dans l'éthanol et enfin un rinçage à l'eau désionisée (EDI).

### III.1.1.2 Le décapage de l'oxyde natif

Cette opération est menée juste avant le dépôt du Ni ou Cu. Elle consiste à utiliser une solution d'acide fluorhydrique (HF) concentré à 10% qui réagit avec l'oxyde natif et l'élimine.



**Figure III.1** Plaquettes après l'élimination des oxydes par l'HF.

Sur la **figure III.1** nous voyons quelques cellules utilisées dans le cadre de notre étude. Elles sont dégraissées et désoxydées. Nous notons sur la surface avant, la présence d'une couche de nitrure de silicium de couleur bleu et présentant des ouvertures créées par laser pour accueillir le dépôt de Nickel puis de cuivre.

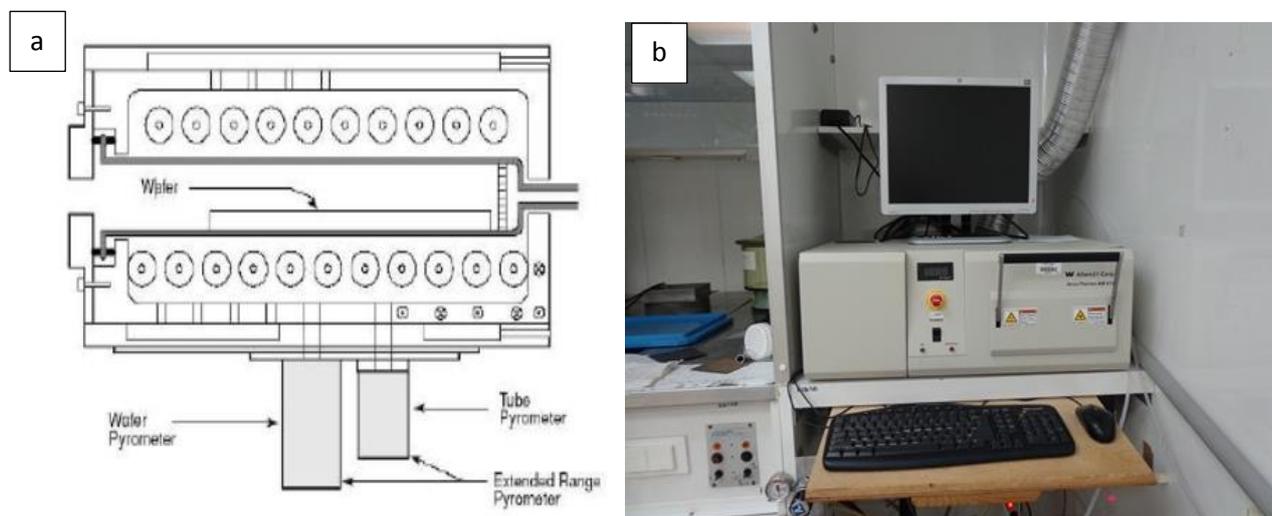
### III.1.1.3 Préparation des solutions

Pour réaliser les dépôts du nickel et du cuivre par le procédé electroless, on doit d'abord préparer la solution du nickel une solution à 2% en masse de  $\text{NiCl}_2$ , et la solution du cuivre.

## III.1.2 Dispositif expérimental pour l'élaboration des dépôts

### III.1.2.1 Four RTP pour le traitement thermique d'Al

Avant de réaliser les dépôts électrochimiques, on doit faire un recuit thermique pour la face arrière en Aluminium dans un four RTP à la salle blanche. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la **figure (III.2)**.



**Figure III.2** Présentation du four RTP a) Schéma interne du four b) Vue du dispositif expérimental.

### III.1.2.2 Dépôt par electroless

#### III.1.2.2.1 Mise en œuvre

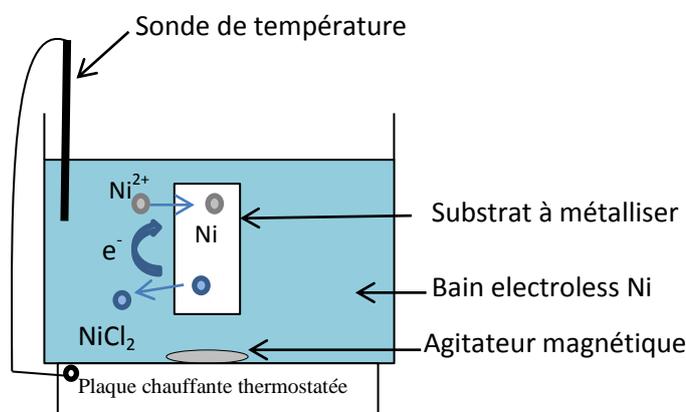
Cette manipe a été faite au sein du centre de recherche de technologie de semi-conducteurs énergétique (CRTSE) dans l'équipe ESCA de la division DDCS :

- une plaque chauffante pour amener les bains à leur température de fonctionnement

- Un thermomètre ou thermocouple pour le contrôle de la température de la solution. Celle-ci influe fortement sur les cinétiques de réaction et, dans une moindre mesure, sur les potentiels d'oxydo-réduction. Généralement, les bains fonctionnent au-dessus de 45 °C de manière à ce que la vitesse de dépôt soit suffisante (de 0.1 à 40  $\mu\text{m/h}$  selon les bains) et en dessous de 95°C. En effet, un dépassement de température entraîne une décomposition rapide du réducteur, et la précipitation du métal.
- Un agitateur pour renouveler en permanence la solution en contact avec la surface. Au cours du dépôt, l'appauvrissement des espèces au voisinage de la surface catalytique peuvent conduire à des dépôts inhomogènes (manque de dépôt métallique, augmentation de la rugosité, apparition de piqûres ...). L'agitation permanente permet en outre une homogénéité du pH et de la température en volume dans le bain. Les dépôts sont réalisés en face avant, sur des cellules entières.

### III.1.2.2.2 dépôt du Nickel

Le montage expérimental utilisé pour le dépôt electroless de Nickel est schématiquement représenté sur la **Figure III.3**.



**Figure III.3** Schéma du montage expérimental de dépôt electroless de Ni.

Au cours de la réaction, l'appauvrissement des espèces au voisinage de la surface catalytique et le dégagement d'hydrogène peuvent conduire à l'inhomogénéité des dépôts (manque de métallisation, rugosité, piqûres...). Pour cette raison, il est nécessaire de maintenir une agitation suffisante de la solution par agitation magnétique afin d'assurer non seulement le renouvellement de la solution mais aussi l'homogénéité du pH et de la température. Avant immersion dans le bain, tous les échantillons de silicium ont été dégraissés par immersion dans le TCE, rinçage dans

l'acétone puis dans l'Eau dés ionisée Ils ont ensuite été immergés quelques secondes dans une solution HF à 1% pour éliminer l'oxyde natif.

Les dépôts auto catalytiques de Nickel s'effectuent dans une solution du Nickel qui consiste simplement à plonger la plaquette pendant 30s dans la solution  $\text{NiCl}_2$  chauffé à  $85^\circ\text{C}$  suivi d'un rinçage long à l'EDI. Ce qui permet de déposer des couches de Ni.

Les films de Nickel déposés ne sont pas purs mais renferment une quantité résiduelle d'éléments constituant la solution.



Figure III.4 Présentation de dépôt électroless de Nickel.

### III.1.2.2.3 Four à moufle pour le recuit thermique

Le traitement thermique est opéré après le dépôt du nickel. Le traitement thermique permet de réaliser une phase Ni-Si servant de couche barrière à la diffusion du cuivre. Le recuit des échantillons a été réalisé dans un four à moufle à  $400^\circ\text{C}$  pendant 30s sous flux d'azote situé dans la salle blanche.

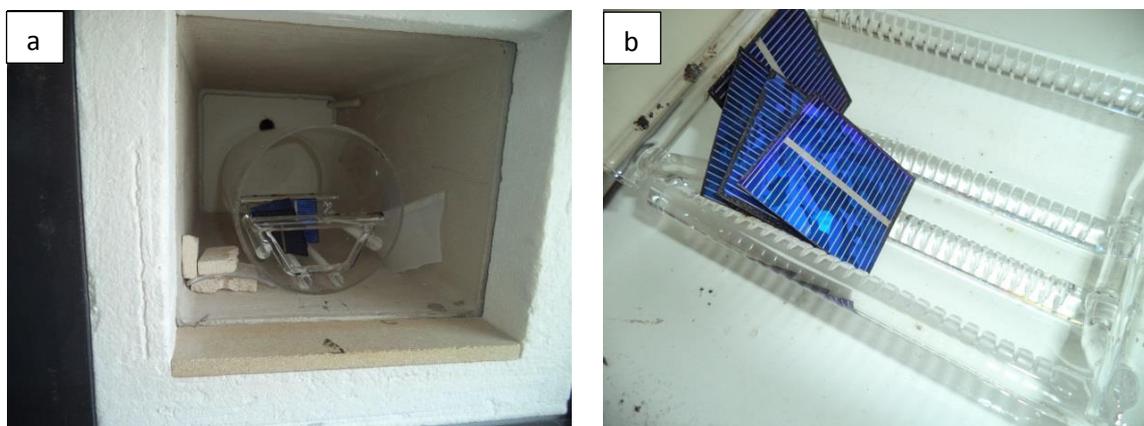


Figure III.5 a) Four à moufle à une température à  $400^\circ\text{C}$ , b) plaquettes après recuit thermique du Nickel.

### III.1.2.2.4 dépôt du Cuivre

Les dépôts sont généralement obtenus dans des bains à PH basique en utilisant le formaldéhyde comme agent réducteur. Les réactions mises en jeu sont très nombreuses et plusieurs sont des réactions parasites vis-à-vis du dépôt.

Le dépôt du cuivre est réalisé dans une solution ( $\text{CuSO}_4 + \text{HF} + \text{EDI}$ ) à l'air libre dans un bécher en téflon. On dépose le cuivre à différents temps 10s ,30s ,1min, 2min, comme indiqué dans la **figure III.6**.

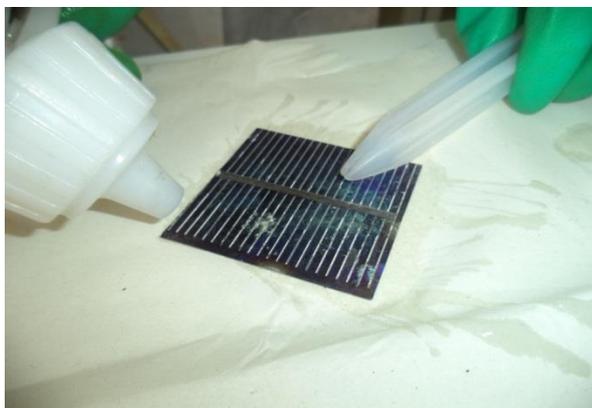


**Figure III.6** Présentation de dépôt électroless du cuivre.

Après chaque dépôt on rince abondamment la plaquette dans l'EDI pour arrêter la réaction.

### III.1.2.2.5 Le séchage

On suit chaque dépôt, soit le dépôt du nickel ou du cuivre, par un séchage manuel à l'aide d'un pistolet. Le séchage se fait à l'aide du gaz azote comme indiqué sur la **figure III.7**.



**Figure III.7** Présentation d'une plaquette durant le séchage.

## III.2 Techniques de caractérisation

L'identification des matériaux déposés nécessite des moyens de caractérisations. Nous citons dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos cellules solaires.

### III.2.1 Mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes alignées

#### III.2.1 principe de la résistance carrée

Quatre pointes sont posées sur la surface. On applique un courant  $I$  entre les deux points externes et on mesure la tension  $\Delta V$  entre les deux autres points internes. On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact.

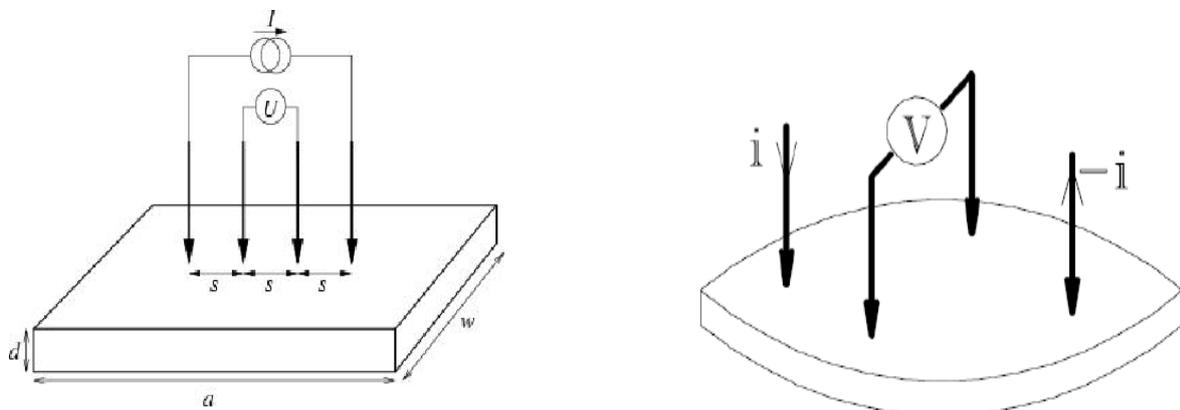
Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes [30]. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par :  $\rho = R_{\square} \times d$

$R_{\square}$  Est la résistance carrée ou résistance superficielle.

$d$  Est l'épaisseur de la couche.

L'objectif de cette caractérisation est d'avoir les mesures de la résistance du contact métal/ semi-conducteur.



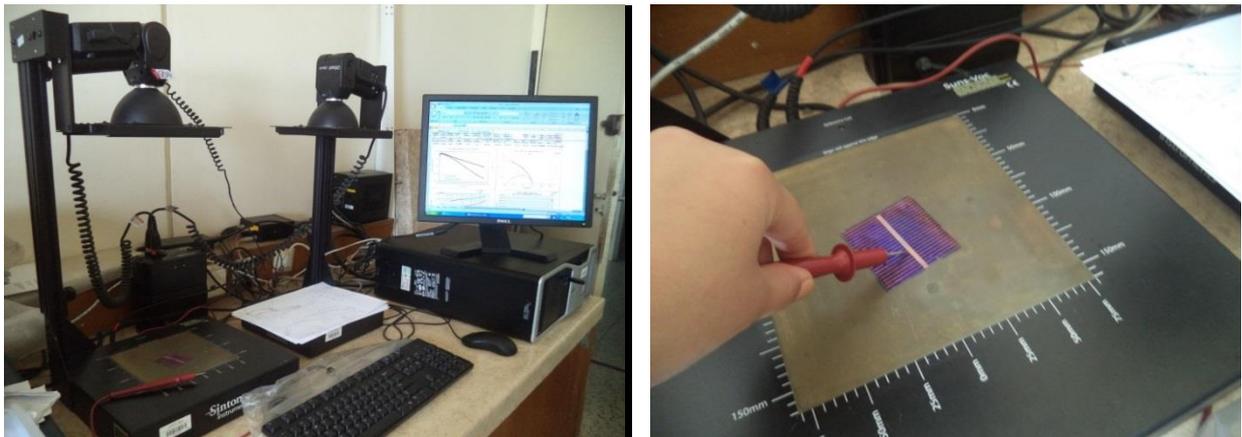
**Figure III.8** Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes [30].



**Figure III.9** Appareil pour les mesures de la résistance carrée.

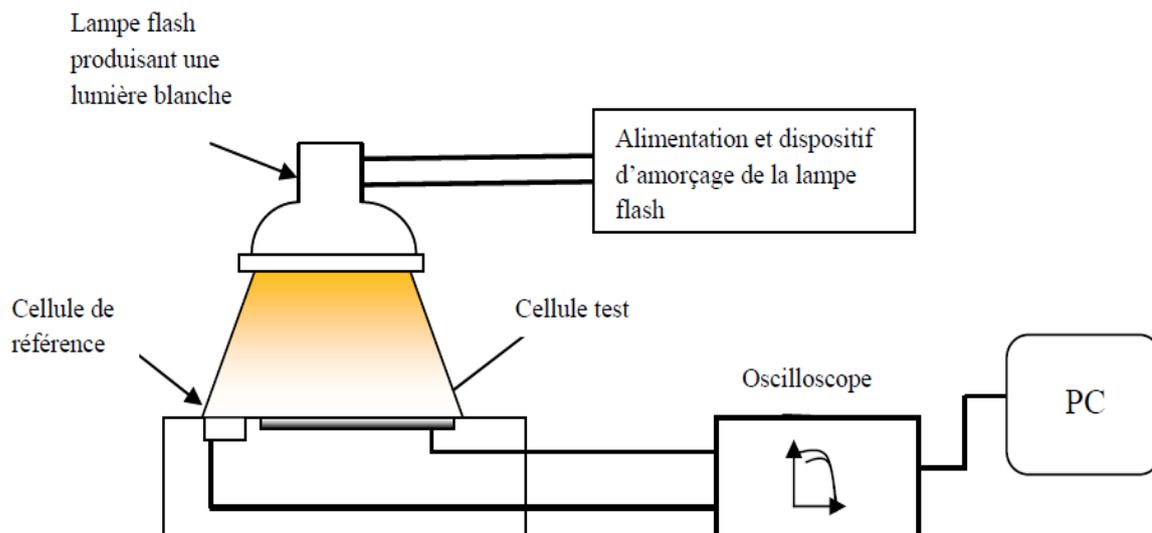
### III.2.2 Caractérisation Suns-Voc

La mesure Suns-Voc permet d'obtenir une caractéristique I-V de la cellule par la mesure de la tension à circuit ouvert  $V_{oc}$  en fonction de l'intensité lumineuse exprimée en Suns ( $1\text{Sun} = 1\text{kW/m}^2$ ).



**Figure III.10** Appareil des mesures suns-Voc utilisé.

Cette caractéristique est réalisée grâce à un système d'acquisition qui enregistre simultanément la variation de l'intensité produite par la lampe Flash (pendant des durées de 1 à 12ms), prise sur la cellule de référence et de la variation de la tension aux bornes de la cellule à étudier (**Figure III.11**). La relation existant entre l'intensité lumineuse et la densité de courant exprimée en  $\text{mA/cm}^2$  pour chaque valeur de  $V_{oc}$ , permet d'aboutir à caractéristique I-V. Cette donnée peut être exploitée pour avoir des informations sur le matériau, notamment la qualité de passivation de surface [31].

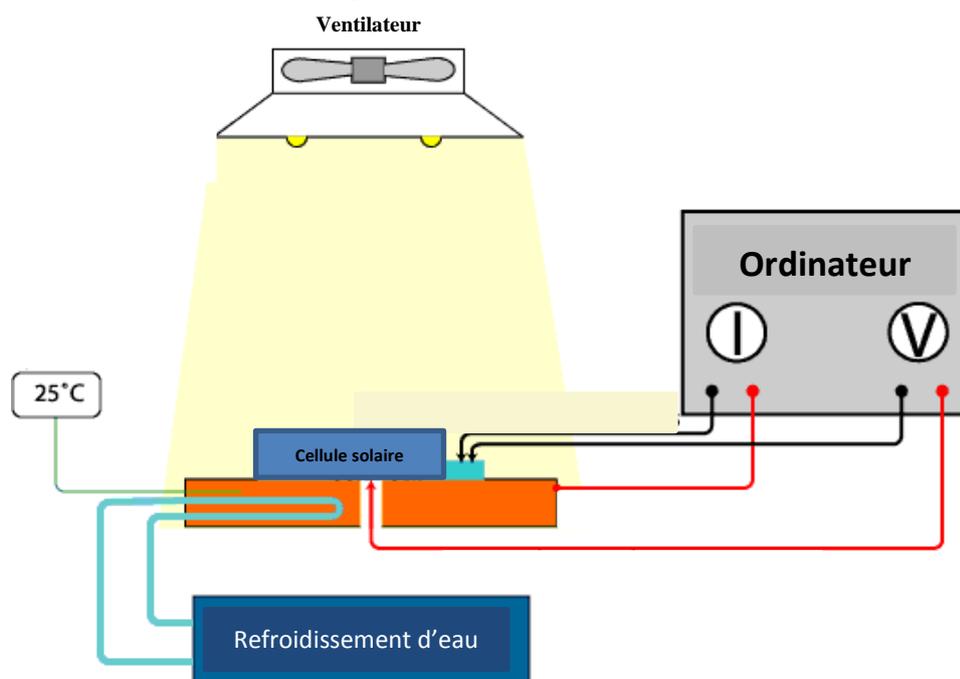


**Figure III.11** Schéma de principe du banc de mesure Suns-Voc [31].

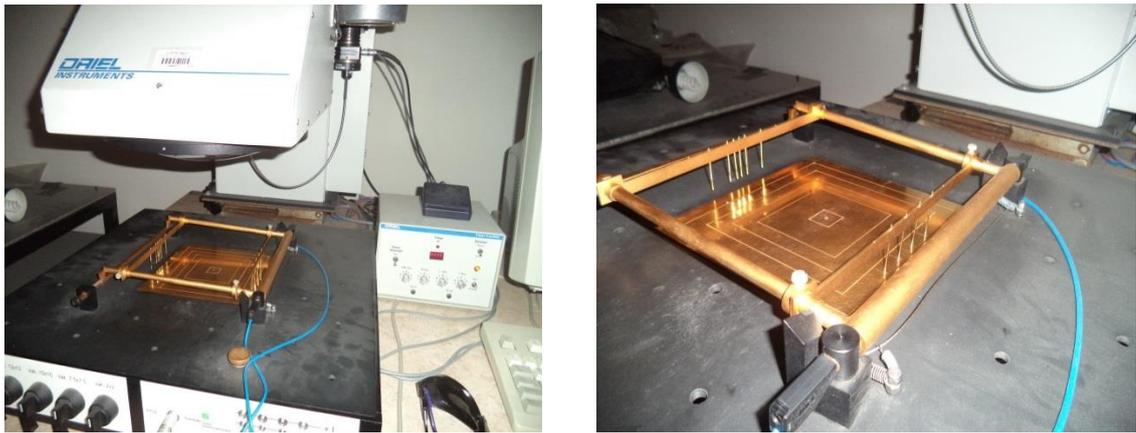
### III.2.3 Les mesures I (V)

Cette mesure est essentielle pour évaluer la performance électrique des cellules fabriquées. Le but est de déterminer les différents paramètres électriques de la cellule, à savoir le courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ), [32] le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion ( $\eta$ ).

On utilise en général des lampes xénon car leur spectre se rapproche de celui du soleil. La structure d'un simulateur solaire est présentée sur la **figure III.12**.



**Figure III.12** Simulateur solaire.



**Figure III.13** Présentation du simulateur solaire.

Le montage comprend une source lumineuse (lampe de Xe), un plateau régulé en température sur lequel est posée la cellule, et les pointes de prise de contact (3 à 5 points sur chaque selon la taille de la cellule) et la chaîne d'acquisition des données. Cette mesure nous permet de relever la caractéristique courant-tension de la cellule. Elle conduit à l'évaluation des paramètres suivants : le rendement de conversion photovoltaïque, le courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert et le facteur de forme.

### III.2.4 La spectrophotométrie

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée réfléchié ou transmise par l'échantillon [33].



**Figure III.14** Présentation du spectrophotomètre utilisé.

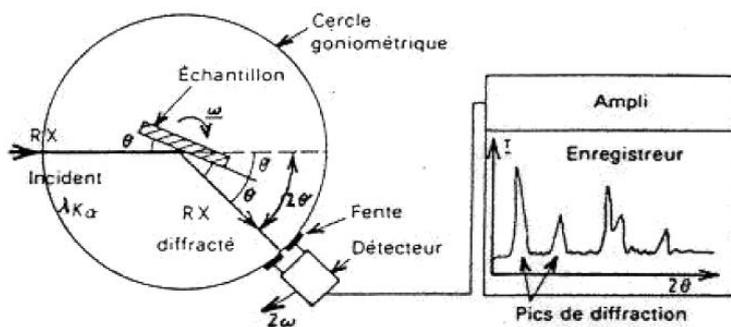
### III.2.5 Diffraction des rayons X (DRX)

Dans notre travail, on va utiliser le diffractomètre de type X'Pert PRO P analytical situé au sein du laboratoire LGE de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia.



**Figure III.15** Présentation de diffractomètre utilisé.

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou multi-cristallins). Cette étude a pour but de préciser la structure des couches (s'assurer de la formation de dépôt de Cu et Ni), de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié [34].



**Figure III.16** Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur des photons X. Ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle  $2\theta$  formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incidents. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre de coups) en fonction de  $2\theta$ . La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération (**Figure III.16**).

### III.2.6 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Dans notre travail, on va utiliser le microscope électronique à balayage Philips XL 30 ESEM situé au niveau du CRNA (centre de recherche nucléaire d'Alger).



**Figure III.17** Présentation du microscope électronique à balayage.

#### III.2.5.1 Principe du MEB

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon.

Le MEB se compose : **(voir figure. III.18)**

- D'une colonne optique à électrons ;
- D'un circuit de vide ;
- D'une partie électronique.

La colonne est remarquablement courte, étant donné qu'il n'y a que trois lentilles pour focaliser les électrons en une sonde fine sur l'échantillon. Et qu'il n'y a pas d'autres lentilles sous ce dernier. En revanche, la chambre échantillon est plus grande, du fait que le MEB n'impose aucune limite au format de l'échantillon, si ce n'est celui de la chambre. La partie électronique contient les circuits de balayage et d'affichage. De surcroît, les blocs d'alimentation des lentilles et de haute tension sont sensiblement moins encombrants [35].

L'interaction du faisceau d'électrons et le volume micrométrique de l'échantillon, donne naissance d'autres électrons d'énergies différentes, tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons X... etc. La collecte des électrons secondaires à l'aide d'un détecteur permet de former une image donnant la topographie du dépôt obtenu.

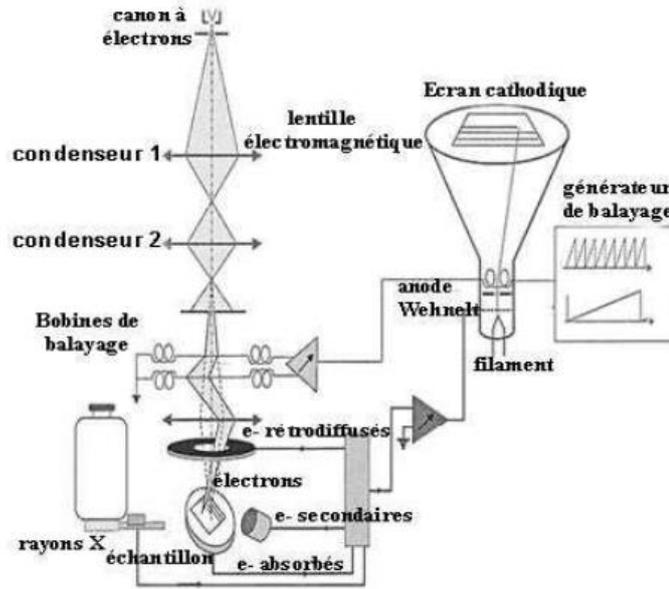


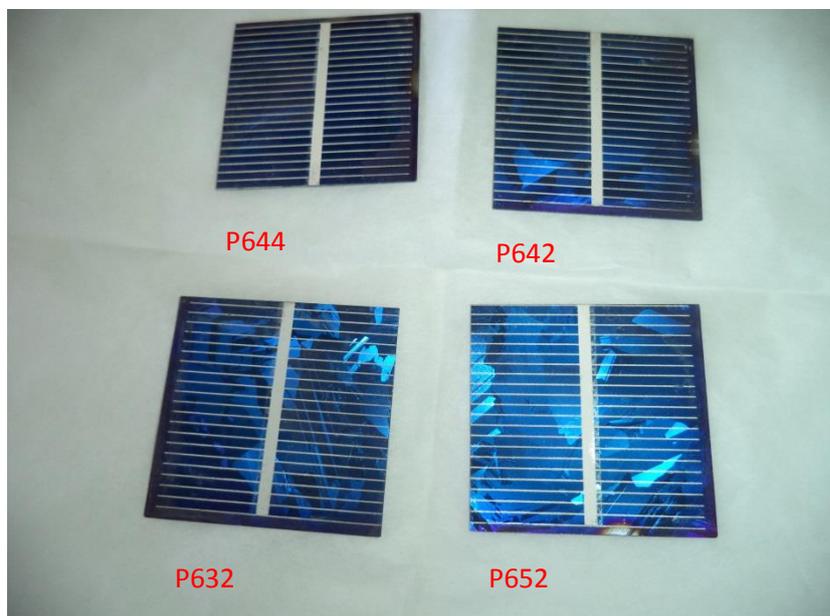
Figure III.18 Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [35].

**Chapitre IV**  
**Résultats et Discussions**

Quatre séries de dépôt de nickel et de cuivre sont déposées, à savoir :

### IV.1 La première série

Cette série contient 04 plaquettes (5cm\*5cm) P644, P642, P652 et P632.



**Figure IV.1** Les plaquettes de la première série avant dépôt.

Dans cette série, nous allons étudier l'influence du temps de dépôt de cuivre sur la stabilisation des couches de nickel et de cuivre.

#### IV.1.1 méthode d'élaboration des plaquettes de la première série

**Tableau IV.1** Les étapes d'élaboration des dépôts de la première série.

Plaquettes	P644	P642	P652	P632
Opération				
Nettoyage	rinçage dans un bain 10% de l'HF			
Isolation de la jonction	dépôt du vernis sur les bords des plaquettes			
Dépôt du Nickel	Pendant 30s à 85°C			
Enlever le vernis	l'acétone pendant 3min.			
Recuit	400°C dans un four à moufle pendant 30s.			
Dépôt du Cuivre	Dans une solution (CuSO <sub>4</sub> + HF+EDI) pendant 2min (décollement de dépôt)			
Décapage du Cuivre	Par HNO <sub>3</sub> à chaud			
Redépôt du Cuivre	Pendant 10s	Pendant 30s	Pendant 1 min	Pendant 2 min
Isolation des bords	Rodage par papier abrasif			

Lors de l'étape de dépôt du nickel un nettoyage préalable est nécessaire pour éliminer les contaminations. Afin d'éviter les courts circuits par dépôt métallique sur les bords de la cellule, ces derniers ont été protégés avec un vernis isolant. Les ions de nickel forment une couche barrière à l'aide d'un recuit thermique à 400°C à la surface du substrat. Ce dernier est ensuite plongé dans une solution contenant de Cu. Il est généralement admis dans la littérature qu'il se produit une réaction d'oxydoréduction à la surface du substrat à métalliser.

## IV.1.2 Caractérisation électrique

### IV.1.2.1 Résultats des mesures de la résistance carrée

Les mesures de la résistance carrée faites sur les différentes plaquettes après dépôt sont regroupées sur le tableau suivant :

**Tableau IV.2** Les mesures de  $R_{\square}$  sur les faces avant et arrière après dépôt de Ni et Cu de la première série.

Plaquettes	Face avant		Face arrière
	Bus bar	SiNx	
P644	344,4M $\Omega / \square$	40,66 $\Omega / \square$	6,325M $\Omega / \square$
P642	350M $\Omega / \square$	31,91 $\Omega / \square$	6,434M $\Omega / \square$
P652	37,71 $\Omega / \square$	42,21 $\Omega / \square$	7,114M $\Omega / \square$
P632	2,002 $\Omega / \square$	33,26 $\Omega / \square$	10,43M $\Omega / \square$

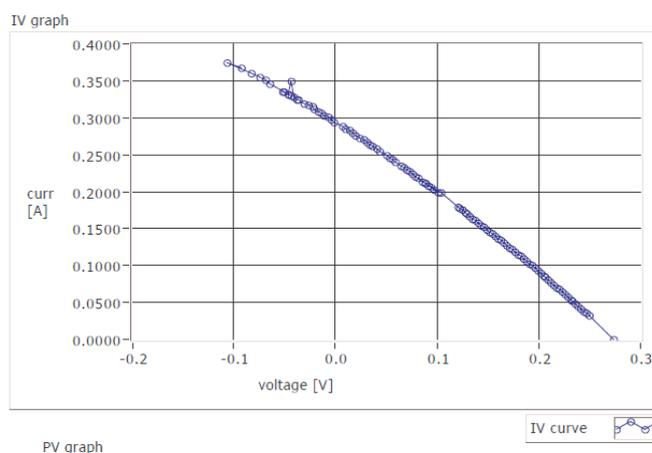
## Discussion des résultats

On remarque que pour toutes les plaquettes des mesures  $R_{\square}$  sur la face arrière, les résultats sont en M $\Omega / \square$ , cela revient à dire que le recuit thermique d'Al sur la face arrière n'était pas efficace et homogène, ce qui a donné un court-circuit. La couche d'Al sur la face arrière a été altérée durant le dépôt du cuivre. Elle présente des parties décollées et des craquelures sur les bords.

### IV.1.2.2 Résultats des mesures courant tension I(V)

Après dépôt de Ni et Cu, les cellules ont été caractérisées par des mesures I-V sous éclairage AM1,5G (1 soleil) afin d'observer l'évolution de leurs paramètres.

Cellule P632 :



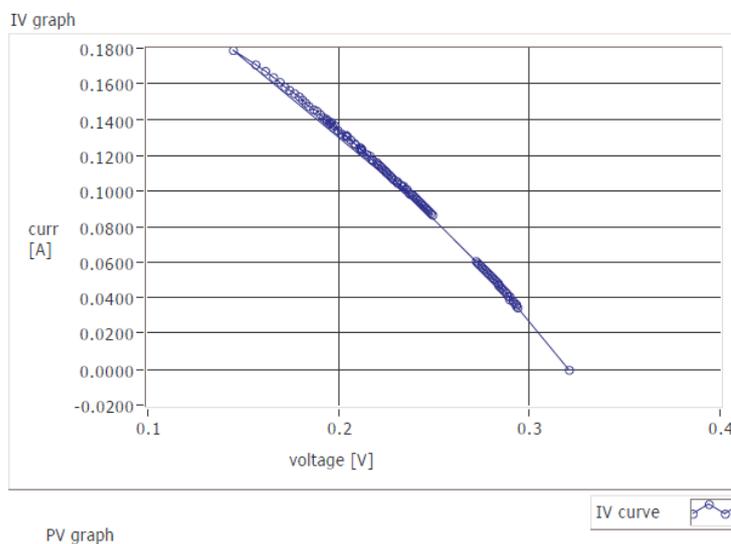
Results:

Efficiency [%]	Isc	Impp	FF	Irradiance
0.9	0.2929 A	0.154 A	27.9 %	1000.0 W/ m <sup>2</sup>
Pmax	Voc	Vmpp	Mean Temperature of DUT	Mismatch
0.022 W	0.272 V	0.144 V	25.0 °C	1.0000

Figure IV.2 La mesure I(V) sous éclairement de la cellule P632 avec nitrure et métallisation.

La cellule présente un rendement faible de 0.9%.

Cellule P642 :

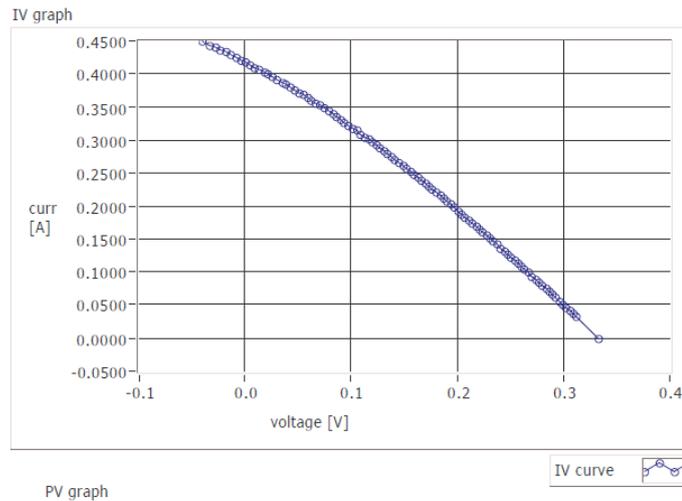


Results:

Efficiency [%]	Isc	Impp	FF	Irradiance
1.1	0.3085 A	0.153 A	27.4 %	1000.0 W/ m <sup>2</sup>
Pmax	Voc	Vmpp	Mean Temperature of DUT	Mismatch
0.027 W	0.324 V	0.179 V	25.0 °C	1.0000

Figure IV.3 La mesure I(V) sous éclairement de la cellule C642 avec nitrure et métallisation.

Cellule P644 :



Results:

Efficiency [%]	Isc	Impp	FF	Irradiance
1.6	0.4183 A	0.228 A	28.4 %	1000.0 W/ m <sup>2</sup>
Pmax	Voc	Vmpp	Mean Temperature of DUT	Mismatch
0.040 W	0.334 V	0.174 V	25.0 °C	1.0000

Figure IV.4 La mesure I(V) sous éclairage de la cellule C644 avec nitrure et métallisation.

Cellule P652 : aucun résultat (Cellule en court-circuit)

Discussion des résultats

Pour les mesures I(V), nous avons obtenu des rendements très faibles allant de 0.9 à 1.6%. Ce résultat peut être expliqué par l'existence de shunts au niveau du bord de la jonction. Bien qu'une couche de protection en vernis ait été déposée sur ces bords, les courts-circuits existent. La couche de vernis pourrait être poreuse, ce qui favorise la pénétration du cuivre dans le silicium.

IV.1.2.3 Résultats des mesures suns-Voc

Cellule P652 :

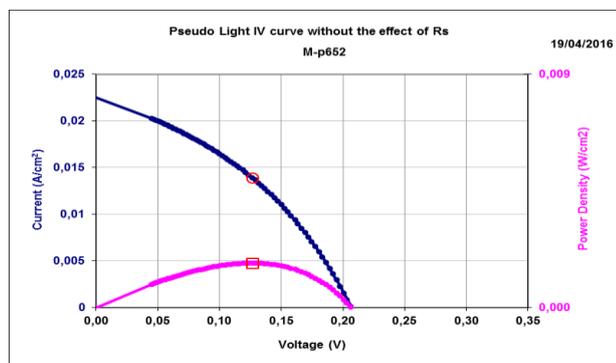


Figure IV.5 La mesure sun-V<sub>oc</sub> de la cellule P652 après dépôt de Ni et Cu.

## Discussion des résultats

Pour les mesures I(V), nous avons obtenu un rendement très faible à cause de court-circuit.

Dans cette série nous avons relevé le problème du décollement de la grille Ni-Cu. Ce décollement a lieu notamment lors du séchage au jet d'azote de la cellule après le rinçage à l'EDI. Ceci dénote une mauvaise adhésion de la couche déposée sur le silicium.

Cependant les cellules donnent une réponse électrique avec un rendement de 1.6%. On ne note pas de court-circuit sur les cellules de la série 1.

Les mesures Suns-Voc indiquent une tension de circuit-ouvert de 200 à 300mV, impliquant qu'il n'y a pas de court-circuit franc. Par contre le noircissement de la couche arrière d'Al pourrait expliquer ces mauvais résultats. Cette couche est par endroit carrément décollée.

## IV.2 La deuxième série

### IV.2.1 Méthode d'élaboration des plaquettes de la deuxième série

Au vu des résultats de la première série, où on a noté un décollement du grille Ni-Cu et une altération de la couche d'Al sur la face arrière, nous avons modifié les proportions de la solution de cuivre. La concentration d'HF a été réduite de 5 fois. L'HF est suspecté de favoriser l'attaque sous-jacente des dépôts.

Avec la nouvelle solution de cuivre nous avons réalisé les dépôts sur la deuxième série de plaquettes.

#### IV.2.1.1 Recuit d'Al au RTP

**Tableau IV.3** Les mesures de la température de recuit RTP de la deuxième série.

Plaquettes	Température de Recuit d'Al (°C)
C601	745°C
C602	777°C
C603	780°C
C604	812°C
C631	779°C

### IV.2.1.2 Les étapes d'élaboration des dépôts de Ni et Cu des plaquettes de la deuxième série

**Tableau IV.4** Les étapes d'élaboration des dépôts de Ni et Cu de la deuxième série.

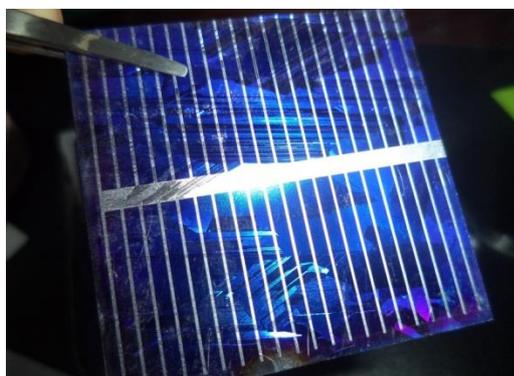
Opération Plaquettes	Nettoyage	Dépôt du nickel	Recuit	Isolation de la jonction	Dépôt du cuivre	Enlever le verniss
C601	Dégraissage dans un bain (TCE puis acétone puis EDI enfin HF à 1%)	Pendant 30s à 85°C	à 400°C dans un four à moufle pendant 30s.	dépôt du vernis sur les bords des plaquettes	Pendant 1min30s	Acétone pendant 3min
C602					Pendant 30s	
C603					Pendant 1min30s	
C604					Pendant 01 min	
C631					Pendant 1min30S	

Isolation des bords à l'aide de CP4 et par papier abrasif, on a obtenu un court-circuit pour les mesures I(V).

## IV.2.2 Caractérisation électrique

### IV.2.2.1 Résultats des mesures de la résistance carrée

Cette série contient 05 plaquettes (5cm\*5cm) C601, C602, C603, C604 et C631.



**Figure IV.6** La plaquette C601 de la deuxième série avant dépôt de Ni et Cu.

Dans cette série, nous allons étudier l'influence du temps de dépôt de cuivre sur la stabilisation des couches de nickel et de cuivre.

**Tableau IV.5** Les mesures de  $R_{\square}$  sur les faces avant et arrière avant dégraissage de la deuxième série.

plaquettes	Face avant		Face arrière
	Bus bar	SiNx	
C602	28,62 $\Omega / \square$	39,2 $\Omega / \square$	47,94 $\Omega / \square$
C604	41,97 $\Omega / \square$	39,40 $\Omega / \square$	52,43 $\Omega / \square$

Les plaquettes C601, C602, C604 sont dégraissés et les plaquettes C603, C631 ne sont pas dégraissées.

**Tableau IV.6** les mesures de  $R_{\square}$  sur les faces avant et arrière après dégraissage de la deuxième série.

plaquettes	Face avant		Face arrière
	Bus bar	SiN <sub>x</sub>	
C601	21 $\Omega$ / $\square$	33 $\Omega$ / $\square$	258,23 m $\Omega$ / $\square$
C602	34,32 $\Omega$ / $\square$	40,84 $\Omega$ / $\square$	44,62 $\Omega$ / $\square$
C603	26,08 $\Omega$ / $\square$	35,02 $\Omega$ / $\square$	41,90 $\Omega$ / $\square$
C604	40,5 $\Omega$ / $\square$	43,07 $\Omega$ / $\square$	49,79 $\Omega$ / $\square$
C631	31,49 $\Omega$ / $\square$	42,86 $\Omega$ / $\square$	46,99 $\Omega$ / $\square$

On a pris des mesures de  $R_{\square}$  de deux plaquettes C602 et C604 avant dégraissage et nous allons les comparer par des mesures après dégraissage. On remarque que les valeurs de la résistance sont diminuées légèrement donc le dégraissage a influé de manière positive sur les mesures  $R_{\square}$ .

### Mesure $R_{\square}$ après dépôt de nickel pour les cellules C601 et C603

**Tableau IV.7** Les mesures de  $R_{\square}$  sur les faces avant et arrière après dépôt de Ni et Cu de la deuxième série.

Plaquettes	Face avant		Face arrière
	Bus bar	SiN <sub>x</sub>	
C601	15,95 $\Omega$ / $\square$	23,96 $\Omega$ / $\square$	5,518 m $\Omega$ / $\square$
C603	22 $\Omega$ / $\square$	25,09 $\Omega$ / $\square$	6,99 m $\Omega$ / $\square$

Ce résultat est particulièrement intéressant, la résistance carrée de contact de dépôt Ni sur le silicium diminue avec la température de recuit à 400°C, notamment grâce à la formation du monosiliciure NiSi. Pour la suite de l'étude visant à l'optimisation des contacts NiSi/Cu pour la face avant des cellules, nous avons donc préféré le procédé électroless.

**Tableau IV.8** Mesure  $R_{\square}$  après dépôt de cuivre pour toute la série N°2.

Plaquettes	Face avant		Face arrière
	Bus bar	SiN <sub>x</sub>	
C601	14,24 $\Omega$ / $\square$	9,19 $\Omega$ / $\square$	28,62 m $\Omega$ / $\square$
C602	13,35 $\Omega$ / $\square$	20,53 $\Omega$ / $\square$	19,13 m $\Omega$ / $\square$
C603	22,57 $\Omega$ / $\square$	32,58 $\Omega$ / $\square$	8,9 m $\Omega$ / $\square$
C604	21,48 $\Omega$ / $\square$	8,19 $\Omega$ / $\square$	9,73 m $\Omega$ / $\square$
C631	14,79 m $\Omega$ / $\square$	19,45 $\Omega$ / $\square$	11,64 m $\Omega$ / $\square$

On a pris des mesures de  $R_{\square}$  de deux plaquettes C601 et C603 sur le dépôt de nickel et sur le dépôt de cuivre. On remarque que les valeurs de la résistance après dépôt de cuivre ont diminué légèrement. Le dépôt a donc influé positivement sur les mesures  $R_{\square}$ .

Pour la plaquette C631 on a obtenu une valeur en  $m\Omega$  sur les bus bars après dépôt de cuivre. Cela signifie que le cuivre a bien adhéré sur la couche d'accroche de nickel.

## Discussion des résultats

On a retenu comme résultat pour cette série qu'il n'y avait pas de décollement de la grille avec une amélioration de l'épaisseur de cuivre sur la face avant. Aussi, la couche d'Al aussi n' pas été altérée. Cependant certaines cellules ont donné des courts-circuits.

Le fait que les court-circuits soient localisés pourrait s'expliquer par la non-uniformité de l'épaisseur de la couche de Ni déposée. En effet, le mécanisme d'initiation est la réaction de déplacement entre le Si et les ions  $Ni^{2+}$  présents en solution. Il a été observé que le dépôt débutait à partir de germes actifs de Ni qui croissaient pour finalement atteindre un recouvrement complet de la surface de Si à métalliser. L'épaisseur de la couche de Ni ainsi formée est donc plus épaisse au niveau des zones où le dépôt s'est initialisé. Or, la profondeur de pénétration du Ni dans le Si est d'autant plus importante que la couche métallique de Ni est épaisse. Les courts-circuits pourraient donc être localisés au niveau des zones où la couche Ni a été initiée, et donc de plus grande épaisseur. La profondeur de jonction étant de l'ordre de  $0.5\mu m$ , ces shunts pourraient y être observés.

Enfin, le rendement ne s'est pas amélioré de manière significative à cause de la diminution de  $J_{cc}$  provoquée par l'augmentation du taux d'ombre.

### IV.2.2.2 Résultats des mesures suns- $V_{oc}$

Cellule C604 :

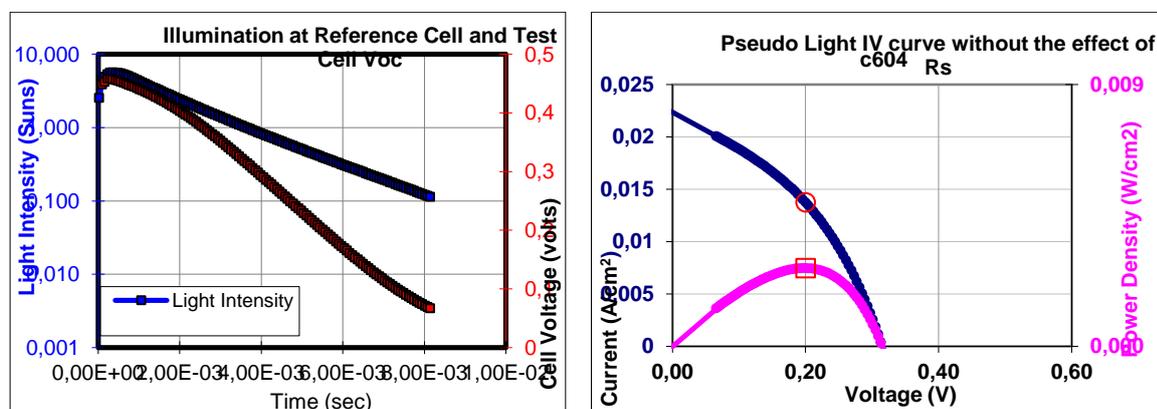


Figure IV.7 La mesure suns- $V_{oc}$  de la cellule P604 après dépôt de Ni et Cu.

## Discussion des résultats

**Tableau IV.9** Les paramètres des mesures Suns- $V_{oc}$  pour la cellule P604 après dépôt de Ni et Cu.

Les facteurs des mesures Suns-Voc	Les valeurs
FF	0,386
$V_{oc}(V)$	0,315
$I_{sc} (A)$	0,0226
$\eta(\%)$	2,752

On note que sur la **figure IV.7**, la tension de circuit-ouvert est de l'ordre de 320mV, indiquant un faible rendement mais sans court-circuit.

### IV.3 La troisième série

#### IV.3.1 Méthode d'élaboration des plaquettes de la troisième série

Cette série contient 03 plaquettes (5cm\*5cm) C632, C633 et C634.

##### IV.3.1.1 Recuit d'Al au RTP

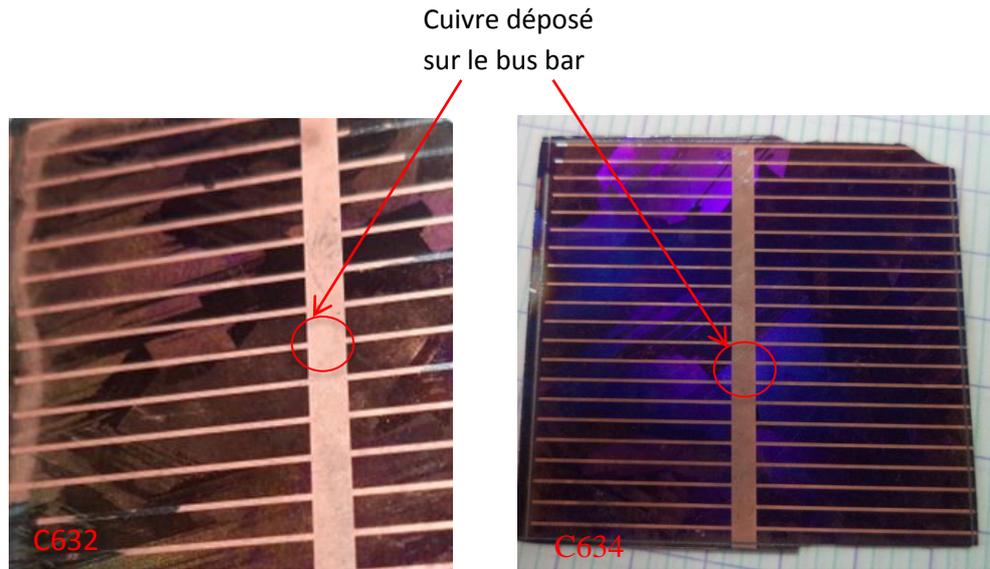
**Tableau IV.10** Les valeurs de la température de recuit RTP de la troisième série.

Plaquettes	Température de Recuit d'Al (°C)
C632	779°C
C633	779°C
C634	780°C

##### IV.3.1.2 Les étapes d'élaboration des dépôts de Ni et Cu des plaquettes de la troisième série

**Tableau IV.11** Les étapes d'élaboration des dépôts de la troisième série.

Opération Plaquettes	Nettoyage	Isolation de la jonction	Dépôt du nickel	Enlever le vernis	Recuit	Isolation de la jonction	Dépôt du cuivre	Enlever le vernis
C632	Dégraissage dans un bain (trichloroéthylène puis acétone puis EDI enfin HF à 1%)	Dépôt du vernis sur les bords	Pendant 30s à 85°C	Acétone à T ambiante pendant 3min	à 400°C dans un four à moufle pendant 30s.	dépôt du vernis sur les bords des plaquettes	Pendant 3min	Acétone pendant 3min
C633							Pendant 1min	
C634							Pendant 1min15s	



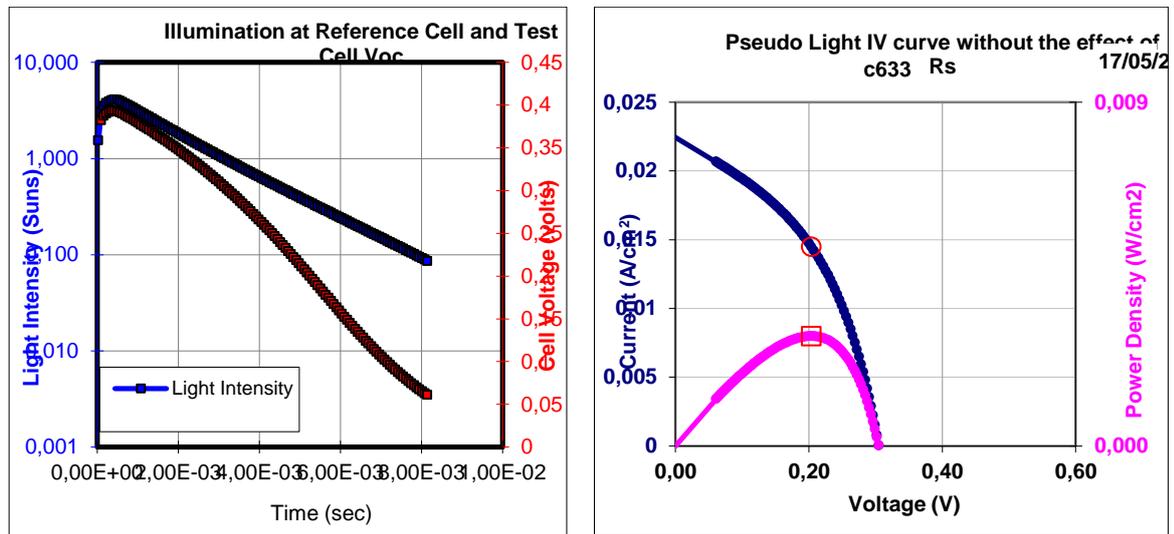
**Figure IV.8** Les plaquettes C632 et C634 de la troisième série après dépôt de Ni et Cu.

Isolation des bords à l'aide de CP4 et par papier abrasif, on a même tracé des sillons sur les bords à l'aide du stylo à tête diamantée pour l'isolation des bords. Après ces étapes on a obtenu les résultats suivants :

### IV.3.2 Caractérisation électrique

#### IV.3.2.1 Résultats des mesures suns- $V_{oc}$

Cellule C633 :



**Figure IV.9** La mesure sun- $V_{oc}$  de la cellule P633 après dépôt de Ni et Cu.

**Tableau IV.12** Les paramètres des mesures Suns- $V_{oc}$  pour la cellule P633 après dépôt de Ni et Cu.

Les facteurs des mesures Suns-Voc	Les valeurs
FF	0,428
$V_{oc}(V)$	0,305
$I_{sc}$ (A)	0,0226
$\eta(\%)$	2,949

**Remarque**

La différence dans ce dépôt c'est dans le recuit, on maintient les plaquettes dans le four pendant 3h le temps que la température se baisse au-dessous de 100°C pour éviter l'oxydation de la couche de nickel lors du recuit avant dépôt de cuivre.

**IV.3.2.3 Résultats des mesures de la résistance carrée****Tableau IV.13** Les mesures de  $R_{\square}$  sur les faces avant et arrière après dégraissage de la troisième série.

plaquettes	Face avant		Face arrière
	Bus bar	SiNx	
C632	33,1 $\Omega$ / $\square$	36,91 $\Omega$ / $\square$	52,08 $\Omega$ / $\square$
C633	38,4 $\Omega$ / $\square$	46,75 $\Omega$ / $\square$	59,43 $\Omega$ / $\square$
C634	50,48 $\Omega$ / $\square$	43,18 $\Omega$ / $\square$	52,49 $\Omega$ / $\square$

**Tableau IV.14** Les mesures de  $R_{\square}$  sur les faces avant et arrière après dépôt de cuivre de la troisième série.

Plaquettes	Face avant		Face arrière
	Bus bar	SiNx	
C632	308,6 m $\Omega$ / $\square$	22,26 $\Omega$ / $\square$	14,71 m $\Omega$ / $\square$
C633	27,13 $\Omega$ / $\square$	20,17 $\Omega$ / $\square$	10,37 m $\Omega$ / $\square$
C634	19,49 $\Omega$ / $\square$	23,71 $\Omega$ / $\square$	9,649 m $\Omega$ / $\square$

**Discussion des résultats**

Pour la face arrière, les valeurs de la résistance sont diminuées car on a un dépôt du cuivre sur cette face, donc le cuivre à améliorer la conduction sur la face arrière.

Pour la face avant sur la couche anti replet( $SiNx$ ) y'a pas de changement des mesures  $R_{\square}$  avant et après dépôt, on n'a pas déposé le cuivre sur cette couche.

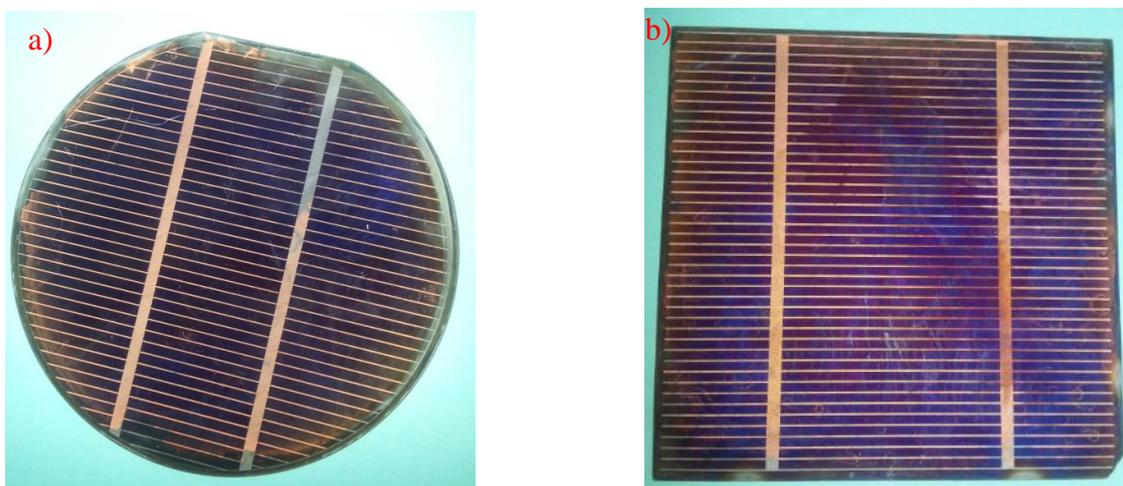
Pour la face avant sur les bus bars, il y a une différence de valeurs selon le temps de dépôt, on remarque que lorsque le temps de dépôt augmente, la résistance diminue, elle arrive jusqu'à  $m\Omega$  pour un temps de dépôt de 3min pour la plaquette C632.

## IV.4 La quatrième série

### IV.4.1 Méthode d'élaboration des plaquettes de la quatrième série

Cette série contient 02 plaquettes (10cm\*10cm) une cellule monocristalline et une cellule multicristalline. Les dépôts ont été réalisés sur des plaquettes texturés avec émetteur sélective.

Dans ce cas on va prendre des plaquettes complètes pour éviter la propagation des fissures durant la découpe des plaquettes donc ne pas avoir du métal qui vas se propager durant le dépôt.



**Figure IV.10** a) Cellule monocristalline après dépôt de Ni et Cu. b) cellule multi cristalline après dépôt de Ni et Cu.

#### IV.4.1.1 Recuit d'Al au RTP

**Tableau IV.15** Les valeurs de la température de recuit RTP.

Cellules	Température de Recuit d'Al (°C)
Cellule monocristalline	780°C
Cellule multi cristallin	780°C

### IV.4.1.2 Les étapes d'élaboration des dépôts de Ni et Cu des plaquettes de la quatrième série

Tableau IV.16 Les étapes d'élaboration des dépôts de Ni et Cu de la quatrième série.

Opération Cellules	Isolation de la jonction	Dépôt du nickel	Enlever le vernis	Recuit	Isolation de la jonction	Dépôt du cuivre	Enlever le vernis
cellule monocristalline	Dépôt du vernis sur les bords	Pendant 30s à 85°C	Acétone à T ambiante pendant 3min	à 400°C dans un four à moufle pendant 30s.	dépôt du vernis sur les bords des cellules	Pendant 3min	Acétone pendant 3min
Cellule multi cristallin						Pendant 2min	

Afin d'éviter les courts circuits par dépôt métallique sur les bords de la cellule solaire, les cellules ont été protégés avec un vernis isolant.

## IV.4.2 Caractérisation électrique

### IV.4.2.1 Résultats des mesures de la résistance carrée

Tableau IV.17 Mesure  $R_{\square}$  après traitement laser de la quatrième série.

Cellules	Bus bar
cellule monocristalline	47,41 $\Omega$ / $\square$
cellule multi cristallin	70,61 $\Omega$ / $\square$

Tableau IV.18 Mesure  $R_{\square}$  après dépôt de Cu et Ni de la quatrième série.

Cellules	Face avant		Face arrière
	Bus bar	$S_i N_x$	
Cellule monocristalline	27,98 $\Omega$ / $\square$	15,20 $\Omega$ / $\square$	3,86 m $\Omega$ / $\square$
Cellule multi cristallin	66,42 $\Omega$ / $\square$	55,06 $\Omega$ / $\square$	90,03m $\Omega$ / $\square$

## Discussion des résultats

Afin d'expliquer la tendance de ces valeurs nous avons extrait les mesures de la résistance carrée sur les bus et la face arrière(Al) avant et après dépôt de Ni et Cu. Après épaissement de Ni et Cu, on peut dire que les mesures de la résistance carré ont diminué. Pour la cellule monocristalline plus que pour la cellule multi cristallin. On peut considérer que le dépôt de Ni et du Cu améliore la conductivité sur les bus bars et la face arrière.

### IV.4.2.2 Résultats des mesures suns- $V_{oc}$

#### Cellule monocristallin

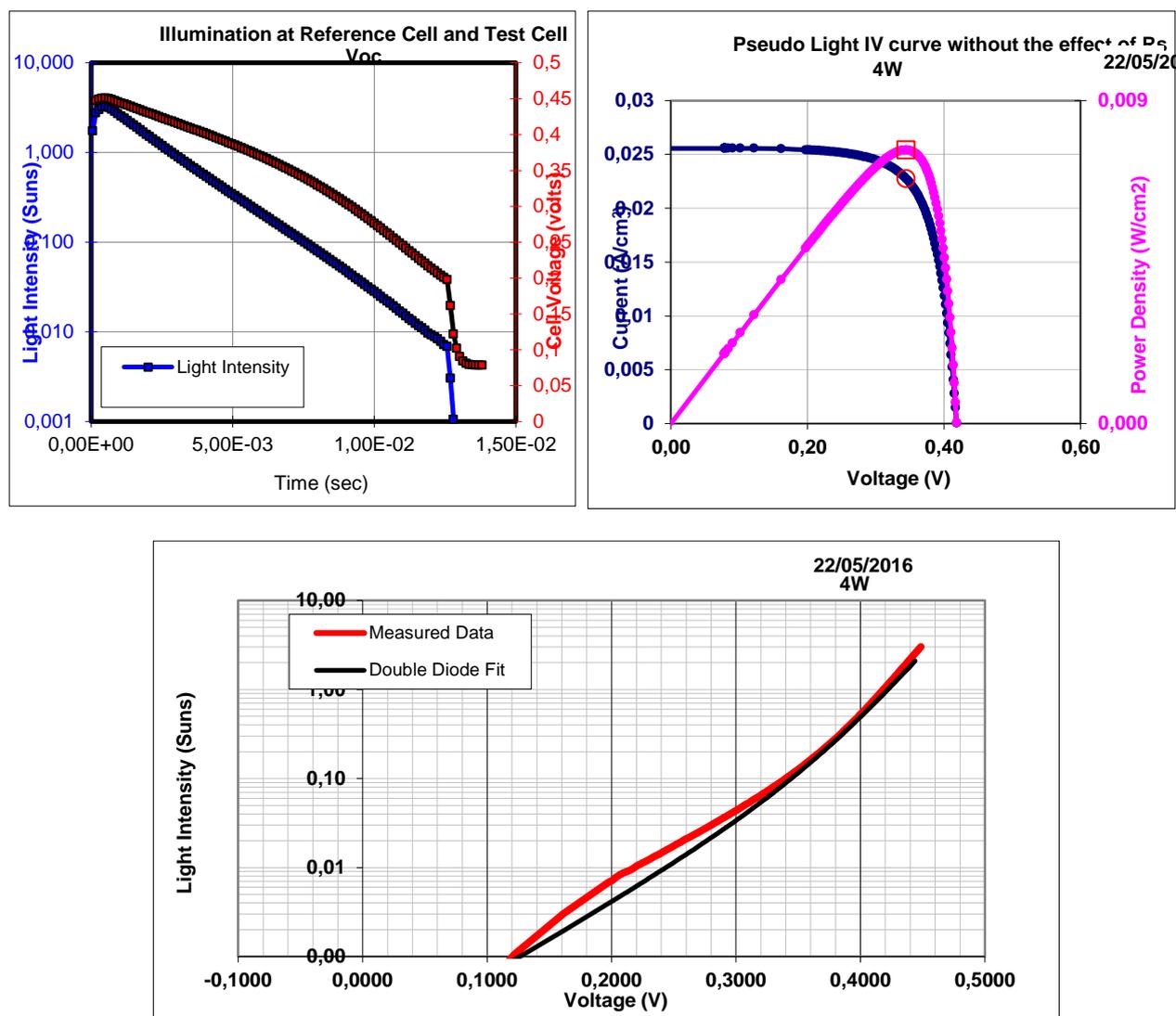


Figure IV.11 La mesure sun- $V_{oc}$  de la cellule monocristallin après dépôt de Ni et Cu.

Tableau IV.19 Les paramètres des mesures Suns- $V_{oc}$  pour la cellule monocristallin après dépôt de Ni et Cu.

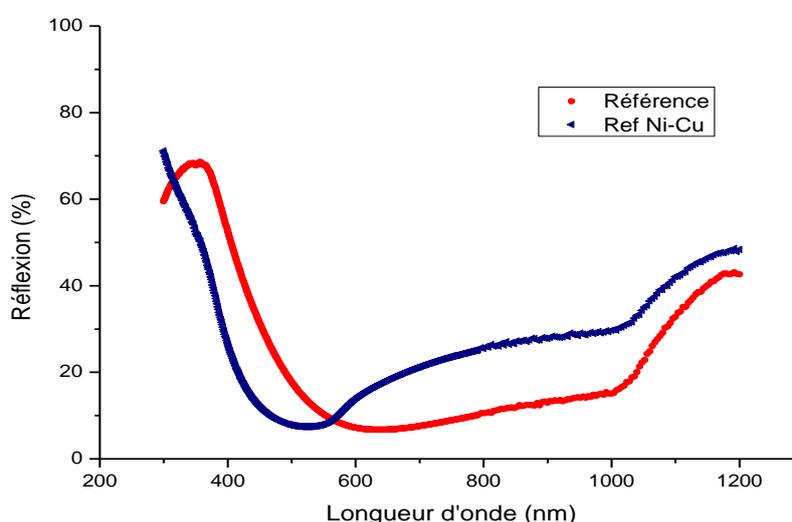
Les facteurs des mesures Suns-Voc	Les valeurs
FF	0,732
$V_{oc}$ (V)	0,418
$I_{sc}$ (A)	0,0256
$\eta$ (%)	7,835

## Discussion des résultats

On note que la mesure  $\text{suns-Voc}$  indique un bon rendement de 7,83% avec un facteur de forme de 0.73. Cet excellent résultat ne prend pas en considération la résistance série de la cellule (considérée égale zéro). Cette mesure nous informe que le dispositif réalisé à l'aide de contacts au Ni et Cu fonctionne correctement.

### IV.5 Spectrophotomètre

On a pris deux plaquettes. L'une n'a pas subi de dépôt qui est la référence et l'autre la cellule C632 avec un dépôt de Ni et de Cu.



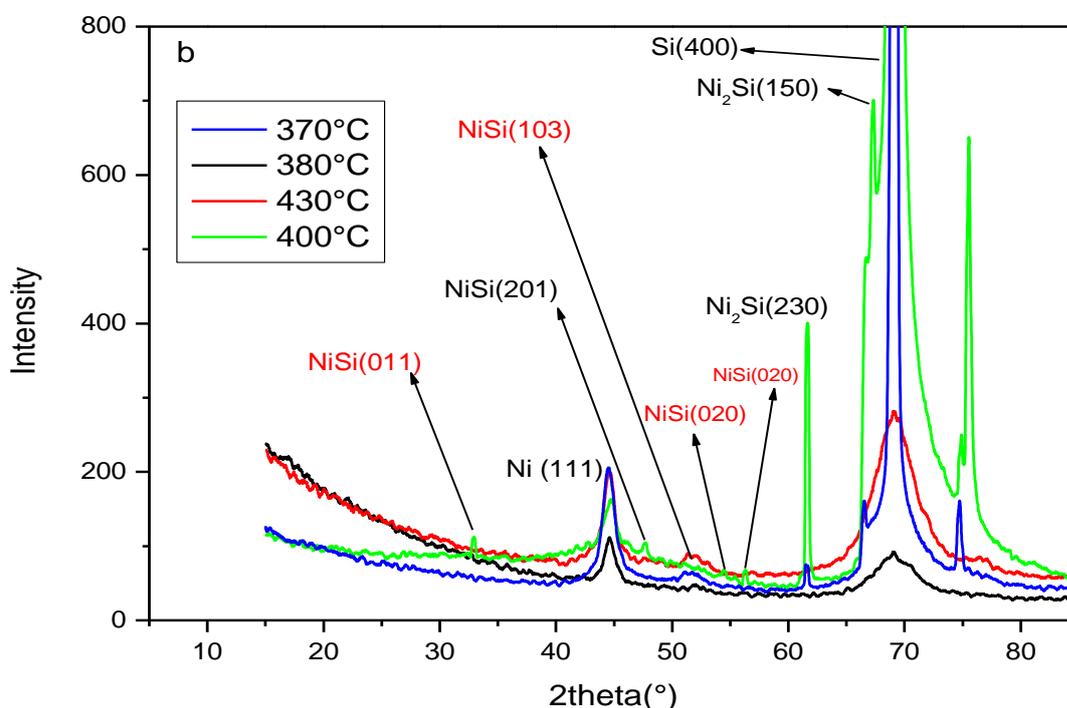
**Figure IV.12** Spectres de réflexion de la plaquette C632 avec dépôt de Ni et de Cu par rapport à une plaquette sans dépôt.

## Discussion des résultats

La courbe représente le taux de réflexion de la plaquette C632 avec dépôt de nickel et cuivre par rapport à la plaquette (référence en rouge) sans dépôt. On remarque une nette différence entre les deux courbes. Le minimum de réflexion qui se situait 635nm ( $R=6.7\%$ ) s'est décalé vers 519 nm ( $R=7.42\%$ ). Le dépôt de Ni et Cu a augmenté la réflexion dans la zone 600 à 1000 nm. En effet les particules métalliques de Ni et Cu ne se sont pas uniquement déposées sur les doigts et le bus de la grille mais aussi sur la couche antireflet de  $\text{SiN}_x$ , qui est un dépôt indésirable. Le dépôt de ces particules a réfléchi une plus grande partie du spectre dans les zones précitées. Ce phénomène est imputable à la faible densité des couches et à la présence de porosités permettant au métal de se déposer.

## IV.6 Analyse structurale par DRX

Des mesures en diffraction des rayons X ont été effectuées sur les différents dépôts de Nickel.



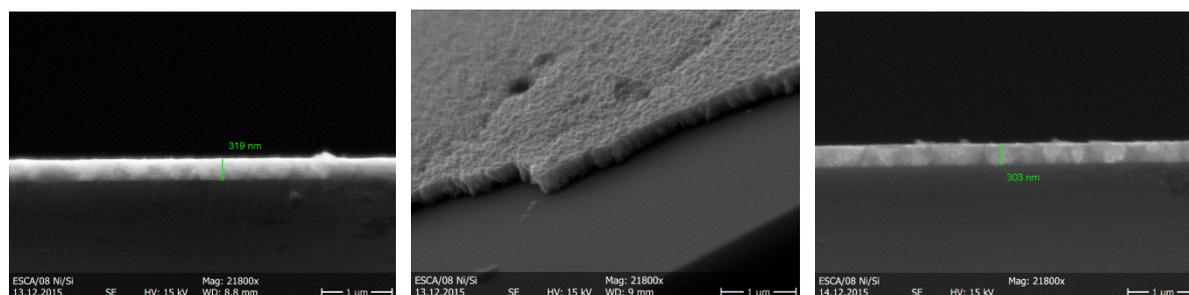
**Figure IV.13** Diffractogrammes des échantillons Ni avec recuit pendant 30s des structures Ni/Si à 370, 380, 400 et 430°C.

Sur la figure IV.13 les résultats des échantillons avec Nickel et recuits à 370, 380, 400 et 430°C sont présentés. Les intensités des pics de diffraction DRX sont relativement basses en raison du faible temps d'acquisition. La phase Ni-Si apparait aux angles 39.92, 47.63, 54.53, 56.41° à 400°C et 51.26° à 430 °C. Sur l'échantillon traité à 400°C, on note que la phase de Ni<sub>2</sub>Si (230) à 61.45° and (150) à 67.22° existe toujours. A 44.50 et 69.58° nous avons les pics Ni(111) et Si(400). La phase Ni-Si observée aux températures de 400 et 430°C est celle qui servira de couche barrière à la diffusion du cuivre.

## IV.7 Analyse morphologique pas le microscope électronique à balayage MEB

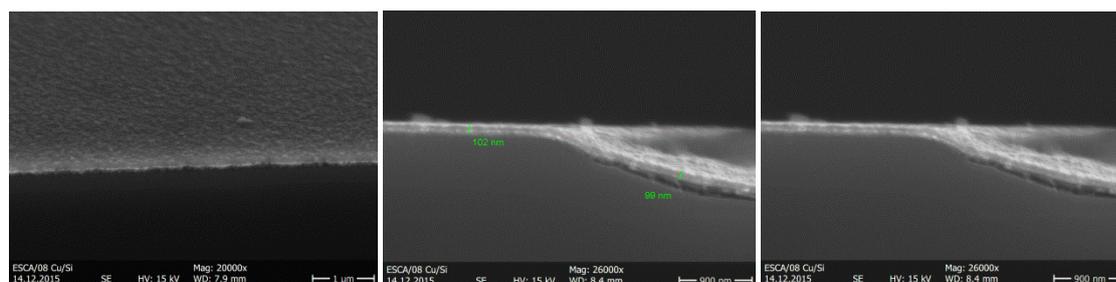
Préalablement au dépôt du Nickel et du Cuivre sur la cellule solaire, nous avons évalué ces dépôts sur une surface nue de silicium.

La Figure IV.14 montre une observation MEB pour la mesure de l'épaisseur de la couche Ni sur Si après un temps de dépôt de 45s. La couche de Nickel présente une épaisseur allant de 237 à 319nm. La couche déposée paraît homogène et uniforme, elle présente un recouvrement total du contact et convenable, permettant de l'envisager comme barrière au Cu.



**Figure IV.14** Observation MEB de la tranche d'un contact Nickel sur silicium polioptique à 20 Ohm/square après 30s d'immersion à 80 °C .Recuit à 400°C dans le four à moufle pendant 30 secondes , sous N2.

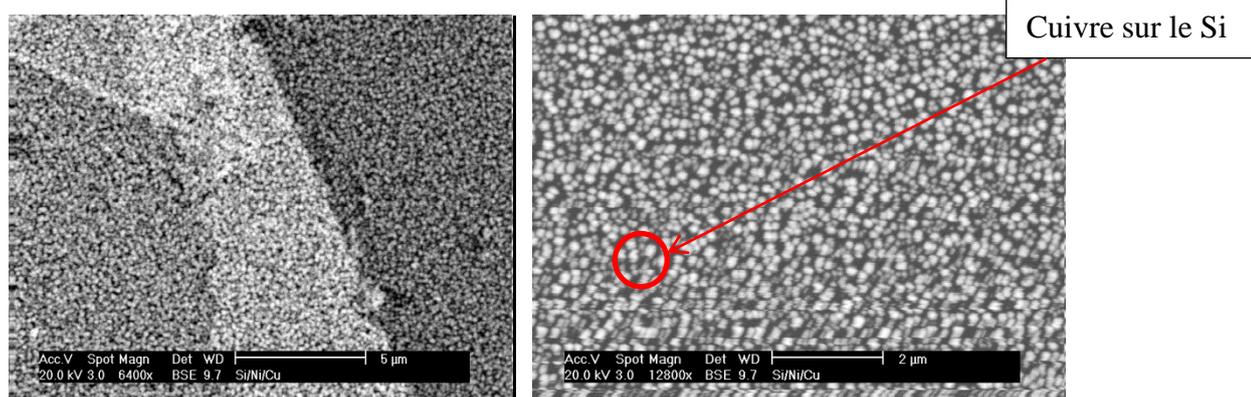
La Figure IV.15 montre une observation MEB pour la mesure de l'épaisseur de la couche Cu sur Si poli-basique après un temps de dépôt de 120s dans le bain ( $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O-HF}$ ). Le dépôt de Cuivre est très fin environ 100nm (99-102nm). Le dépôt est uniforme et présente un recouvrement de la surface convenable.



**Figure IV.15** Observation MEB de la tranche d'un contact Cuivre sur silicium polibasique après 120s d'immersion à température ambiante.

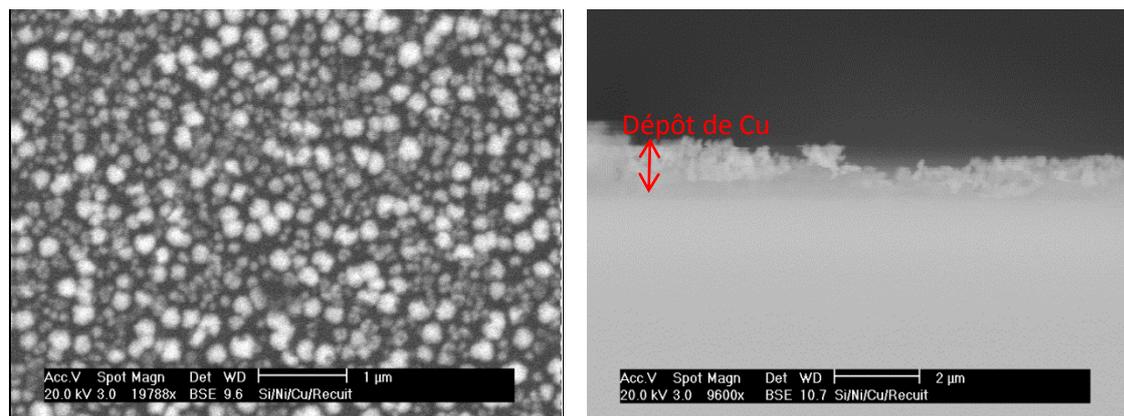
La Figure IV.16 montre une observation MEB du cuivre déposé sur Si polibasique diffusé à 20  $\Omega/\square$ .pour la mesure des grains de Cu sur Si après un temps de dépôt de 60s dans le bain ( $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O-HF}$ ). Pour des grossissements de 6400 et 12800 fois, on observe un dépôt de cuivre par electroless plating (Cu) sur le silicium. La couche Cu est bien déposée sur toute la surface.

On a un dépôt granulaire du cuivre sur le silicium. La taille des grains est de 0.066 à 0.100  $\mu\text{m}$ . Les grains sont juxtaposés régulièrement sur toute la surface.



**Figure IV.16** Observation MEB de la granulométrie d'un contact Cuivre sur silicium polibasique diffusé à  $20 \Omega/\square$  après 60s d'immersion.

Sur la Figure IV.17 nous présentons une observation au MEB de la couche de cuivre sur le nickel avec recuit à  $400^\circ\text{C}$  déposé sur Si poli-basique diffusé à  $20 \Omega/\square$ . Pour la mesure de l'épaisseur de la couche de Cu et Ni sur Si nous avons clivé l'échantillon pour obtenir une image sur sa tranche. La même forme granulaire du cuivre sur le nickel est observée avec une épaisseur de  $1,76\mu\text{m}$ .



**Figure IV.17** Observation MEB de Cu et Ni recuit à  $400^\circ\text{C}$  sur silicium poli-basique diffusé à  $20 \Omega/\square$ .

## Conclusion générale et perspective

L'objectif de ce travail était de développer un procédé novateur de synthèse de dépôt Cu-Ni sur une cellule solaire au silicium dopé, dopé  $n^+p$  par electroless plating. Le dépôt s'effectue en deux temps, d'abord une couche d'accroche de nickel ensuite une couche conductrice de cuivre, avec recuit thermique intermédiaire. Pour répondre à cet objectif, les trois étapes ont été étudiées afin de comprendre les mécanismes mis en jeu, et d'optimiser les paramètres appliqués durant ces étapes.

La technique de dépôt utilisées dans de ce travail consiste simplement à plonger le substrat dans la solution pendant un temps contrôlé pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. Dans notre cas on a utilisé un temps d'émersion de 30s pour le nickel et à différents temps pour le cuivre. Après chaque dépôt, la plaquette retirée, subit un séchage à l'aide du pistolet à jet d'azote. Chaque dépôt de nickel est suivi par un recuit thermique dans le four à moufle à une température de 400°C pendant 30s.

La caractérisation des dépôts obtenus a été faite par les mesures électriques de la résistance carrée et les mesures  $I(V)$  la diffraction aux rayons X, et l'imagerie MEB pour étudier la morphologie.

Le potentiel offert par les contacts chimiques, utilisant le Ni et le Cu comme métal conducteur, a été montré dans le chapitre IV grâce au résultat des mesures  $R_{\square}$  sur les bus bars et la face arrière. Le compromis à trouver consiste à minimiser à la fois la résistivité des contacts déposé et la réflexion de l'éclairement incident par le métal de la grille. Plusieurs points ont été mis en évidence :

- **la quantité de métal déposé** : elle doit être suffisante pour minimiser les pertes résistives sans induire de hausse trop importante du taux d'ombre consécutif à l'augmentation de la largeur des lignes après dépôt.
- **la résistance de couche** : globalement elle doit être minimale pour assurer une bonne adhérence du dépôt sur la couche de nickel, cependant, l'augmentation de la résistance induit une augmentation des pertes totales.

Après avoir mis en évidence l'intérêt des dépôts électrochimiques, nous avons décrit dans le chapitre II la technique de dépôt electroless mises en œuvre pour réaliser la couche d'accroche de nickel ainsi que le dépôt de cuivre.

Les investigations ont révélé tout d'abord que les dépôts de Ni par electroless constituaient une couche d'accroche satisfaisante pour la réalisation d'un contact chimique. En effet, des conditions de dépôt ont été déterminées pour obtenir une couche Ni présentant un bon recouvrement

sur le silicium multi-cristallin, une adhérence suffisante ainsi que des résistivités de contact minimale.

Enfin concernant le Cuivre, en perspective, une étude plus poussée est une nécessité pour optimiser finalement le rendement. En effet, Le film Ni déposé ne protège pas le silicium de la diffusion en cas d'épaississement avec du Cu. Ce qui justifie les rendements obtenus où parfois les cellules étaient en court-circuit.

Pour conclure, nous avons démontré théoriquement et expérimentalement les bénéfices que peuvent apporter les techniques de dépôt électroless. Leur installation, leur compréhension et leur optimisation au sein du centre de recherche de technologie de semi-conducteurs énergétique (CRTSE) ouvrent à présent de nombreuses perspectives d'applications à différents types de cellules de la nouvelle technologie précisément : les cellules à contact avant en cuivre.

## Référence bibliographique

- [1] European Photovoltaics Industry Association: Global Market Outlook for Photovoltaics until 2016, 2012. [http://www.epia.org/fileadmin/user\\_upload/Publications/Global-Market-Outlook-2016.pdf](http://www.epia.org/fileadmin/user_upload/Publications/Global-Market-Outlook-2016.pdf), visité le 07/01/13.
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 39)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 1, pp. 12–20, 2012.
- [3] S. Anwar, H. Efstathiadis, S. Qazi, "Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies", Engineering Science Reference Pub., 2012.
- [4] J. R. S. Brownson, "Solar Energy Conversion Systems", Academic Press, 2014.
- [5] S. A. Kalogirou, "Solar Energy Engineering. Processes and Systems", Academic Press, 2014.
- [6] T. Ohta, *Solar-Hydrogen Energy Systems*, Pergamon Press, 1979.
- [7] H. K. Gupta, S. Roy, "Geothermal Energy: An Alternative Resource for the 21<sup>st</sup> Century", Elsevier Science, 2006.
- [8] T. B. Reed, A. Das, "Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems", The Biomass Energy Foundation Press, 1988.
- [9] C. Honsberg and S. Bowden, *Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]*. 1998.
- [10] HONSBURG C. and BOWDEN S. *Photovoltaic: Devices, Systems and Applications [CDROM]*. Sydney, Australia: University of New South Wales, 1998.
- [11] C. Honsberg and S. Bowden, *Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]*. 1998.
- [12] J. G. Fossum, R. D. Nasby and E. L. Burgess, Development of high-Efficiency p+-n-n+ back-surface-field silicon solar cells, Proc. 13th Photovoltaic Specialists' Conf., Washington, DC, June 5 - 8, 1978, IEEE, New York, 1978, p. 1294.
- [13] T. K. Ghosh, M. A. Prelas, *Energy Ressources and Systems, Vol.2: Renewable Ressources*, Springer, (2011).
- [14] Energie-Atlas, données de Métronome 6.0. <http://www.energie-atlas.ch>.
- [15] C. Iskander Yousif, 'Recent Developments of Applying Solar Photovoltaic Technologies in Malta', Proceedings of the 'Enemalta' 25th Anniversary Conference on Energy Efficiency, Mediterranean Conference Centre, 18th-19th October, Valetta, Malta, 2002.
- [16] La filiere photovoltaïque / CLEFS CEA - N°50/51 - HIVER 2004-2005.

- [17] A. Rothwarf and K. Boer, «Direct conversion of solar energy through photovoltaic cells », *Process solide-state chemistry*, (1975),71-102.
- [18] G. Hahn. Status of Selective Emitter Technology. In 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition - 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pages 1091–1096, Valencia, Spain, 2010.
- [19] Jean-François LELIEVRE. Elaboration de SiNx :H par PECVD :optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques. These de doctorat. INSA de Lyon. 2007
- [20] H.H. Berger, ‘Contact Resistance on Diffused Resistors’, IEEE International Solid State Circuit conference (ISSCC’69), p.160, 1969.
- [21] A. Goetzberger and V.U. Hoffmann, ‘Photovoltaic Solar Energy Generation’, Springer- Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, 2005.
- [22] P. Würfel, ‘Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts’, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2005.
- [23] B. Thuillier, ‘Caractérisation Structurale des Contacts Ohmiques Réalisés à partir d’Encres Métalliques sur Cellules Photovoltaïques en Silicium Multicristallin’, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2001.
- [24] A. Goetzberger, J. Knobloch and B. Voss, ‘Crystalline Silicon Solar Cells’, B.G. Teubner Stuttgart, Germany, 1994.
- [25] LABDELLI Boutaleb, Impact des paramètres de dépôt et du profil de recuit sur la qualité de Al-BSF ,theme, Dévision : Développement des dispositifs de conversion à semi conducteurs(D.D.C.S), Equipe :EPCSN-DDCS2 ,Février 2016
- [26] E. Quéau, Etude des mécanismes d’initiation des dépôts autocatalytiques sur matériaux non métalliques. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 1994.
- [27] K. Krishnan, S. John, K. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan, and P. Kavimani, “An overall aspect of electroless ni-p depositions - a review article,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 37, pp. 1917–1926, 2006. 10.1007/s11661-006-0134-7.
- [28] E. Quéau, Etude des mécanismes d’initiation des dépôts autocatalytiques sur matériaux non métalliques. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 1994.
- [29] M. Aleman et al., “Characterization of electroless nickel plating on silicon solar cells for the front side metallization,” *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2007.
- [30] H.H. Berger, ‘Contact Resistance on Diffused Resistors’, IEEE International Solid State Circuit conference (ISSCC’69), p.160, 1969.

- [31] A. Goetzberger and V.U. Hoffmann, 'Photovoltaic Solar Energy Generation', Springer- Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, 2005.
- [32] P. Würfel, 'Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts', Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2005.
- [33] B. Thuillier, 'Caractérisation Structurale des Contacts Ohmiques Réalisés à partir d'Encres Métalliques sur Cellules Photovoltaïques en Silicium Multicristallin', Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2001.
- [34] A. Goetzberger, J. Knobloch and B. Voss, 'Crystalline Silicon Solar Cells', B.G. Teubner Stuttgart, Germany, 1994.
- [35] Jean-François LELIEVRE. Elaboration de SiNx :H par PECVD :optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques. These de doctorat. INSA de Lyon.2007

## ANNEXE

**Tableau A.1** Description et rôle des étapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque industrielle.

<b>Étape</b>	<b>Techniques d'élaboration</b>	<b>Rôle</b>
<b>Texturisation</b>	Gravure chimique dans un bain acide (Si multi cristallin) ou basique (Si monocristallin)	Diminution de la réflectivité
<b>Formation de la jonction p-n</b>	Diffusion de phosphore POCl <sub>3</sub> (~ 30 min à 850 °C)	Création d'un émetteur n <sup>+</sup> de résistance de couche $50 \Omega/\square < R_{sh} < 60 \Omega/\square$
<b>Ouverture de la jonction</b>	Gravure plasma latérale, gravure chimique ou découpe laser	Élimination des court-circuit entre l'émetteur n <sup>+</sup> et la base p
<b>Émetteur sélectif en face avant</b>	Le dopage par laser	limiter les recombinaisons et permettre une faible résistance série.
<b>Dépôt de la couche antireflet</b>	Dépôt PECVD de SiN ou SiNx :H	Diminution de la réflectivité et amélioration de la passivation en surface et en volume
<b>Métallisation</b>	Face avant : sérigraphie Métallisation d'une grille Ag	Assurer une bonne conduction du courant
	Face arrière : sérigraphie pleine plaque Al	
<b>Recuit des contacts</b>	Four à passage (30s à 800°C)	Face avant : gravure de la couche antireflet et formation du contact sur l'émetteur
		Face arrière : formation d'une couche p <sup>+</sup> (BSF)

**Tableau A.2** Composition des bains électroless de nickel.

<b>Composants</b>	<b>Exemple</b>
Sels métalliques	Chlorure de nickel, sulfate de nickel, acétate de nickel
Agents réducteurs	Hypophosphite de sodium, borohydrure de potassium, aminoboranes, Hydrazine
Complexants	Acides mono-carboxyliques, acides di-carboxyliques, acides hydro-carboxyliques, ammoniacque, alkalo-amines
Tampon pH	Acides sulfurique et hydrochlorique, soude caustique, ammoniacque
Accélérateurs	Anions d'acides mono- et di-carboxyliques, fluorures, borates
Stabilisants	Ions de Pb, Sn, As, Mo, Cd, Th
Agents mouillants	Surfactants ioniques et non-ioniques