



École Nationale Polytechnique
Département : Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie des Semi Conducteurs pour
l'Energétique

Mémoire de Projet de Fin D'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en science et génie des
matériaux

Etude et caractérisation des contacts métalliques des cellules solaires à base de silicium monocristallin type N

GOUDJIL Lyna
GHEDDOU Chirraz

Encadré par :

Dr. BOUCHEHAM Abdelghani (CRTSE)
Pr. LARIBI Merzak (ENP)

Soutenu le 02 Juillet 2022, Devant le jury composé de :

Dr. ABADLI Kamel : ENP - Président
Dr. KASSER Abdelmadjid : ENP - Examineur
Dr. DJEMA Oussama : CRTSE - Examineur



École Nationale Polytechnique
Département : Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie des Semi Conducteurs pour
l'Energétique

Mémoire de Projet de Fin D'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en science et génie des
matériaux

Etude et caractérisation des contacts métalliques des cellules solaires à base de silicium monocristallin type N

GOUDJIL Lyna
GHEDDOU Chirraz

Encadré par :

Dr. BOUCHEHAM Abdelghani (CRTSE)
Pr. LARIBI Merzak (ENP)

Soutenu le 02 Juillet 2022, Devant le jury composé de :

Dr. ABADLI Kamel : ENP - Président
Dr. KASSER Abdelmadjid : ENP - Examineur
Dr. DJEMA Oussama : CRTSE - Examineur

Dédicace

“

*À l'étoile la plus brillante de mon ciel, ma confidente, à celle
qui me garde toujours dans ses prières, merci de m'avoir
toujours épauler, merci de m'avoir montrer comment rêver
maman.*

*À l'homme le plus généreux, mon père. celui qui a tellement
sacrifié pour mon confort, mon bien-être merci d'avoir tout
donné pour que j'atteigne mes objectifs.*

*À ma deuxième maman, mon idole ma tante Samia, à mon
oncle Hafid.*

*À ma meilleure amie ma supportrice et gardienne de secret ma
sœur Lamia.*

À celui qui a le plus grand coeur au monde, mon frère Younes.

À mon amie khadidja qui a toujours été là pour moi.

*À Hiba et Sarah à qui je dois les moments de rire et de joie
passés à l'école.*

*À la personne qui a parcouru ce chemin avec moi la personne
dont la présence a facilité ce travail , ma binôme et amie
Chirraz.*

”

- Lyna

“

À ceux qui luttent toujours pour mon confort et ma réussite...

Et qui sont restés éveillés des nuits pour illuminer mon chemin... À ceux qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard... À ceux qui quels que soient les termes, je n'arriverai jamais à leur exprimer ma gratitude... À qui je dois tout... À mes parents... À mes parents dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines m'ont permis de vivre ce jour... Ce travail est le fruit de vos sacrifices pour mon éducation et ma formation... Que vous trouvez en moi la source de fierté...

À mes adorables sœurs Serine et Lydia qui m'ont soutenue et m'ont tapoté l'épaule dans mes moments difficiles... je vous souhaite un avenir radieux plein de réussite.

Aux membres de ma famille... À Ma grand-mère, À ma très chère tante Faiza, À Werda, Laitmas, Nadia, Yacine, Salah, Mohamed, Brahime. Sans oublier mon cher grand-père qui aurait été fier de sa petite fille s'il était encore parmi nous.

À mes chères amies Sarah et Ouidad, sans oublier mon binôme et ma copine Lyna pour leur présence, soutien moral, patience et compréhension tout au long de notre parcours étudiant et surtout pour l'amitié durant ces dernières années.

À tous ceux qui, par un mot, ont marqué ma vie et m'ont donné la force de continuer...

”

- Chirraz

Remerciements

En tout premier lieu, nous tenons à remercier le bon Dieu, le tout puissant, de nous avoir donné le privilège et l'opportunité d'étudier, ainsi que la force, le courage et la patience pour dépasser toutes les difficultés et accomplir ce travail après 5 ans de dure labeur.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous réservons ces quelques lignes en signe de gratitude.

Nous adressons donc nos remerciements à notre encadrant au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs (CRTSE) **Mr. A.BOUCHEHAM** pour le temps, l'accueil et la confiance qu'il nous a accordées en nous proposant ce sujet, sans oublier l'ensemble du personnel du CRTSE pour leur bienveillance, leur aide ainsi que le temps qu'ils nous ont attribués pour mener à bien notre travail, En particulier **Mr. A.MARREF**, **Mr.R.CHAALAL** et **Mr.M.BOUTERAA** qui nous ont supervisés durant toute la procédure de la métallisation, **Mr.A.Manseri** pour les résultats MEB et **Mr.L.BELKHETTAB** pour son assistance et supervision à la microscopie optique .

Nos remerciements s'adressent tout naturellement à notre encadrant académique **Pr. M.LARIBI** pour son soutien, sa patience, sa disponibilité ainsi que pour les conseils avisés et remarques qu'il nous a prodiguées qui nous ont été d'une grande aide. Nous exprimons aussi notre profonde reconnaissance à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont accordées en acceptant de lire et d'examiner notre travail.

Notre gratitude se destine également à la famille polytechnicienne notamment aux enseignants du département Génie des matériaux auxquels nous devons notre formation d'ingénieurs. Nous leur serons éternellement reconnaissantes.

Nous tenons à témoigner au même degré notre sincère gratitude envers notre chef de département **Pr. M.CHITROUB** qui a été à l'écoute tout au long de notre formation.

Enfin et surtout, une sincère gratitude à nos familles : nos parents, nos frères et sœurs tout comme tous nos proches et amis, qui nous ont accompagnés, aidés, soutenus et encouragés au fil de la réalisation de ce mémoire.

ملخص

الطاقة الشمسية هظر الكثير بمثابة أحد أهم الحلول المستقبلية في مجال الطاقة. علاوة على ذلك، نجد الكثير من الأنظمة الكهروضوئية مثبتة في جميع أنحاء العالم، وخاصة تلك التي تعتمد على عنصر السليكون احادي أو متعدد البلورية. لكن من ناحية أخرى، على الرغم من أن هذه الطاقة تحظى بالعديد من المزايا، إلا أنها لا تحتل سوى حصة هامشية من انتاج الطاقة في العالم . حيث أن المعرقل الرئيسي هو تكلفة الإنتاج.

وبالتالي، لمعالجة هذا، فإننا أمام تحدي قائم بلا شك على تحسين أداء الخلايا الشمسية للحصول على أعلى كفاءات تحويل ممكنة مع تكلفة تصنيع قليلة. وسيكون هذا ممكنًا من خلال التركيز على تعدين وجوه الخلايا عن طريق ترسيب معاجين الفضة المعدنية. ومن المسلم به أن هذه الطريقة بسيطة وقوية، لكن تكلفة معاجين الفضة المتزايدة بالإضافة إلى الاستهلاك العالمي المرتفع للفضة من قبل الصناعة الكهروضوئية دفعت إلى تعزيز البحث حول هذا الموضوع لفهم وتحسين هذه العملية.

وفي هذا العمل، سيتم تعدين رقائق السيليكون من النوع n بمعاجين Al / Ag من تركيبات عديدة والتي سيتم تليدها بعد ذلك عند درجات حرارة مختلفة، و ذلك من أجل دراسة تأثير التركيب ودرجة الحرارة على أداء الخلايا الشمسية.

كلمات مفتاحية :

أنظمة كهروضوئية, خلايا شمسية , رقائق سيليكون من النوع n سيليكون أحادي أو متعدد البلورية، تكلفة الإنتاج , تكلفة التصنيع , أداء الخلايا , تعدين , تلييد , معاجين معدنية , الفضة , أومنيوم.

Abstract

Solar energy is considered by many as one of the most important future energy solutions. Moreover, we find a lot of PV systems installed all over the world, especially those based on monocrystalline or polycrystalline silicon. But on the other hand, even though this energy has many advantages, it occupies only a marginal share of the world's energy production. Where the main obstacle is the cost of production.

Thus, to remedy this, undoubtedly improving the performance of solar cells to obtain the highest possible conversion efficiencies with a lower manufacturing cost is the main challenge. This will be possible by focusing on the metallization of the faces of the cells by deposition of metallic silver pastes. Admittedly, this method is simple and robust, but the increase in its cost as well as the high global consumption of silver by the photovoltaic industry have prompted enhanced research on this topic to understand and improve this process.

In this work, n-type silicon wafers will be metallized with Ag/Al pastes of different compositions and then fired at different temperatures, so that in the end thanks to numerous characterization methods, we will visualize the influence of paste's composition and temperature on improving the performance of photovoltaic cells.

Keywords : Photovoltaic system Photovoltaic cells, Mono and polycrystalline silicon, Manufacturing cost, Production cost, Performance, Metallization, Metallic pastes, Silver, Aluminum, screen printing, n-type silicon wafer, Firing.

Résumé

L'énergie solaire est considérée par beaucoup comme la solution du futur. D'ailleurs, on trouve des systèmes photovoltaïques installés partout dans le monde surtout celles composées du silicium monocristallin et polycristallin. Par contre, bien que cette énergie 100% verte regroupe une infinité d'avantages, elle n'occupe qu'une part marginale de la production d'énergie mondiale. Sachant que le frein majeur se démocratise au niveau du coût de production.

Ainsi, pour remédier à ça, sans doute l'amélioration des performances des cellules solaires pour obtenir des rendements de conversion les plus élevés possibles tout en diminuant le coût de fabrication des procédés est le principal défi. Ceci sera possible en se focalisant sur la métallisation des faces des cellules par dépôt de pâtes métalliques d'argent. Certes cette méthode est simple et robuste mais l'accroissement de son coût ainsi que la forte consommation mondiale d'argent par l'industrie photovoltaïque ont poussé à renforcer les recherches sur ce sujet pour comprendre et améliorer la métallisation à l'échelle industrielle.

Dans ce travail des plaquettes de silicium type n seront métallisées avec des pâtes de différentes compositions d'Ag/Al qui seront après cuites à différentes températures puis grâce à de nombreuses méthodes de caractérisations nous allons visualiser l'influence de la composition et de la température sur l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques.

Mots clés : Système photovoltaïque, Cellules photovoltaïques, Silicium mono et poly cristallin, Coût de fabrication, Coût de production Performance, Métallisation, Dépôt de pâtes métalliques, Argent, Aluminium, Sérigraphie, Plaquette de silicium type n, Cuisson

Table des matières

Table des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles et abréviations	
Introduction générale	18
Première partie Partie bibliographique	22
1 La cellule photovoltaïque.	23
1.1 La place du Photovoltaïque dans le monde, en Afrique et en Algérie et le domaine d'utilisation	24
1.1.1 L'énergie solaire dans le monde en chiffres	24
1.1.2 L'énergie solaire en Afrique	24
1.1.3 L'énergie solaire en Algérie	25
1.2 Domaines d'applications du photovoltaïque ainsi que les avantages et les inconvénients	25
1.2.1 Les avantages du Photovoltaïque	25
1.2.2 Les inconvénients du Photovoltaïque	25
1.2.3 Domaine d'application du Photovoltaïque	26
1.3 La cellule photovoltaïque	26
1.3.1 L'histoire de l'énergie photovoltaïque	26
1.3.2 Définition de la cellule photovoltaïque	27
1.3.3 Le principe de l'effet photovoltaïque	27
1.4 Rappel sur la jonction PN et la technologie des semi-conducteurs	27
1.4.1 Les constituants de bases de la cellule photovoltaïque	29
1.5 Les paramètres physiques caractérisant la cellule photovoltaïque	32
1.5.1 Courant de court-circuit, I_{cc}	32
1.5.2 Tension à circuit ouvert, V_{co}	32
1.5.3 Facteur de forme, FF	33
1.5.4 La puissance maximale P_{max}	33

1.5.5	La réponse spectrale	33
1.5.6	Le rendement quantique	33
1.5.7	Le rendement électrique	34
1.6	Technologie de la cellule photovoltaïque	34
1.6.1	La cellule photovoltaïque au silicium cristallin	35
1.7	Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques	37
1.8	Le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques	38
1.8.1	L'élaboration du silicium	38
1.8.2	La fabrication de la cellule	40
2	Etude de la diffusion et de la métallisation dans les cellules solaires à base du silicium	42
2.1	Etude de la diffusion du bore et du phosphore dans les cellules solaires au silicium type N	43
2.1.1	Les mécanismes de diffusion	43
2.1.2	Dopage par diffusion	44
2.1.3	Principe de dopage par diffusion	45
2.1.4	Effet de la température	47
2.1.5	La couche d'oxyde SiO ₂ généré par oxydation thermique	48
2.2	La métallisation des cellules solaires à base de silicium	49
2.2.1	Introduction	49
2.2.2	Métallisation basée sur des contacts sérigraphiés	51
2.2.3	La pâte d'Argent	53
2.2.4	La pâte d'Aluminium	60
2.2.5	Mise en contact d'émetteurs de bore avec des pâtes Ag et Ag-Al	64
2.2.6	La sérigraphie	69
3	Méthodes de caractérisation	71
3.1	Caractérisation microstructurale	72
3.1.1	MEB	72
3.1.2	XPS	72
3.1.3	DRX	73
3.1.4	DSC	74
3.1.5	SIMS	74
	Deuxième partie Partie expérimentale	75
4	Matériaux et procédures expérimentales	76

4.1	Description des matériaux utilisés	77
4.2	Processus de préparation de la plaquette	77
4.2.1	Le dégraissage des substances organique	78
4.2.2	Amincissement	78
4.2.3	Le décapage de l'oxyde natif	78
4.2.4	Dépôt de la couche antireflet et de passivation	79
4.3	Préparation de la pâte	79
4.4	Processus de sérigraphie	80
4.5	Le recuit par RTP :	85
4.5.1	Présentation du four RTP	86
4.5.2	Les profils de température	87
5	Présentation des résultats et interprétation	90
5.1	Microscopie optique	91
5.1.1	Observations et résultats	95
5.1.2	Interprétation	96
5.2	la microscopie électronique à balayage	97
5.2.1	Observations et résultats	98
5.2.2	Interprétation	109
5.3	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	111
5.3.1	Observations et résultats	112
5.3.2	Interprétation	121
5.4	Diffraction de rayons X	122
5.4.1	Observations et résultats	122
5.4.2	Interprétation	131
	Conclusion et perspectives	133
	Références bibliographiques	136

Table des figures

1	Comparaison de la croissance démographique et de la consommation énergétique mondiale par habitant	18
2	Tendances de la consommation mondiale d'énergie primaire de 1971 à 2019.	19
3	Schéma comparatif des réserves estimées de rayonnement solaire et des sources d'énergie non renouvelables par l'Agence internationale de l'énergie.	19
1.1	Schéma de principe d'une jonction PN à l'équilibre.	28
1.2	structure d'une cellule photovoltaïque standard en silicium [23].	31
1.3	Caractéristique courant tension puissance d'une cellule photovoltaïque [24].	32
1.4	cellule mono, poly cristalline et amorphe [25].	35
1.5	Structure de base d'une cellule à base de silicium cristallin [26].	36
1.6	la trajectoire de la technologie photovoltaïque [29].	38
1.7	illustration du dopage [19].	39
1.8	Illustration de la technique.	40
2.1	Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique [31].	43
2.2	Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses.	44
2.3	Diffusion dans un four à partir de sources liquides.	44
2.4	Procédé de dopage à partir des sources solides.	45
2.5	Dépôt des dopants à la surface du substrat, une petite couche diffuse sous l'effet de la température.	46
2.6	Diffusivité en fonction de $1/T$ des éléments dopants dans le silicium.	48
2.7	profile de température typique pour des cellules solaires sérigraphes pendant l'étape de cuisson.	56
2.8	schéma d'une section de contact.	57
2.9	diagramme d'équilibre Al-Si [48].	63
2.10	Micrographie au microscope électronique à balayage (MEB) de points de contact en vue de dessus et en coupe transversale, réimprimées de la thèse de doctorat de Susanne Fritz [38].	66

2.11	Illustration schématique du modèle phénoménologique formation de contacts montrant des coupes transversales de contacts Ag / Al sérigraphiés à différentes étapes de la formation des contacts. Réimprimé de la thèse de doctorat de Susanne Fritz [37].	67
2.12	cadre auto-tendeur [56].	69
2.13	four de séchage [57].	70
3.1	Illustration des interactions électron-matière	72
4.1	Ecran de base.	81
4.2	Illustration de l'étape de préparation pour l'impression.	82
4.3	Illustration du wafer après le dépôt de la pâte.	82
4.4	Machine de sérigraphie utilisée dans cette étude : EKRA Screen printing technologies [74].	83
4.5	illustration du four utilisé pour le séchage.	83
4.6	Présentation du four RTP AllW21 Accu Thermo AW610.	86
4.7	Le four RTP du CRTSE.	87
4.8	la disposition des échantillons sur le porte échantillon de four RTP.	87
4.9	Les différents profils de température	88
5.1	Micrographie optique de l'échantillon II_1	92
5.2	Micrographie optique de l'échantillon II_2	92
5.3	Micrographie optique de l'échantillon II_3	92
5.4	Micrographie optique de l'échantillon II_4	93
5.5	Micrographie optique de l'échantillon II_5	93
5.6	Micrographie optique de l'échantillon II_6	93
5.7	Micrographie optique de l'échantillon I_1	94
5.8	Micrographie optique de l'échantillon I_2	94
5.9	Micrographie optique de l'échantillon I_3	94
5.10	Micrographie optique de l'échantillon III_1	95
5.11	Micrographie optique de l'échantillon III_2	95
5.12	Micrographie optique de l'échantillon III_3	95
5.13	Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur avant cuisson.	98
5.14	Une image d'une vue transversale par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur avant cuisson	99
5.15	Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Al pur avant cuisson	100
5.16	Une image d'une vue transversale par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Al pur avant cuisson.	101

5.17	Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag 1.34%Al avant cuisson.	102
5.18	Une image d'une vue transversale par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag 1.34%Al avant cuisson.	103
5.19	Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur après cuisson.	104
5.20	Une image d'une vue transversale par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur après cuisson.	105
5.21	Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Al pur après cuisson.	106
5.22	Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur après cuisson.	107
5.23	Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag 1.34%Al pur après cuisson.	108
5.24	Une image d'une vue transversale par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag 1.34%Al après cuisson.	109
5.25	Schéma de processus de croissance des nanoparticules d'Argent.[78]	110
5.26	Analyse EDS de l'échantillon 1 (Ag pur avant cuisson)	112
5.27	Analyse EDS de l'échantillon 2 (Al pur avant cuisson)	113
5.28	Analyse EDS de l'échantillon 3 (Ag-1.34Al pur avant cuisson)	114
5.29	Analyse EDS de l'échantillon II_1 (Ag pur après cuisson)	115
5.30	Analyse EDS de l'échantillon II_2 (Al pur après cuisson)	116
5.31	Analyse EDS de l'échantillon II_3 (Ag-1.34Al pur après cuisson)	117
5.32	Les couches de contact des alliages II_1 et II_3	118
5.33	La couche de contact de l'échantillon II_1	119
5.34	La couche de contact de l'échantillon II_3	120
5.35	Diffractogramme des rayons X dz l'échantillon 1	122
5.36	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 2	123
5.37	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 3	123
5.38	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 4	123
5.39	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 5	124
5.40	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 6	124
5.41	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_1	124
5.42	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_2	125
5.43	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_3	125
5.44	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_4	125
5.45	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_5	126
5.46	Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_6	126

Liste des tableaux

2.1	Valeurs typiques des coefficients pour les éléments dopants les plus couramment utilisés dans le silicium.	47
4.1	Compositions de pâtes utilisées durant cette étude.. . . .	80
4.3	Tableau regroupant tous les échantillons préparés au cours de cette étude. . . .	84
4.4	l'ensemble des données concernant les échantillons.	89
5.1	l'ensemble des résultats de la microscopie optique.	96
5.2	Résultats de la microscopie électronique à balayage.	97
5.4	Tableau regroupant les résultats DRX avant cuisson.	126
5.6	Tableau regroupant les résultats DRX après cuisson.	128

Liste des symboles et abréviations

A(λ) : *L'absorption dans les couches non active*

AIE : *Agence internationale de l'énergie.*

BSF : *Back Surface Field.*

c : *Célérité de la lumière dans le vide.*

CAR : *Couche antireflet.*

D : *Coefficient de diffusion.*

DRX : *Diffraction des rayons X.*

DSC : *Calorimétrie différentielle à balayage.*

ECV : *Electrochemical Capacitance Voltage.*

EPV : *Energie photovoltaïque.*

FF : *Facteur de forme*

h : *Constante de Planck.*

HEM : *Heat Exchange Methode.*

HTO : *Oxyde à haute température.*

I_{cc} : *Courant de court-circuit.*

J_{cc} : *Densité de courant à court-circuit.*

MEB : *Microscopie électronique à balayage.*

OTC : *Oxyde transparent conducteur.*

PERC : *Emeteur passivé et contact arrière.*

Pmax : *La puissance maximale.*

PV : *Photovoltaïque.*

R(λ) : *La réflectivité de la cellule.*

RQE : *Rendement quantique externe.*

RQI : *Rendement quantique interne.*

Rs : *Résistance série.*

RS : *Réponse spectrale.*

Rsh : *Résistance de shunt.*

SIMS : *spectrométrie de masse des ions secondaires.*

T(λ) : *Le rayonnement transmis à travers la cellule.*

TLM : *Transfer Length Method.*

Vco : *Tension à circuit ouvert.*

XPS : *Spectroscopie photoélectronique à rayons X.*

ZCE : *Zone de charge d'espace.*

λ : *Longueur d'onde.*

EDI : *L'eau déionisée..*

PECVD : *Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.*

RTP : *Rapid thermal processing.*

Si-CZ : *silicium monocristallin élaboré par la technique Czochralski.*

Liste des tableaux

SiO₂ : *Silice.*

TCE : *Le trichloréthylène.*

Introduction générale

L'énergie est l'une des problématiques majeures de ce nouveau millénaire. De plus, l'augmentation de la population mondiale, du revenu moyen par habitant et l'augmentation des capacités industrielles et du transport dans certains pays en développement ont entraîné une augmentation constante de la demande qui devra atteindre 240 000 TWh d'ici 2040 selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE)[1].

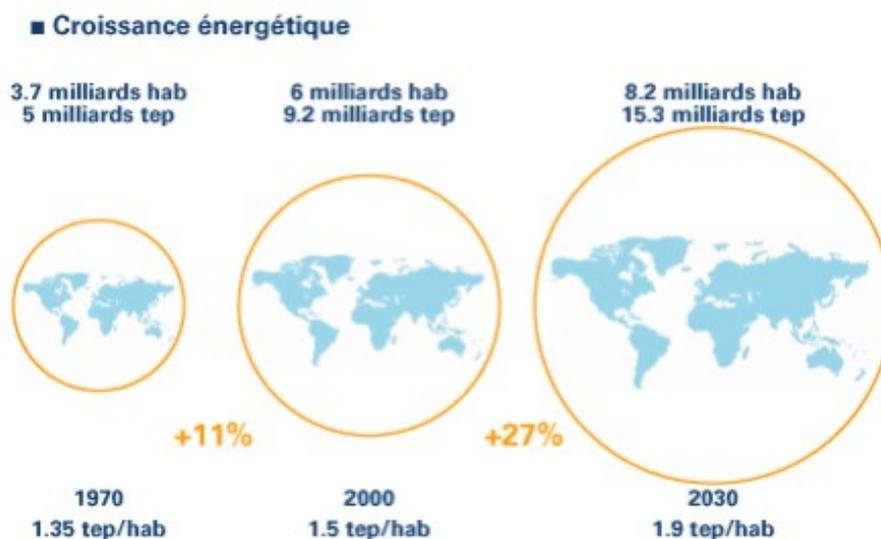


Fig. 1 : Comparaison de la croissance démographique et de la consommation énergétique mondiale par habitant

Aujourd'hui, plus de 80 % de l'énergie produite provient des ressources non renouvelables ; 31 % du pétrole, 27 % du charbon, 23 % du gaz et 6 % de l'uranium [3]. Ainsi, d'un point de vue écologique, la production d'énergie à partir de combustibles fossiles provoque le rejet massif de dioxyde de carbone (CO₂), qui est considéré comme un gaz à effet de serre [1], et qui depuis la révolution industrielle, n'a cessé d'augmenter jusqu'à atteindre un niveau record de 36,3 milliards de tonnes en 2021[4, 5], contribuant de manière significative au réchauffement et au changement climatique actuel.

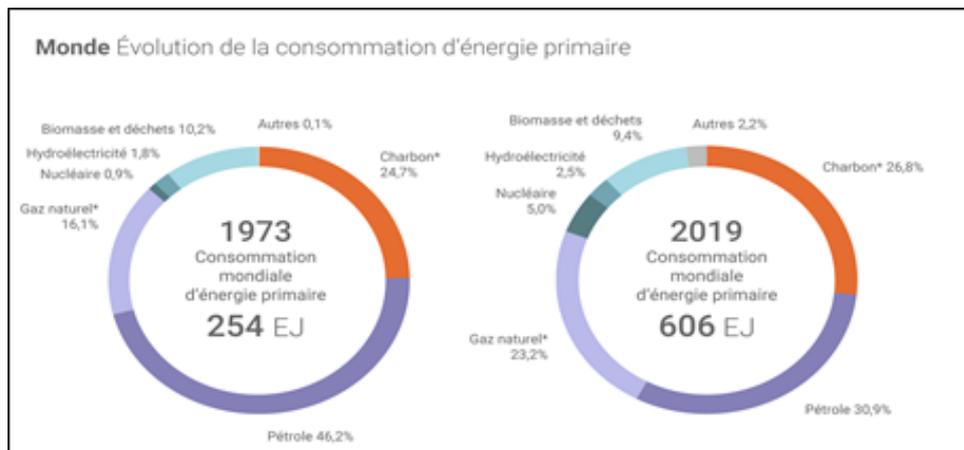


Fig. 2 : Tendances de la consommation mondiale d'énergie primaire de 1971 à 2019.

D'autre part l'augmentation des émissions révèle que les réserves d'énergie fossile sont limitées. D'où la nécessité de s'appuyer sur une énergie alternative renouvelable [6] qui d'ici 2035 représentera près de la moitié de la production mondiale d'électricité [2]. D'une part, elle est inépuisable et pour la plupart quasiment inoffensive pour l'environnement [1], à savoir le solaire et l'éolien. L'énergie solaire est considérée par beaucoup comme la solution du futur [1]. Du fait que, la valeur atteignant la Terre chaque année dépasse de loin la demande énergétique mondiale et les réserves estimées de ressources non renouvelables [1].

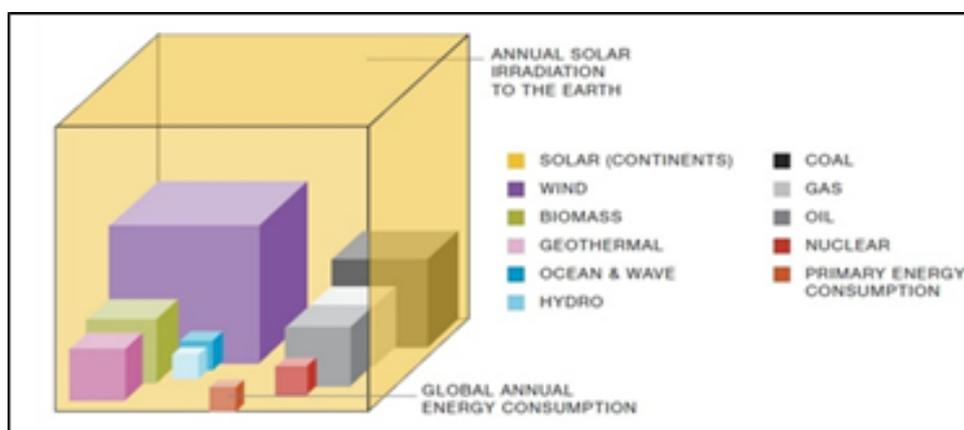


Fig. 3 : Schéma comparatif des réserves estimées de rayonnement solaire et des sources d'énergie non renouvelables par l'Agence internationale de l'énergie.

En moyenne, chaque mètre carré sur terre pourrait produire 1700 kWh par an. Ceci est garanti grâce à l'utilisation de matériaux semi-conducteurs. C'est pour cela que la technologie photovoltaïque dominée par les technologies au silicium cristallin est la plus prometteuse. Non seulement elle permet une conversion directe de la lumière du soleil en électricité, mais aussi il s'agit d'une source éternelle, propre, silencieuse, simple à installer, fiable et ne demande que peu d'entretien [1].

Malgré tous ces avantages, elle ne représente que moins de 0,05% de la production mondiale et environ 0,2% de la production d'électricité. Sachant que le frein majeur se démocratise au niveau du coût de production [1].

Ainsi le principal défi est sans doute l'amélioration des performances des cellules solaires pour obtenir des rendements de conversion les plus élevés possibles tout en diminuant le coût de fabrication des procédés [7], en métallisant les faces des cellules par dépôt de pâtes métalliques coccuite d'argent [8]. Cette méthode est principalement utilisée en raison de sa simplicité et de sa robustesse, même si elle est doublement problématique. Non seulement l'accroissement de son coût qui représente environs de 40% du coût nécessaire pour convertir une plaquette de silicium en cellule solaire mais aussi plus de 7% de la consommation mondiale d'argent est destinée à l'industrie photovoltaïque [1]. En particulier, il faut limiter la masse d'argent imprimée et maximiser le rendement des cellules [8].

C'est pour cela que ces dernières années, les recherches sur ce sujet se sont renforcées pour comprendre et améliorer la métallisation à l'échelle industrielle [1]. D'ailleurs en Allemagne par exemple des chercheurs et industriels ont travaillé ensemble pour améliorer ce processus de métallisation. Ce qui a permis d'obtenir une de fines bandes d'argent avec un tracé inférieur à 19 μm et une hauteur d'à peine 18 μm en une seule étape d'impression. Les procédés actuels atteignent des dimensions proches de 30 μm . Les chercheurs affirment que leur innovation pourrait réduire la consommation d'argent des modules de 30%, un chiffre qui aurait un impact important sur l'ensemble des coûts de fabrication [9].

Pour conclure, Selon le World Energy Outlook 2020 de l'AIE, grâce à la forte réduction des coûts au cours de la dernière décennie l'énergie solaire photovoltaïque (PV) est devenue le nouveau roi de la production d'électricité dans la plupart des pays. De plus elle est désormais la moins chère que les nouvelles centrales électriques au charbon ou au gaz et offre des coûts d'électricité parmi les plus bas jamais observés, avec des valeurs inférieures à 2 US cents/kWh dans les régions ensoleillées [10].

Le travail de notre PFE est consacré à un sujet important qui a pour objectif d'étudier et caractériser les contacts métalliques des cellules solaires à base de silicium de type n.

Pour cela, le mémoire sera décomposé en :

- Une introduction générale expliquant comment on est passé au photovoltaïque.
- Une synthèse bibliographique composée de deux chapitres où le premier se focalisera sur l'énergie photovoltaïque et le deuxième sera consacré au procédé de diffusion et métallisation par contact et par coccuisson de pâtes métalliques ainsi que les méthodes de caractérisation.

- La deuxième partie regroupe les différentes techniques expérimentales ainsi que les résultats et l'interprétation.
- Une conclusion récapitulative et des perspectives.

Première partie

Partie bibliographique

Chapitre 1

La cellule photovoltaïque.

1.1 La place du Photovoltaïque dans le monde, en Afrique et en Algérie et le domaine d'utilisation

Le soleil est une source d'énergie inépuisable qui au fil du temps s'est d'abord développée pour répondre aux besoins en électricité dans les régions montagneuses, les îles et les zones rurales particulièrement en Afrique et en Asie. D'autre part, depuis le début des années 2000, le développement de l'énergie solaire a atteint une toute nouvelle dimension à l'échelle mondiale du fait de la prise de conscience des risques environnementaux et de la nécessité de développer des énergies renouvelables non émettrices de CO₂ [11]. Actuellement, du fait que le photovoltaïque dispose d'une marge de manœuvre nécessaire pour son développement on fait face à un paradoxe : les pays les plus ensoleillés du monde ont généralement tendance à posséder le moins d'infrastructures de production d'énergie solaire [12].

1.1.1 L'énergie solaire dans le monde en chiffres

En 2019, une croissance de 12% par rapport à 2018 a été notée en raison de l'installation d'environ 115 GW des panneaux PV dans le monde [13]. Et en 2020, l'énergie solaire a produit un peu plus de 3 % de l'électricité mondiale, pour qu'une fois arrivons en 2021, la production photovoltaïque a atteint 1 000 térawattheures (TWh) dans le monde, qu'on s'attend à atteindre 6 970 TWh en 2030 selon l'AIE.

Quant aux pays leaders, c'est le pays qui consomme le plus de charbon, à savoir la Chine qui développe le plus le solaire. En outre il représentait 30 % de la production totale d'énergie solaire dans le monde en 2021. Concernant l'Europe, il est à la pointe de l'énergie solaire, en représentant 20 % de la production mondiale. Sachant que l'Allemagne est le fournisseur de la moitié de cette contribution, devant l'Italie, l'Espagne et même la France. Pour ce qui est de la production des États-Unis, elle est près de 16 % de la production mondiale [14].

1.1.2 L'énergie solaire en Afrique

Cette région du monde dispose de plus de 40 % du potentiel solaire mondial, d'où la possibilité de produire annuellement 60 millions de TWh, contre 37,5 millions en Asie et seulement 3 millions en Europe. De plus, de nombreuses centrales solaires sont en cours de construction, notamment au Burkina Faso, au Kenya, au Ghana, en Ouganda, au Sénégal et au Niger. Et en plus d'importantes centrales solaires qu'on mentionne :

- Senergy 2, au Sénégal, permettant d'alimenter plus de 200 000 foyers.
- La ferme solaire de Kathu, en Afrique du Sud, permettant d'alimenter plus de 180 000 foyers.

- la centrale solaire de Noor au Maroc inaugurée à Ouarzazate, en février 2016, la centrale la plus puissante au monde qui bénéficie d'un ensoleillement de 320 jours par an et qui s'étend sur 30 km^2 , avec une puissance de 580 MWc [12].

1.1.3 L'énergie solaire en Algérie

L'Algérie, l'un des plus grands potentiels en matière d'énergie solaire, a choisi de lancer, en février 2015, un programme visant une capacité de production de 22 000 MW tels que 10 575 MW en solaire photovoltaïque et 2000 MW en thermo solaire.

Depuis 2018, le pays a commencé à concrétiser ses ambitions, avec des centrales réparties dans les régions de Ghardaïa, Biskra, Ouargla, El Oued, Tendala et Nakhla [15].

1.2 Domaines d'applications du photovoltaïque ainsi que les avantages et les inconvénients

1.2.1 Les avantages du Photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque présente de nombreux avantages :

- Tout d'abord, sa grande fiabilité la rend particulièrement appropriée aux régions isolées.
- A ceci s'ajoute le caractère adaptable aux besoins. En raison de la possibilité d'être dimensionnés du milliwatt au mégawatt.
- Des coûts de fonctionnement très faibles vu les entretiens réduits et la non nécessité de combustible, de transport, ou de personnel hautement spécialisé.
- Sur le plan écologique le produit fini est non polluant et n'entraîne aucune perturbation du milieu.

1.2.2 Les inconvénients du Photovoltaïque

Cependant, les systèmes photovoltaïques présentent des inconvénients :

- La nécessité des coûts d'investissement élevés.
- Le rendement de conversion réel d'un module est faible.
- Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs Diesel que pour des faibles demandes d'énergie en région isolée [16].

1.2.3 Domaine d'application du Photovoltaïque

Il s'agit d'un secteur très ancien d'ailleurs les premières utilisations remontent aux années soixante, lors du lancement du premier satellite Vanguard, équipé de photopiles [13]. Au fil du temps, des recherches et développements ont mené à son utilisation dans :

- **L'industrie isolée** : maisons d'habitation, écoles, centres médicaux, télécommunications, etc...
- **Les centrales électriques.**
- **Résidence citadine** : En installant des modules sur les toits et les façades des bâtiments.
- **Biens de consommation** : De sorte que de nombreux petits appareils peuvent être alimentés à partir d'une petite zone. Les calculatrices, les montres, les radios, les lampes de poche, les lampes de jardin, les jouets, les fontaines, les tondeuses à gazon, etc... [16].

1.3 La cellule photovoltaïque

Cette partie présentera les bases indispensables à la compréhension de notre travail : Nous aborderons en premier lieu la définition, les différents types ainsi que les constituants de bases et les propriétés physiques d'une cellule photovoltaïque. Nous décrirons par la suite le principe de fonctionnement et le procédé de fabrication de la cellule.

1.3.1 L'histoire de l'énergie photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque est l'énergie électrique produite à partir du rayonnement solaire provenant de panneaux ou de centrales photovoltaïques [17], qui captent les rayons produits par le soleil et les convertissent en électricité. Autrement dit, une fois exposées à la lumière elles convertissent l'énergie véhiculée par les photons de la lumière en courant électrique continu.

L'EPV est considérée comme inépuisable et entre donc dans la catégorie des énergies renouvelables. On l'appelle aussi énergie 100% verte car elle n'émet pas directement de CO₂. Tout a commencé en 1839 lorsqu'Antoine Becquerel a découvert que les matériaux semi-conducteurs étaient capables de transformer l'énergie solaire en électricité [18]. Par contre jusqu'à la Seconde Guerre mondiale, ce phénomène est resté une curiosité de laboratoire. Dans les années 1940 l'utilisation des cellules solaires avait commencé. Et du fait que le domaine spatial avait besoin d'une énergie sans combustible embarqué, la recherche s'est intensifiée sur le photovoltaïque. Et en 1954 : Trois chercheurs américains qui ont découvert que l'ajout d'« impuretés » pourra augmenter la photosensibilité du silicium, ont mis au point une cellule photovoltaïque

à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherchait des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites. Et par conséquent, une cellule avec un rendement de 9% a été mise au point et les premiers satellites alimentés par des cellules solaires ont été envoyés dans l'espace. Pour qu'en 1983, en Australie et pour la première fois une voiture alimentée par énergie solaire a parcouru une distance de 4000 km. Et depuis 1995 des programmes de toits solaires connectés au réseau ont été lancés au Japon et en Allemagne [19]. Quoique le prix soit à peine stable, la quantité de modules photovoltaïques expédiés chaque année ne cesse d'augmenter [20].

1.3.2 Définition de la cellule photovoltaïque

Les cellules solaires sont des dispositifs optoélectroniques qui convertissent directement l'énergie solaire en énergie électrique. Elles sont fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs, dont la structure la plus simple d'une cellule solaire est basée sur une jonction PN entre deux zones dopées différemment d'un même matériau (homo-jonction) ou entre deux matériaux différents (hétéro-structures) [7].

1.3.3 Le principe de l'effet photovoltaïque

La conversion photovoltaïque, très répandue aujourd'hui, peut être facilement définie comme la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique par le processus d'absorption de la lumière par la matière. Cette conversion s'appelle l'effet photovoltaïque [20]. Le principe de l'effet photovoltaïque repose sur trois mécanismes [7] :

- Absorption des photons par les matériaux composant le dispositif.
- Conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Cela correspond à la formation de paires électron/trou dans les matériaux semi-conducteurs.
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

1.4 Rappel sur la jonction PN et la technologie des semi-conducteurs

La conversion ci-dessus est effectuée par des composants électroniques, appelés cellules solaires basées sur la technologie des jonctions PN et des semi-conducteurs [20].

La jonction PN La jonction PN est le centre de l'effet photovoltaïque, du fait qu'elle constitue la base de la cellule solaire [4]. Il s'agit d'une structure qui résulte de la juxtaposition de deux zones au sein d'un même matériau semi-conducteur. L'une de type P (principalement des trous,

moins d'électrons) et l'autre est de type N (principalement des électrons, moins de trous). Lorsqu'elles sont juxtaposées, des courants de diffusion de trous et d'électrons sont générés autour de la jonction [7]. En d'autres termes, les trous qui sont principalement présents dans la région P diffusent vers la région N, comme les électrons dans d'autres directions. Cet échange, qui s'effectue à proximité de la jonction, stoppe la diffusion des porteurs de charge et fait apparaître une zone de charge d'espace (ZCE) associée à une barrière de potentiel (tension de diffusion V_d) qui définit l'état d'équilibre. On distingue alors, dans la jonction PN, deux zones : les zones neutres où il ne règne aucun champ électrique, et la ZCE. Au niveau de la jonction, un champ électrique intrinsèque accélère les porteurs minoritaires vers la zone où ils sont majoritaires.

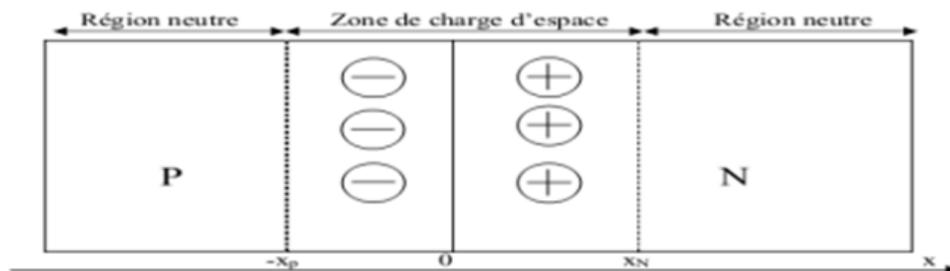


Fig. 1.1 : Schéma de principe d'une jonction PN à l'équilibre.

On souligne l'existence de deux types de jonctions :

- Une homo-jonction qui est constituée par un seul substrat semi-conducteur dans lequel se trouvent deux régions dopées différemment, l'une de type N et l'autre de type P.
- Une hétérojonction qui est la mise en contact de deux semi-conducteurs de nature différente et de type opposés [20].

Les matériaux semi-conducteurs En raison de la faible distance entre les atomes et la périodicité de leur arrangement, leurs orbitales électroniques se chevauchent, ce qui met en commun les électrons des atomes adjacents. D'où la fusion des niveaux d'énergie discrets en intervalles réguliers appelés bande d'énergies [4]. Ces bandes d'énergies selon la circulation des électrons se divisent en bande d'énergie autorisée où les électrons circulent et bande interdite où la circulation ne peut pas se faire. C'est pour cela qu'on affirme que la conduction électrique résulte du

déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Et c'est sur ce principe là qu'on classe les matériaux en trois classes distinctes : Considérons à présent une bande d'énergie vide, comme elle ne contient pas d'électrons, elle ne participe pas à la formation d'un courant électrique. Il en est de même pour une bande pleine, du fait que l'électron ne peut se déplacer que s'il existe une place libre (un trou) dans sa bande d'énergie. Ainsi, un matériau dont les bandes d'énergie sont vides ou pleines est un isolant [21]. Quant aux conducteurs la bande de conduction est en contact direct avec la bande de valence. Les électrons peuvent se déplacer librement avec un champ électrique appliqué relativement faible [4]. Finalement les matériaux semi-conducteurs sont des corps dont la résistivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. On parlera donc de composé chimique solide, qui grâce à ces propriétés électrique peut conduire l'électricité dans certaines conditions mais pas dans d'autres. C'est en chauffant, éclairant (principe du panneau photovoltaïque) ou en soumettant à une tension électrique que le matériau celui-ci devient conducteur. Le silicium est le semi-conducteur le plus utilisé, en raison de ses bonnes propriétés et de son abondance naturelle [22]. On souligne la présence de deux types de semi-conducteur [21] :

- Un semi-conducteur intrinsèque qui est un semi-conducteur non dopé, c'est à dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers) en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement.
- Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques qui lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques.

1.4.1 Les constituants de bases de la cellule photovoltaïque

La structure d'une cellule solaire standard industrielle se compose des couches suivantes :

- Le substrat
- Contacts face avant et arrière
- La couche absorbante
- La couche tampon
- Passivation des faces avant et arrière
- La couche antireflet
- La texturation de surface
- Le champ électrique BSF

Le substrat Le substrat est un support qui permet la tenue mécanique de différentes couches dont l'empilement ne dépasse pas une épaisseur de quelques microns (1-3 μm). Il existe trois catégories de substrats : le verre, le métal et les polymères. Ce dernier doit répondre à une variété de normes chimiques et mécaniques qui lui permettent de passer par toutes les étapes de fabrication d'une cellule sans compromettre sa qualité. Parmi les critères retenus, les suivants sont particulièrement mis en avant : rigidité, coefficient de dilatation, température maximale d'utilisation (doit être adaptée au processus), inertie chimique, état de surface qui doit être parfaitement lisse.

Contacts face avant et arrière Des contacts métalliques sont utilisés pour collecter un flux de porteurs de charge photo-générés. A ce stade-là on définit la résistance des contacts, un paramètre très important qui réduit l'efficacité lorsqu'elle augmente.

La couche absorbante Une couche absorbante est la partie de la cellule dans laquelle les photons vont être convertis en paires électrons-trous, elle doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe.

La couche tampon La couche tampon est la couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Ainsi, si un contact couche absorbante-OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut être présente mais les performances seront limitées. Ainsi, afin d'optimiser les performances de la cellule, il est préférable d'introduire une couche mince dite couche tampon entre ces deux jonctions.

Passivation des faces avant et arrière La surface des semi-conducteurs contient des défauts à haute densité, ce qui entraîne une perte importante due à la recombinaison de surface. Et afin de remédier à ça la passivation vise à améliorer les propriétés électroniques de la surface et de la masse du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Dans le photovoltaïque, d'innombrables couches de passivation peuvent être utilisées essentiellement l'oxyde de silicium thermique (SiO_2) et l'hydruure de silicium ($\text{SiN}_x : \text{H}$).

La couche antireflet Le revêtement antireflet (CAR) est une interface utilisé pour minimiser la réflexion de la lumière en annulant les rayons réfléchis. De plus, les cellules solaires à haut rendement utilisent une double couche antireflet (utilisant deux diélectriques différents).

La texturation de surface L'utilisation d'une structuration de la surface avant (texturation), alliée à une couche antireflet (CAR), réduit drastiquement la réflexion du rayonnement inci-

dent. C'est pour cela qu'on procède à une texturation sachant que cette dernière consiste à créer un relief micrométrique à la surface de la cellule solaire. Cette forme généralement pyramidale du relief multiplie les réflexions et donc les chances pour la lumière de pénétrer dans le matériau. Les techniques industrielles de texturation sont principalement réalisées par voie chimique alcaline (KOH, NaOH, TMAH). Cependant, les voies acide et sèche font l'objet d'un intérêt croissant surtout pour les matériaux multi-cristallins.

Le champ électrique BSF Un BSF (Back Surface Field) est une couche fortement dopée sur la face arrière de la cellule. Cette zone a le même type de dopage que celui de la base, conduisant à une structure P-P+ qui consiste à créer une barrière de potentiel au dos de la cellule pour assurer la passivation. Dans le but de diminuer la vitesse de recombinaison. Le BSF fait encore l'objet de nombreuses recherches car l'épaisseur des plaques est constamment réduite afin de réaliser une économie de matière [20].

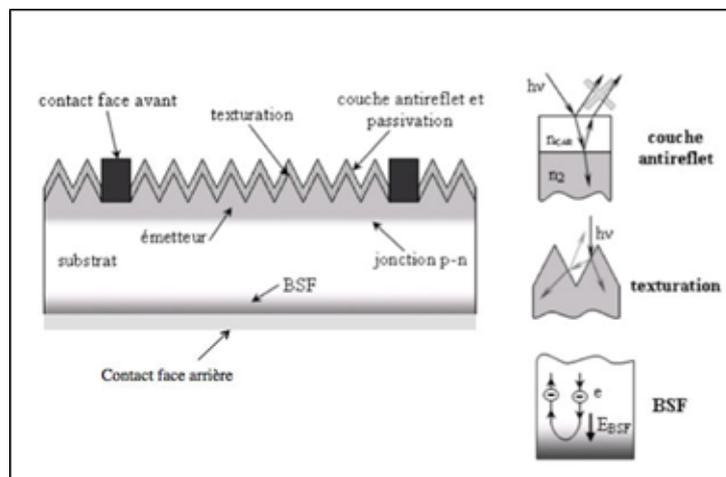


Fig. 1.2 : structure d'une cellule photovoltaïque standard en silicium [23].

1.5 Les paramètres physiques caractérisant la cellule photovoltaïque

D'après la caractéristique courant tension puissance de la cellule photovoltaïque représentée par la figure ci-après on peut déterminer les paramètres physiques suivants :

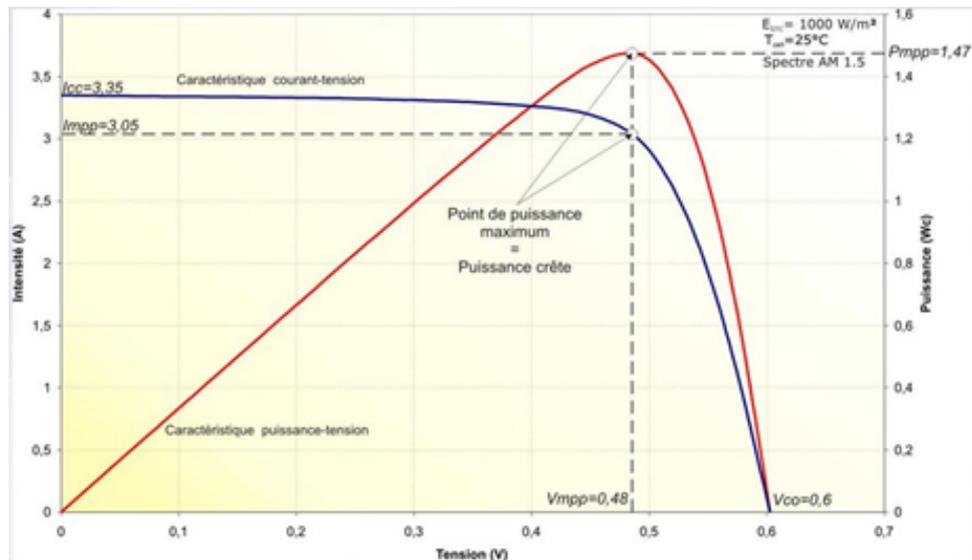


Fig. 1.3 : Caractéristique courant tension puissance d'une cellule photovoltaïque [24].

1.5.1 Courant de court-circuit, I_{cc}

Le courant de court-circuit, exprimé en mA, est le courant qui circule dans la cellule lorsque la cellule est allumée en court-circuitant la sortie. Autrement dit, $I_{cc}=I(V=0)$. Il augmente linéairement avec l'éclairement de la cellule et dépend de la zone d'irradiation, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs de charge et de la température.

1.5.2 Tension à circuit ouvert, V_{co}

La tension de circuit ouvert exprimée en millivolts, représente la différence de potentiel entre les bornes de la cellule lorsque la sortie est en circuit ouvert. Autrement dit, $V_{co}=V(I=0)$. Elle dépend de la différence des travaux de sortie des électrodes et de la résistance Shunt. De plus elle décroît avec la température et varie avec l'intensité lumineuse. Pour une cellule solaire idéale la tension de circuit ouvert est donnée par :

$$V_{oc} = Q \cdot U_t \cdot \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (1.1)$$

1.5.3 Facteur de forme, FF

Il est utilisé souvent pour qualifier la qualité d'une cellule photovoltaïque. Il représente le rapport entre la puissance maximale que peut délivrer la cellule et la puissance formée par le rectangle ICC.VCO, Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc}I_{cc}} = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad (1.2)$$

1.5.4 La puissance maximale P_{max}

La puissance débitée par une cellule solaire est maximum quand le produit (V. I) est maximum

$$P_{max} = (V.I)_{max} = V_m \cdot I_m \quad (1.3)$$

Dans le cas d'une cellule idéale, la puissance maximale correspondrait à la tension de circuit ouvert multipliée par le courant de court-circuit, comme suit :

$$P_{max/idale} = V_{oc} \cdot I_{cc} \quad (1.4)$$

1.5.5 La réponse spectrale

L'efficacité de la transformation de l'énergie d'un rayonnement d'une certaine longueur d'onde en énergie électrique d'une cellule est la réponse spectrale. Cette efficacité dépend essentiellement des caractéristiques du matériau constituant la cellule. On donne par le rapport suivant la formule de la réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque :

$$RS(\lambda) = \frac{J_{cc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \quad (1.5)$$

Tels que :

J_{cc} : Densité de courant à court-circuit en $A.(cm)^{-2}$

λ : Longueur d'onde en nm

P_{in} : Puissance incidente reçu par l'échantillon en $W.(cm)^{-2}$

1.5.6 Le rendement quantique

On distingue le rendement quantique externe (RQE) qui est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Il est défini comme suit :

$$RQE(\lambda) = \frac{h.c}{q.\lambda} \cdot RS(\lambda) \quad (1.6)$$

Où

h : Constante de Planck en $kg.m^2.s^{-1}$

c : Célérité de la lumière dans le vide en $m.s^{-1}$

λ : Longueur d'onde monochromatique en nm

Et dans le cas où on ne prendra pas en compte les photons perdus par réflexion et les photons perdus par transmission à travers toute l'épaisseur de la cellule cette grandeur sera le rendement quantique interne (RQI). Ce dernier donne le pourcentage d'électrons participant au photocourant par rapport au nombre des photons qui ont été réellement absorbés dans la cellule. Il est donné par la formule suivante :

$$RQI(\lambda) = \frac{RQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) \cdot A(\lambda) \cdot T(\lambda)} \quad (1.7)$$

Tels que :

$R(\lambda)$: La réflectivité de la cellule

$T(\lambda)$: Le rayonnement transmis à travers la cellule

$A(\lambda)$: L'absorption dans les couches non active (%)

1.5.7 Le rendement électrique

Il désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente. Ce dernier est fortement dépendant du lieu géographique, la couverture nuageuse, le moment dans l'année [23].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{in} \cdot I_{in}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot I_{cc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (1.8)$$

1.6 Technologie de la cellule photovoltaïque

Actuellement, il existe plusieurs technologies de cellules qui ont toutes des propriétés différentes. Elles se divisent en trois générations :

- La première génération est une combinaison de cellules à base de silicium monocristallin et de silicium poly cristallin.
- La deuxième génération est une combinaison de cellules dites à couches minces :
 - La filière du silicium amorphe (a-Si)
 - Le tellure de cadmium
 - Le diséléniure de cuivre et d'indium

- La troisième génération appartient à toutes les autres technologies (cellules organiques, cellules de Grätzel, cellules à boîte quantique, etc.) qui pour l'instant sont soit au stade de recherche sinon utilisées dans le domaine du spatial ou du solaire à concentration.

La fabrication des modules commerciaux, pour applications terrestres est fondée sur les cellules à base de silicium cristallin.

1.6.1 La cellule photovoltaïque au silicium cristallin

87% des systèmes photovoltaïques installés dans le monde sont composés de silicium monocristallin et poly cristallin. Ce semi-conducteur présente plusieurs avantages, on cite [2] :

- La facilité du dopage avec du bore et du phosphore
- C'est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre 28%
- Pas aussi toxique que certains semi-conducteurs
- Il possède un oxyde naturel SiO_2 avec d'excellentes propriétés électroniques
- La technologie de production est mature et sans problèmes d'industrialisation
- Les cellules PV offrent une efficacité de conversion élevée
- La durée de vie et le vieillissement des cellules PV sont maîtrisés

Cette filière est elle-même subdivisée en deux technologies distinctes en fonction de la nature du silicium employé. Elles peuvent être faites à partir de plaquettes de silicium cristallisé (c-Si) soit par le silicium monocristallin ou le silicium multi-cristallin.

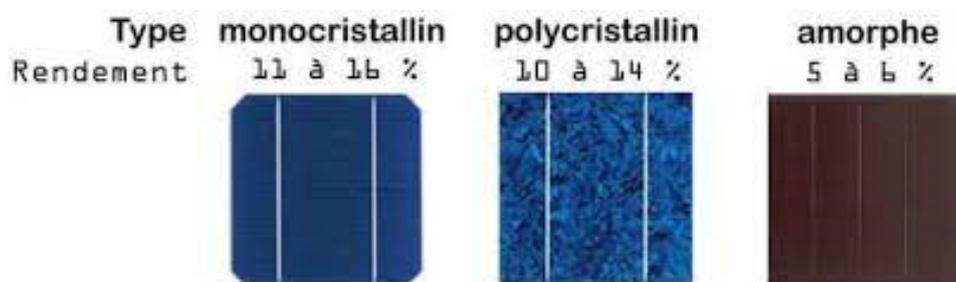


Fig. 1.4 : cellule mono, poly cristalline et amorphe [25].

En 2011, 30% du marché mondiale du photovoltaïque reposait sur les cellules monocristallines. Bien que cette technologie se montre avantageuse, elle affiche toutefois un coût élevé en raison du prix des matériaux et de la quantité d'énergie requise durant leur préparation. Et afin de remédier à ça le silicium multi-cristallin, moins onéreux que le silicium monocristallin, a été

introduit dans l'industrie photovoltaïque.

Il faut savoir que les cellules n'ont pas tous la même structure de base. D'ailleurs pour une cellule à base de silicium, on notera qu'il s'agit d'une jonction PN qui s'établit lorsque deux couches de silicium n'ayant pas le même dopage ont été entrées en contact. En général, la couche N est la première à être exposée à la lumière. Les photons incidents sont donc absorbés par toute la surface de la plaque. Pour cela une certaine épaisseur est nécessaire, cette couche N est conventionnellement recouverte d'une couche antireflet, et ce afin de minimiser la réflexion des photons. Dans l'architecture de cellule la plus classique, des collecteurs de charges sont alors ajoutés par le biais de techniques sérigraphiques, en d'autres termes par l'ajout d'une pâte métallique qui est par la suite solidifiée durant un nouveau passage dans un four. Quant à la couche P, à l'arrière, on dépose une électrode positive généralement en aluminium ou en argent, elle-même déposée sur un substrat, qui peuvent par la suite être assemblées en série ou en parallèle, selon les caractéristiques électriques souhaitées [19].

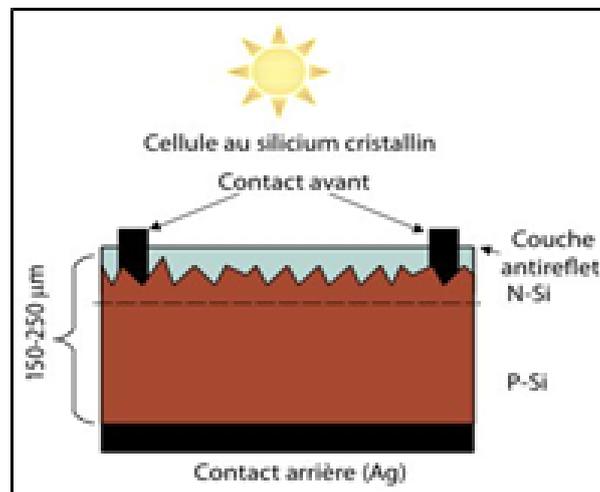


Fig. 1.5 : Structure de base d'une cellule à base de silicium cristallin [26].

- Parmi les Propriétés physiques de la cellule cristalline : Masse atomique : 28, Température de fusion : 1496°C et une structure tétraédrique cubique faces centrées.
Si ces unités photovoltaïques, qu'elles soient monocristallines ou poly cristallines, présentent de nombreux avantages, elles présentent également certains inconvénients préjudiciables :
- Mauvaise performance dans les endroits sombres : la tension baisse de manière importante lorsque l'éclairement descend en dessous de $30-50 \text{ Wm}^{-2}$, ceci présentera un problème dans les pays à climat tempéré ou encore sous lumière artificielle.
- Coût de fabrication très élevé du matériau [20].

Le rendement des cellules monocristallines est actuellement de l'ordre de 15 à 19% en industrie et de 25% en laboratoire. Pour les cellules au silicium multi cristallin, le rendement en industrie est de 12 à 16% et 20.4% en laboratoire.

Cependant, il existe de nos jours des solutions qui permettent d'augmenter significativement les rendements et diminuer en même temps le coût de fabrication comme les cellules à hétéro-jonction qui consistent à déposer des couches de silicium amorphe sur une ou deux faces d'une plaquette cristalline. Le silicium amorphe permet de réaliser l'hétérojonction et atteindre des rendements commerciaux de l'ordre de 20%. Cette technologie dite des couches minces est la deuxième génération des cellules qui repose sur l'utilisation d'un matériau de quelques microns d'épaisseur seulement pour la conversion photovoltaïque, grâce à son coefficient d'absorption augmenté supérieur à celui du silicium cristallin [20].

1.7 Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

Pour expliquer le fonctionnement des cellules solaires, nous devons reprendre quelques notions de la physique :

- Le silicium, composant principal d'une cellule, est composé d'atomes. Ces atomes eux-mêmes sont constitués de noyaux et d'électrons qui gravitent autour d'eux.

Sous éclairage, lorsque la jonction PN reçoit un rayonnement de photons (particules de lumière solaire), les électrons du silicium entrent en contact avec eux, ils seront excités donc une partie de l'énergie du photon passera par collision à un électron. Et afin de circuler de manière à ce qu'un courant électrique soit généré, une électrode positive et une électrode négative sont nécessaires comme pour une batterie. Pour cela, le silicium est associé au bore pour obtenir le pôle positif, et au phosphore pour le pôle négatif (c'est le côté qui est face au soleil). Grâce à ce système positif et négatif, les électrons se déplacent naturellement entre les deux et rééquilibrent la charge. Cela crée un courant électrique [27]. Autrement dit lorsque les « grains » de lumière qu'on appelle photons, pénètrent très légèrement dans le silicium, elles déplacent quelques électrons du métal. Et étant donné que le métal semi-conducteur ne permettant le déplacement des électrons que dans un sens, les électrons déplacés par la lumière doivent passer par le circuit extérieur pour revenir à leur place, ce qui engendre un courant [28].

1.8 Le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques



Fig. 1.6 : la trajectoire de la technologie photovoltaïque [29].

1.8.1 L'élaboration du silicium

Le silicium est un élément simple de numéro atomique 14, situé dans la 4^{ème} colonne du tableau de Mendeleïev. Dans le cristal, les atomes de silicium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées.

Pourquoi le silicium ? Le silicium est employé comme matériau de base dans les équipements photovoltaïques car il offre plusieurs avantages tels que son abondance dans la croûte terrestre, sa faible toxicité, ses propriétés optiques et ses propriétés électroniques qui peuvent être modifiées par dopage [7].

Dans le silicium solide, chaque atome est lié à quatre voisins, et tous les électrons de la couche périphérique participent aux liaisons. Si un atome de silicium est remplacé par un atome ayant 5 électrons périphériques (phosphore par exemple), un électron ne participe pas aux liaisons, il peut donc se déplacer dans le réseau. Pour cela, on note une conduction par un électron, et le semi-conducteur est dit dopé N. Si au contraire un atome de silicium est remplacé par un atome ayant 3 électrons périphériques (bore par exemple), il manque donc un électron pour réaliser toutes les liaisons, et un électron peut venir combler ce manque. On dit alors qu'il y a conduction par un trou et le semi-conducteur est dit dopé de type P.

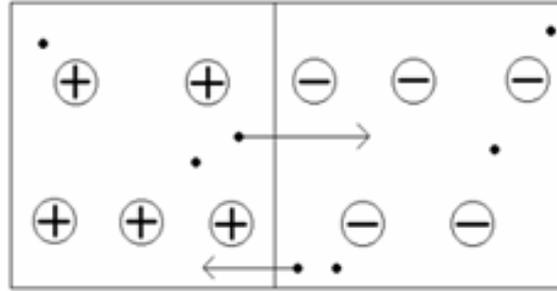


Fig. 1.7 : illustration du dopage [19].

Silicium mono cristallin Le Silicium monocristallin a été le premier matériau de base à être utilisé dans la fabrication des cellules solaires; en raison de l'absence des joints de grain et la présence d'une seule orientation cristallographique Le silicium monocristallin est obtenu généralement par la méthode de Czochralski (méthode de tirage vertical en bain fondu) qui se fait selon les étapes suivantes :

- On commence par fondre dans un creuset le silicium poly cristallin en présence d'un gaz inerte.
- On stabilise ensuite la température du bain à une température supérieure à celle de la fusion du silicium.
- Puis on amène un germe monocristallin au contact du bain (pour faciliter la nucléation sur ses sites cristallographiques des atomes provenant du bain de silicium).
- Par la suite on va élever verticalement le germe à une vitesse bien définie avec une rotation autour de son axe sans casser l'interface liquide-solide.
- Finalement un refroidissement lent du germe durant sa levée pour le solidifier sans casser l'interface solide-liquide.

Silicium multi-cristallin Le silicium multi cristallin est composé de monocristaux (grains) séparés par des zones perturbées, ils ont une taille de l'ordre du millimètre voire plus et une orientation cristallographique différente de celle de son voisin.

Le silicium multi cristallin est obtenu notamment par la méthode de solidification directionnelle qui permet la croissance du silicium multi cristallin en assurant la formation d'une structure colonnaire avec de gros cristaux qui limitent les effets néfastes des joints de grains. Cette technique consiste en une croissance des grains du bas vers le haut du lingot. En se basant sur la création d'un gradient de température à l'intérieur d'un four du type HEM (Heat Exchange Methode) où se trouve un creuset qui contient un bain de feedstock (silicium polycristallin + chutes de

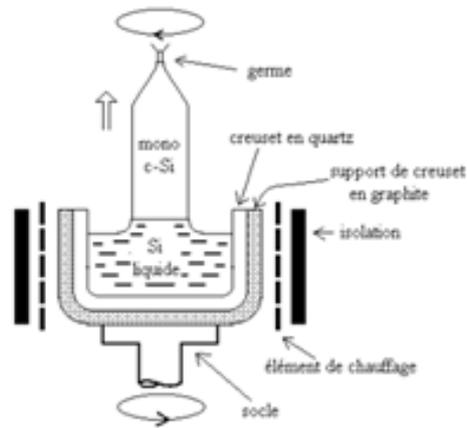


Fig. 1.8 : Illustration de la technique.

silicium monocristallin) [7].

1.8.2 La fabrication de la cellule

La plupart des modules photovoltaïques sont fabriqués à base de cellules photovoltaïques au silicium. Et selon le type de silicium, on distingue différentes filières pour la fabrication de cellules.

En ce qui concerne le silicium cristallin La fabrication d'une cellule solaire nécessite plusieurs étapes dont les principales sont les suivantes [7] :

- Préparation du substrat du silicium : celle-ci consiste en l'élimination par les traitements de décapage et de polissage des effets de découpe créés lors de l'usinage.
- Formation de la jonction P-N qui constitue la structure de base du fonctionnement, elle se réalise par l'incorporation de dopants (du phosphore pour le dopage de type N et du bore pour le dopage de type P) par voie chimique ou par des techniques de diffusion.
- Passivation et texturation de la surface : Après l'élimination des effets de découpe la surface du substrat devient lisse ce qui permet de réfléchir 35% de la lumière incidente. Et dans le but de minimiser cette réflexion et améliorer l'absorption, on doit rendre la surface moins lisse par les procédés chimiques.
- Dépôt d'une couche antireflet : Cette couche permet de minimiser la réflexion des photons et donc de réduire les pertes par réflexion de la lumière incidente.
- Réalisation des contacts métalliques : Les faces avant et arrière de la plaquette doivent être recouvertes par des contacts métalliques pour la collecte des porteurs de photo courant générer. Pour cela l'électrode avant (contact avant) est déposée sous forme de grille,

pour laisser passer la lumière. Par contre, l'arrière est simplement recouvert d'une couche métallique continue. Il existe plusieurs techniques pour la métallisation.

Chapitre 2

Etude de la diffusion et de la métallisation dans les cellules solaires à base du silicium

2.1 Etude de la diffusion du bore et du phosphore dans les cellules solaires au silicium type N

Lorsqu'il y a une différence de concentration entre deux zones les particules ont tendances à se diriger vers les zones à faible concentration. Ceci va donner naissance à un phénomène physique, la diffusion qui, pour des particules chargées, va générer un courant électrique [30].

2.1.1 Les mécanismes de diffusion

Les mécanismes de diffusion dépendent des espèces diffusantes et de la nature du cristal qui, ses atomes peuvent s'auto diffuser ce qui va créer des lacunes dans le réseau cristallin.

La diffusion n'est possible que si les espèces concernées sont suffisamment excitées (niveaux d'énergie suffisants) pour franchir statistiquement une barrière d'énergie constituée par exemple par des barrières de potentiel atomique. Ces barrières dépendent du mécanisme mis en jeu, par exemple, de petits atomes comme le bore sont capables de "se faufiler" entre les mailles du réseau et nécessitent donc des énergies plus faibles pour se déplacer. Les quatre principaux mécanismes identifiés sont :

- Le mécanisme lacunaire, comme chaque atome occupe un volume, la diffusion ne se produit que lorsqu'il y a des lacunes près de l'atome qui doit migrer.
- Le mécanisme interstitiel, l'avantage des petits atomes, correspond au mouvement des atomes entre les sites cristallins.
- Le mécanisme interstitiel combiné au mécanisme lacunaire. Ce phénomène correspond à l'arrangement des sites de remplacement des atomes situés à l'origine sur les sites interstitiels, tout en envoyant les atomes des sites de cristallisation d'origine vers les sites interstitiels.
- Mécanisme de groupe impliquant plusieurs atomes. Ce mécanisme de placement de force est assez typique des gros atomes.

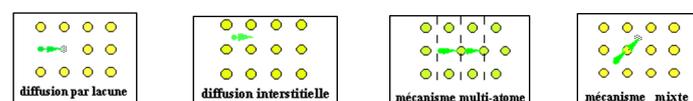


Fig. 2.1 : Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique [31].

2.1.2 Dopage par diffusion

Afin de permettre aux espèces dopantes de pénétrer dans le semi-conducteur, un dopage par diffusion est réalisé dans un four à partir de sources extérieures à des températures comprises entre 850 et 1200 °C.

Les procédés de diffusion Les procédés de diffusion dépendent de la nature des sources dopantes qui permettent de fournir les éléments dopants que l'on doit faire pénétrer dans les substrats. Ces sources sont gazeuses, liquides ou solides.

La source gazeuse est un gaz tel que : l'arsine, l'AsH₃, la phosphine, le PH₃ ou le diborane B₂H₆ et ce avec une circulation en continu du gaz neutre (azote pur) pour éviter toute contamination par des éléments de l'atmosphère ambiante ainsi que la contamination du four.

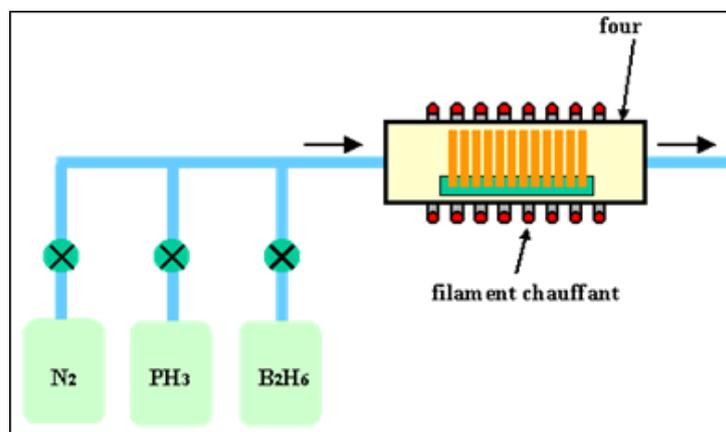


Fig. 2.2 : Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses.

Si a priori ces gaz sont faciles à mettre en œuvre, ils sont en revanche très dangereux voir mortels pour l'homme à des concentrations de quelques ppm. C'est pour cela qu'il est préférable d'utiliser les sources liquides comme le POCl₃ ou le BBr₃, qui sont liquides à température ambiante mais se vaporisent facilement pour être introduites dans un four à diffusion.

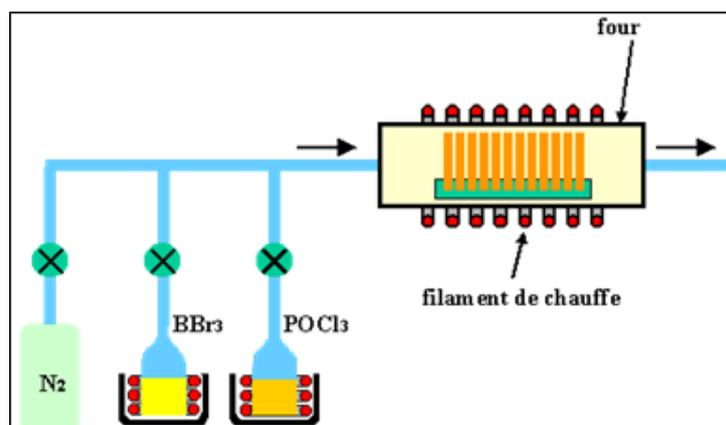


Fig. 2.3 : Diffusion dans un four à partir de sources liquides.

Des sources solides peuvent également être utilisées, telles que des verres contenant des dopants comme le nitrure de bore ou des verres dopés au phosphore. Ces sources se présentent sous la forme de plaquettes et sont généralement introduites dans le four en alternance avec les plaquettes à doper. Elles seront activées par oxydation permettant la formation de verres. Tels que la formation du B_2O_5 pour le cas de bore. Ces oxydes ou verres sont évaporés et déposés sur la plaquette où une partie pénètre dans le silicium depuis la surface.

En sortant la source solide du four les éléments dopants continuent de diffuser à l'intérieur du substrat par une étape thermique (à haute température). En pratique, avant l'étape de diffusion, on élimine le verre déposé par gravure chimique en raison de la suffisance de la quantité de dopant introduite durant le dépôt [32].

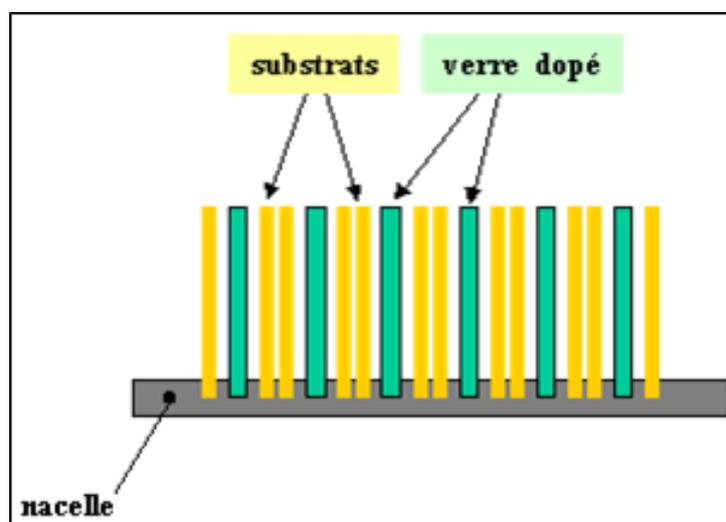


Fig. 2.4 : Procédé de dopage à partir des sources solides.

Les différents tubes de dopage Les techniques de dopage par diffusion peuvent être réalisées en :

- Tube ouvert : qui s'agit d'un tube de quartz scellé sous un vide de 10^{-6} Torr. Ce dernier sera introduit dans un four de diffusion afin de se stabiliser une fois la température de diffusion soit atteinte. Ce procédé n'est utilisé que dans les laboratoires de recherche.
- Tube fermé : c'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie. Elle se fait en deux étapes (étape de dépôt et étape de diffusion) [32].

2.1.3 Principe de dopage par diffusion

Le dopage par diffusion se fait soit à partir d'une source constante (concentration constante) soit à partir d'une couche infiniment mince en deux étapes : une étape de dépôt et une de diffusion.

Dans l'étape de dépôt, les dopants sont déposés sur la surface du substrat à partir d'une source extérieure. D'où la pénétration à une profondeur de quelques 1/10 de μm d'une concentration d'atomes dans le matériau.

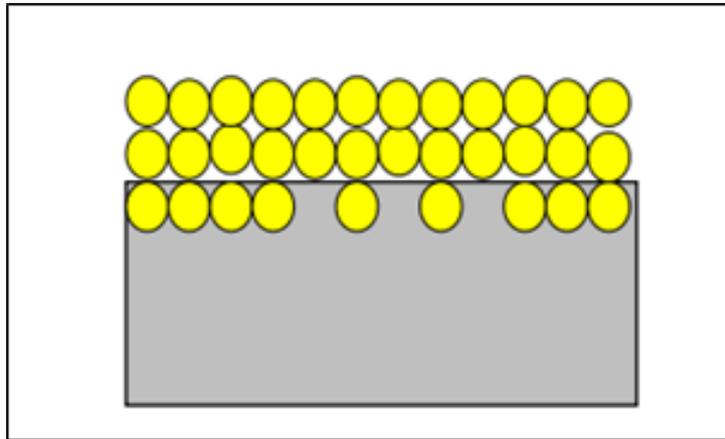


Fig. 2.5 : Dépôt des dopants à la surface du substrat, une petite couche diffuse sous l'effet de la température.

Lors de l'étape de diffusion, la source externe est supprimée et la température est élevée. C'est pour cela que, des dopants préalablement déposés en surface pénètrent par diffusion pour occuper leurs positions à l'intérieur du substrat. Et c'est ce qu'on appelle diffusion à partir d'une couche "confinée à la source" infiniment mince du fait que la quantité "finie" déposée sur la surface diffuse [33].

Equations de diffusion La tendance à la propagation est expliquée par la première loi de Fick où le flux d'atomes est proportionnel au gradient de concentration de ces atomes et s'exprime par :

$$J = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (2.1)$$

Où D est le coefficient de diffusion qui est fortement dépendant de la température, presque nul à température ambiante et est d'environ 1 micron carré par heure pour des températures autour de 1100°C .

La deuxième loi à considérer est l'équation de continuité qui est également utilisée pour les électrons porteurs et les trous dans les semi-conducteurs. Dans un élément de volume donné, d'épaisseur dx , si le débit entrant est supérieur au débit sortant, la concentration des espèces considérées augmente.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} \quad (2.2)$$

La combinaison des deux équations précédentes conduit à la seconde loi de Fick suivante [32] :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial \left(\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right)}{\partial x} = \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

2.1.4 Effet de la température

Le coefficient de diffusion suit une loi d'activation thermique de type Arrhenius de la forme

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.4)$$

Le facteur pré-exponentiel D_0 et l'énergie d'activation E dépendent de la nature de l'élément diffusant et de la nature du cristal dans lequel il diffuse et de son orientation cristallographique.

Le tableau ci-dessous donne des valeurs typiques de ces coefficients pour les éléments dopants les plus couramment utilisés dans le silicium.

Elément	Bore	Phosphore	Arsenic	Antimoine
D_0 (cm^2/s)	0,76	3,85	23	0.21
E (eV)	3.46	3.66	4.1	3.65

Tab. 2.1 : Valeurs typiques des coefficients pour les éléments dopants les plus couramment utilisés dans le silicium.

Une analyse rapide du tableau montre que les éléments de petite taille comme le bore et le phosphore diffusent plus facilement dans le cristal et ont des énergies d'activation plus faibles.

Les courbes en coordonnées semi-logarithmiques extraites de la littérature représentées sur la figure ci-dessous démontrent ce comportement.

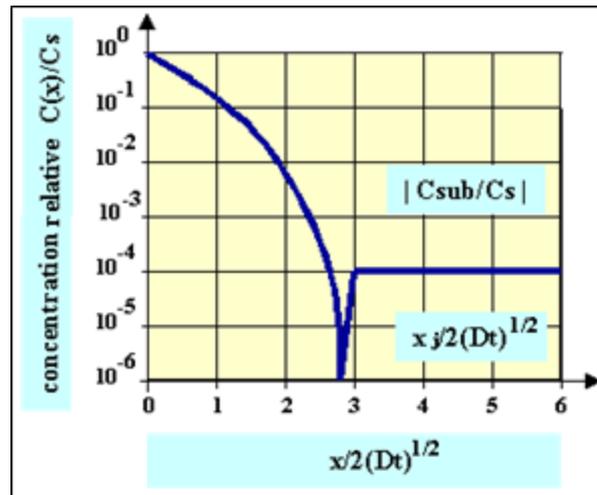


Fig. 2.6 : Diffusivité en fonction de $1/T$ des éléments dopants dans le silicium.

Sachant que dans les structures très fortement intégrées, on s'intéresse de plus à la diffusion latérale, donc on minimise la diffusion en profondeur en choisissant des ions lourds qui diffusent donc moins ce qui permet de réaliser des zones dopées différemment de très petite dimension [31].

2.1.5 La couche d'oxyde SiO_2 généré par oxydation thermique

L'oxydation thermique est une méthode de production d'une fine couche généralement du dioxyde de silicium à la surface de la plaquette. La technique force l'oxydant à se diffuser et à réagir avec la plaquette chaude. L'oxyde thermique incorpore du silicium consommé à partir du substrat et de l'oxygène fourni par l'environnement en poussant à la fois vers le bas dans la plaquette et vers le haut hors de celle-ci. Et ce sont les modèles Deal-Grove qui imposent les taux de croissance des oxydes. Ainsi pour chaque épaisseur unitaire de silicium consommée, 2,17 épaisseurs unitaires d'oxyde apparaîtront. Si une surface de silicium nu est oxydée, 46% de l'épaisseur d'oxyde se situera sous la surface d'origine et 54% au-dessus.

L'oxydation thermique du silicium est généralement effectuée à des températures comprises entre 800 et 1200 °C, formant ainsi une couche dite d'oxyde à haute température (HTO). La vapeur d'eau généralement à ultra haute pression ou l'oxygène moléculaire peuvent être utilisés comme oxydant, d'où le terme d'oxydation humide ou sèche. Et ce selon l'une des réactions suivantes :



L'atmosphère oxydante peut également contenir un pourcentage significatif d'acide chlor-

hydrique (HCl) tels que le chlore élimine les ions métalliques qui peuvent être présents dans les oxydes.

Remarque : avant de lancer l'oxydation il faut d'abord nettoyer les plaquettes afin d'avoir un substrat nu, selon le protocole suivant :

- Une immersion pendant 20s dans une solution HF dilué 5%
- Une immersion dans une solution de $H_2O_2+H_2SO_4$ (1 :1) pendant 15min
- Une immersion pendant 20s dans une solution HF dilué 5%.

La couche de dioxyde de silicium formé a le rôle d'un masque. Au cours de la diffusion, lorsqu'on veut diffuser un dopant sur une seule face de la plaquette de silicium on masque l'autre face par une couche d'oxyde SiO_2 , cette couche sera retiré ultérieurement en émergeant la plaquette dans une solution d'HF dilué 10% pendant quelque secondes [34].

2.2 La métallisation des cellules solaires à base de silicium

2.2.1 Introduction

Tous les appareils électroniques reposent sur des contacts métalliques afin d'assurer le flux d'électrons et générer de l'électricité. D'ailleurs, la fabrication de cellules solaires équivaut à métalliser une plaquette à l'aide de bandes métalliques incrustées en surface qui, une fois métallisées, constituent la cellule solaire [35]. Les contacts métalliques présentent un empilement multicouche déposant différent matériaux. En d'autres termes, ils sont généralement conçus comme une grille composée de plusieurs lignes pour transporter le courant photo-généré par la lumière avec le minimum de pertes [36,10]. Par contre ces derniers ne doivent couvrir qu'une petite fraction du wafer de silicium afin de minimiser les pertes dues à l'ombre de la lumière solaire incidente et de minimiser la recombinaison des porteurs de charge minoritaires à la surface du métal.

On admet donc que les contacts métalliques jouent un rôle clé dans l'obtention de cellules solaires en silicium cristallin à haut rendement et à faible coût. En raison de l'extraction des porteurs de charge avec une faible résistance de contact pour les deux polarités, électrons et trous et l'assurance d'un contact électrique soudé fiable avec des lignes destinés à interconnecter les cellules solaires du module.

Depuis des décennies, la plupart des cellules solaires industrielles utilisent des plaquettes de silicium et des contacts métalliques sérigraphies en Al à l'arrière et en Ag à l'avant. L'argent est utilisé comme composant métallique dans la pâte en raison de sa haute conductivité.

Dans l'ensemble, les approches de métallisation basées sur la sérigraphie de pâtes à film épais contenant de l'Ag ou de l'Al suivie d'un séchage et d'un frittage des contacts, sont avérées les plus efficaces pour faire passer les concepts de cellules des laboratoires à la production. Ainsi que le temps de formation de contact est actuellement <1 s par plaquette avec la tendance à des temps de traitement encore plus courts.

L'avantage de cette technologie est que l'Ag établit un bon contact électrique allié avec le silicium de type n et l'Al avec le silicium de type p, tandis que la sérigraphie permet un dépôt structuré avec une excellente conductivité de ligne. Par contre au cours des dernières décennies, de nombreux matériaux et technologies de dépôt ont été évalués pour la métallisation des cellules solaires en silicium cristallin. Et dans les années à venir, de nouveaux modèles de cellules solaires au silicium à haut rendement utilisant des hétérojonctions à base de silicium amorphe ou de polysilicium font leur apparition dans l'industrie photovoltaïque. Ces nouveaux modèles de cellules nécessitent de nouveaux concepts de métallisation, d'où la présence de nouveaux défis.

Et étant donné que l'argent, l'élément clé du coût de fabrication des cellules connaît une croissance rapide et consomme des parts importantes de la production annuelle mondiale. L'industrie photovoltaïque doit réduire sa consommation par cellule à moins de 5 mg/W d'ici 2028 afin d'assurer la durabilité des matériaux.

Et dans le but de remédier à ça, certaines stratégies visaient à remplacer l'argent en utilisant divers alliages. Cependant, les principaux inconvénients de ces alliages sont leurs coefficients de diffusion élevés dans le Si, même à température ambiante, ainsi que leurs influences néfastes sur les propriétés du Si, ce qui nécessite une couche barrière dans certains cas. Et malgré la possibilité d'utiliser la double impression, où une graine d'argent crée le contact, puis une deuxième étape d'impression utilisant l'alliage est utilisée pour la conductivité, une optimisation de la composition de la pâte d'argent comme commencement sera le moyen le plus efficace pour améliorer le contact Ag résultant [37].

D'ailleurs en optimisant la rhéologie des pâtes d'Ag et en développant des mailles de tamisage plus fines et des émulsions avancées, la largeur du doigt d'Ag a été réduite d'environ 150 μm à environ 30 μm actuellement, ce qui a minimisé la perte d'ombrage et la consommation de pâte. De plus, en ajustant la viscosité de la pâte d'aluminium et en appliquant des écrans à haute performance, l'impression d'une grille de doigts en aluminium a été introduite dans les cellules solaires industrielles, permettant l'absorption de la lumière sur les deux surfaces de la plaquette, ce qui a pu augmenter considérablement le rendement énergétique des centrales PV et réduire les coûts de fabrication d'un module solaire à moins de 0,25 USD/Wp en 2020.

Grâce à ces progrès réalisés dans le domaine des contacts métalliques sérigraphiés ont fortement contribué à augmenter le rendement de conversion des cellules solaires industrielles au silicium, qui est passé d'environ 15 % en 2000 à environ 23 % en 2020, et à accroître encore le rendement énergétique d'environ 10 % grâce à l'absorption bifaciale de la lumière [10].

Dans l'ensemble, ce chapitre vise à fournir un aperçu détaillé des différentes technologies de métallisation pour les cellules solaires en silicium.

Pour cela les principes de base des contacts métal-semi-conducteur et du transport des porteurs de charge liés aux propriétés des matériaux telles que la fonction de travail et la bande interdite seront résumés et la technologie de sérigraphie industrielle courante sera décrite ainsi que les propriétés des pâtes d'Ag et d'Al en plus de la conception des écrans [6].

2.2.2 Métallisation basée sur des contacts sérigraphiés

La métallisation a toujours été et reste un domaine de développement essentiel pour les cellules solaires en silicium cristallin (c-Si). Dans les sections suivantes, nous présentons la principale méthode de métallisation pour les cellules c-Si de type industriel, qui est basée sur l'utilisation de contacts sérigraphiés.

Il est important de noter qu'il existe différentes autres techniques basées sur l'utilisation de contacts évaporés, de techniques d'impression alternatives ou de contacts plaqués. Par contre le progrès continu des approches de métallisation basées sur les contacts sérigraphiés a conduit à l'abandon de certaines techniques. Et ce du fait que l'équipement de sérigraphie est robuste, facile à automatiser et parce que l'industrie dans son ensemble a continué à améliorer progressivement les performances des cellules sérigraphiées depuis les années 1970.

Les lignes de sérigraphie commerciales pour imprimer les contacts avant et arrière se composent généralement de plusieurs sérigraphes et de fours de séchage.

En fonction de la conception de la cellule et du type de pâtes utilisées, les contacts avant et arrière seront ensuite frittés simultanément dans un four pour que par exemple former des régions p⁺ locales par alliage d'Al. Pendant cette étape de cuisson, le contact électrique entre la pâte métallique imprimée et l'émetteur se forme. Et finalement, des équipements de test/tri sont utilisés pour caractériser les cellules finies, pour détecter les ruptures et pour les trier dans différents bacs.

Au cours du processus de métallisation par sérigraphie la plaquette de silicium est positionnée avec précision sous la section d'impression et à une distance spécifique de l'écran (distance d'arrachement). À l'étape suivante, une raclette est déplacée avec une pression et une vitesse définies (contrôlées par la tête d'impression), pressant ainsi localement l'écran contre la plaquette de silicium. L'écran se compose généralement d'une maille en acier inoxydable montée sur un cadre

en aluminium qui comporte des zones bloquées par une émulsion et des zones ouvertes pour le passage de la pâte. Et en raison de la tension élevée des mailles, l'écran se détache dans toutes les zones où la raclette n'appuie pas sur la tranche de silicium, ce qui améliore l'impression et empêche le wafer de silicium de coller à l'écran. Après l'impression, la raclette est relevée et ramenée à sa position initiale, tandis qu'une barre au sol remplit les ouvertures de l'écran de pâte en vue de l'impression. La plaquette imprimée est transportée par la suite vers la section de déchargement, puis dans un four de séchage afin que la plaquette imprimée puisse passer par les sections suivantes [10].

Quant aux pâtes de sérigraphie pour la métallisation de la face avant des cellules solaires, elles doivent répondre à plusieurs exigences. Les premières exigences sont liées au processus de sérigraphie où les pâtes doivent être bien imprimables, en prenant en considération le rapport hauteur/largeur élevé pour faciliter la conductivité latérale tout en minimisant les ombres. Et le deuxième groupe d'exigences concerne les propriétés du contact final. Ce dernier doit présenter une conductivité latérale élevée et une faible résistance de contact avec le substrat. En outre, une bonne adhérence mécanique et une stabilité à long terme des contacts doivent être garanties.

Pour répondre à ces exigences, les pâtes de sérigraphie pour la métallisation de la face avant de la cellule solaire standard avec des émetteurs au phosphore contiennent trois constituants principaux : des composants organiques (liant et solvant), jusqu'à 5 % de verre fritté et 90 % de poudre d'argent. Les composants organiques sont responsables des propriétés d'impression et empêchent le dessèchement de la pâte. Ils sont brûlés lors du processus de séchage et de cuisson après le dépôt de la pâte.

La fritte de verre remplit différents rôles :

- Elle affecte le mouillage du contact mécanique entre la pâte et le silicium.
- Le verre élimine la couche antireflet sur le wafer et établit un contact direct entre le silicium et l'argent contenu dans la pâte.
- Pour le contact avec les émetteurs phosphoreux, le verre est en outre nécessaire pour faciliter la croissance des cristaux d'argent.

La face arrière d'une cellule solaire conventionnelle de type p est généralement métallisée par sérigraphie avec une pâte d'aluminium. Ainsi au cours du processus de cuisson, l'aluminium et le silicium s'allient. L'aluminium n'étant pas soudable, des pastilles argent-aluminium sont généralement intégrées dans la conception de la face arrière des cellules solaires afin de faciliter leur intégration. Pour mettre en contact des émetteurs au bore avec des pâtes sérigraphiques à l'argent, on ajoute généralement environ 5 % d'aluminium à la pâte, car les pâtes sérigraphiques à l'argent habituellement utilisées sur les émetteurs au phosphore ne donnent pas de résistances de contact raisonnables.

Même si la sérigraphie est la méthode couramment utilisée dans l'industrie photovoltaïque au silicium pour la métallisation des cellules solaires, d'autres techniques gagnent en importance. En ce qui concerne la compréhension actuelle de la formation du contact pour différents types de pâtes, elle sera traitée à la fin de cette partie [37].

2.2.3 La pâte d'Argent

Introduction aux pâtes d'argent Comme les cellules solaires en silicium (Si) sont des substrats exigeants, les pâtes doivent répondre à des exigences telles que l'imprimabilité des lignes fines, une faible résistance de contact à l'émetteur en silicium et, plus important encore, une formation de contact contrôlée pour minimiser les dommages sur le semi-conducteur.

La composition basique de la pâte n'a pas changé depuis ces premiers temps dans les années 1980. Les principaux composants sont une poudre métallique conductrice, généralement de l'argent, accompagnée par une fritte de verre, à l'origine à base d'oxyde de plomb, les deux étant dispersés dans un mélange organique, souvent appelé véhicule. Les pâtes PV surpassent de loin les pâtes électroniques et ont contribué à améliorer l'efficacité des cellules solaires de plus de 1 %. Avec une meilleure compréhension de la formation des contacts, de la rhéologie de la pâte et des simulations d'impression, des gains d'efficacité allant jusqu'à 0,05 % d'une année sur l'autre peuvent être attendus. Aujourd'hui, la plupart des améliorations des pâtes résultent d'une approche collaborative de scientifiques des polymères, d'experts en argent, de développeurs de verre et de formateurs de pâtes expérimentés.

En raison de la bonne combinaison des particules d'argent avec la chimie du verre, la résistivité de contact, même à une concentration de dopage plutôt faible inférieure à $(10)^{20} (cm)^{-2}$, pourrait être réduite à $\rho_c < 1 mcm)^2$. Quant à l'imprimabilité, utilisée comme une expression pour résumer de nombreux aspects de la sérigraphie (largeur de ligne, homogénéité de ligne, vitesse d'impression et rendement d'impression), elle a progressé de manière impressionnante. D'ailleurs aujourd'hui, industriellement les fréquences d'impression courantes sont inférieures à 1 s par plaquette et la largeur de ligne est améliorée d'une largeur de doigts de 300 μm à moins de <30 μm sur une période de moins de 15 ans et cela est en progrès continu.

Il convient de souligner que les développements révolutionnaires des pâtes ont eu un impact immédiat sur les performances des cellules solaires :

Ferro a été le premier à remplacer les flocons d'argent par des particules d'argent sphériques cristallines hautement monodispersées : Ce qui a amélioré l'efficacité de 0,2 %.

Heraeus a introduit un agent thixotrope très efficace et a changé la forme des doigts de gaussien à presque rectangulaire : Ce qui a amélioré l'efficacité de 0,3%.

Giga Solar Materials a utilisé des huiles de silicone pour permettre l'impression de lignes fines à travers des ouvertures de moins de 40 μm : Ce qui a amélioré l'efficacité de 0,3 %.

DuPont a partiellement remplacé l'oxyde de plomb par de l'oxyde de tellure dans la fritte de verre, ce qui a entraîné une amélioration significative de la formation des contacts sur les émetteurs faiblement dopés : d'où un gain d'efficacité de 0,3 % [10].

Processus de fabrication et composition La pâte d'argent est généralement fabriquée par un processus discontinu. Initialement, les ingrédients organiques et inorganiques sont mélangés dans un grand récipient et ensuite homogénéisés sur un broyeur à trois cylindres. Pendant le processus de broyage, les plus gros agglomérats se briseront en leurs particules primaires et les solvants et tensioactifs environnants empêcheront la réagglomération pour former une dispersion stable. Après ajustements de viscosité, la pâte est généralement conditionnée en pots de 2 kg ou 4 kg.

Les pâtes frontales argentées ont généralement la composition suivante, séparées par des ingrédients organiques et inorganiques :

- 86 à 94 % de poudre d'argent (inorganique) : après frittage ou durcissement, le métal hautement conducteur transporte les porteurs de charge du semi-conducteur via les doigts et les busbars dans les interconnexions.
- 0 à 4 % de fritte de verre (inorganique) : responsable de la formation des contacts et de l'adhérence et peut favoriser ou supprimer le frittage des particules d'argent.
- 5 à 10 % de véhicule (organique) : tous les matériaux inorganiques sont mélangés de manière homogène et dispersés dans un milieu organique de solvants, de résines et de polymères. Le véhicule est critique pour le comportement d'impression. Pendant ce temps, les formulations de véhicules sont aussi IP (Intellectual property) sensibles que les formulations de verre.
- 0 à 1 % d'additifs (organiques ou inorganiques) : les additifs sont souvent utilisés pour optimiser les propriétés de frittage ou le comportement d'impression à certaines dispositions d'écran ou à des paramètres d'impression spécifiques.

Deux ingrédients font l'objet de controverses : le plomb dans le cadre de la fritte de verre et l'argent comme principal matériau conducteur. Alors qu'un verre sans plomb est techniquement faisable et n'est qu'une question de réglementation sanitaire et environnementale, par contre les pâtes sans argent resteront une vision, du moins pour les applications haute température à air chaud.

Bien que son coût soit élevé par rapport au cuivre, l'argent est de loin le matériau de contact le plus performant pour les cellules solaires au silicium. Les cellules solaires sont métallisées avec de l'argent depuis des décennies, principalement en raison de son excellente conductivité, de sa résistance à la corrosion et de sa compatibilité avec le silicium. Néanmoins, à l'avenir, nous verrons des pâtes de Cu pour des applications à basse température comme l'hétérojonction, la pérovskite, les couches minces et les cellules solaires organiques.

Jusqu'au là, nous continuerons à utiliser l'argent pour la plupart des cellules solaires pour les raisons suivantes :

- Il est rentable de précipiter et de produire de l'argent mono dispersé des particules de formes sphériques à partir des sels d'argent dissous.
- La fritte de verre, responsable de la formation des contacts, est optimisée pour dissoudre l'argent.
- L'argent a la conductivité la plus élevée parmi tous les métaux. Seul le cuivre a une valeur similaire de conductivité mais présente deux inconvénients principaux ; Le Cu diffuse dans la cellule solaire formant un centre de défaut plutôt actif au milieu de la bande interdite résultant en une forte dégradation des performances déjà aux températures de fonctionnement d'un module et le cuivre est facilement oxydé dans l'air à haute température.
- Les contacts en argent ont démontré des performances supérieures en termes d'efficacité et de dégradation [10].

Processus de métallisation et de cuisson La sérigraphie reste aujourd'hui la seule technologie détenant une part de marché significative pour métalliser les cellules solaires. Au cours de la dernière décennie, plusieurs technologies d'impression alternatives n'ont pas réussi à entrer sur le marché, notamment l'impression à jet d'encre, le transfert laser, l'ouverture et le pliage au laser. Quels que soient les concepts de métallisation, ils reposent tous sur des encres et des pâtes similaires, et la vraie magie se produit pendant le processus de cuisson lorsque trois fonctionnalités conçues dans une pâte forment une passerelle pour les électrons photogénérés.

Un contact à faible résistance ohmique entre le semi-conducteur et le métal est formé pour extraire les électrons de l'émetteur d'une cellule solaire vers l'argent massif de la structure de contact. La résistivité extrêmement faible de l'argent et la capacité des particules d'Ag individuelles à se fritter ensemble sont essentielles pour un transport latéral à faible perte.

Enfin, les contacts doivent rester stables mécaniquement et électriquement pendant toute la durée de vie du module. Toutes les cellules solaires en silicium métallisées avec une pâte à haute température sont exposées à des températures d'environ 800 °C. D'ailleurs un profil de cuisson

typique d'une cellule solaire au silicium traitée dans un four à cuisson rapide est illustré à la figure ci-dessous :

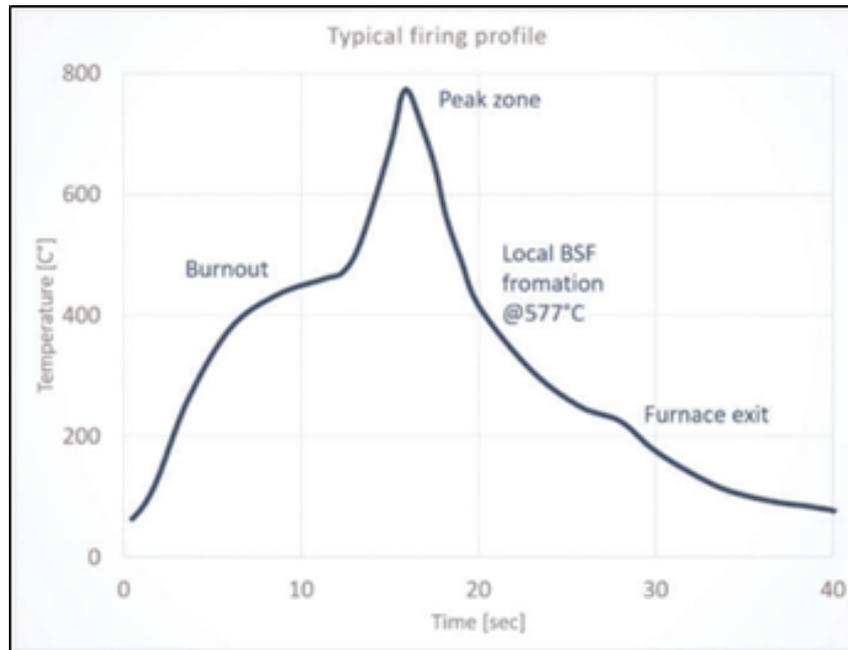


Fig. 2.7 : profil de température typique pour des cellules solaires sérigraphées pendant l'étape de cuisson.

Selon Cheek et al «La cuisson des contacts avant en argent est l'étape de traitement la plus critique dans la fabrication de la cellule». Ainsi que, durant le processus de cuisson, beaucoup de physico-chimie qui se déroule pendant une courte période à des niveaux de températures assez élevés sur un substrat semi-conducteur sensible.

Le contact frontal est formé par cuisson à travers la couche de passivation ou d'antireflet. Les contacts arrière, ainsi qu'un champ de surface arrière en aluminium local (BSF), qui est une région dopée p+, sont formés pour réduire la recombinaison de surface. De plus, pour augmenter la durée de vie des porteurs et supprimer certains effets de recombinaison à long terme l'hydrogène de la couche de passivation de la face avant sera libéré [38,39].

Ces processus se produisent tous en quelques secondes. Ça commence par une phase "d'épuisement", où tous les ingrédients de la pâte organique qui ne sont pas volatils sont thermiquement décomposés à des températures allant jusqu'à 500 °C. Au-dessus de la température de 250 °C, les particules d'argent commenceront à se coller, ce qui continuera avec l'augmentation de la température jusqu'au pic d'environ 800 °C lorsque toutes les particules d'argent sont frittées dans une matrice densifiée

Selon la chimie du verre, les particules de verre commencent à se ramollir entre 300 °C et 450 °C, et dès qu'une température de 400–600 °C est atteinte, la viscosité du verre sera suffisamment faible pour que les forces capillaires tirent le verre liquide vers l'interface silicium-argent et avec l'augmentation des températures, le verre mouille la surface de silicium, en couvrant chaque

partie de la structure de contact.

A la zone du pic de température, où la plaquette est chauffée en quelques secondes de 500 °C à 800 °C et est ensuite rapidement refroidi à la température ambiante, la magie de la formation réelle du contact se produit.

Les modèles actuels sur la formation de contacts La formation des contacts est le domaine le plus passionnant dans la recherche. Traditionnellement, le développement de pâtes était réservé aux sociétés de films épais, de plus les formules de verre, de véhicules et de pâtes étaient des secrets bien gardés.

Heureusement, plusieurs scientifiques, parfois en coopération avec un fabricant de cellules solaires ou un fabricant de pâtes, ont commencé à révéler les secrets et les mécanismes supposés de la formation des contacts.

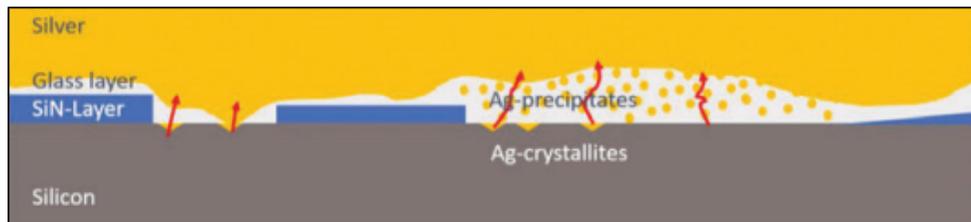


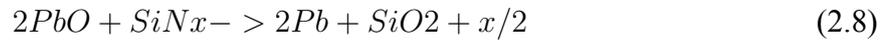
Fig. 2.8 : schéma d'une section de contact.

Et dans ce contexte-là, des études microscopiques de l'interface entre le contact d'argent et la surface de silicium ont été réalisées par plusieurs groupes, révélant par la suite que l'argent est séparé de la surface du silicium par une couche plutôt inhomogène de verre en fusion. Ainsi les empreintes d'argent pur qui ont été cultivées dans la surface du silicium et recouvertes par le verre, ont la taille d'un micron, plutôt géométriques, appelées cristallites d'Ag. Quant à la couche de verre elle-même est infusé par un nombre élevé de précipités métalliques nano-sceptiques.

La discussion en cours cherche à savoir si les cristallites d'Ag ou les nano-précipités sont nécessaire pour un contact ohmique faible. Et est-ce que les électrons s'écoulent de l'émetteur via les cristaux d'argent vers l'argent en masse, ou traversent-ils la couche de verre ? Une meilleure compréhension de la physique ou de la chimie des contacts est nécessaire pour répondre à ces questions.

Ainsi, afin de comprendre les mécanismes de réaction, Gunnar Schubert et Horteis et al ont étudié la formation de contact en se focalisant sur les réactions entre les composants (argent, verre et silicium) d'une seule pâte à différentes combinaisons. Schubert a proposé l'un des premiers modèles de contact, décrit comme suit [40] : Lors du chauffage au-dessus de la température de ramollissement, la fritte de verre commence à mouiller et réagir avec la surface de la plaquette de silicium. Une réaction redox entre l'oxyde de plomb dans la fritte de verre et de la

couche de nitrure de silicium (SiN) ou bien la surface de Si se produit, formant ainsi une phase liquide de Pb. La surface de silicium doit être de préférence "gravée" avec des défauts tels que des dislocations, inclusions de dopant et formation de fosses pyramidales primaires.



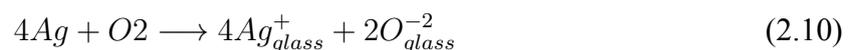
La silice formée lors des réactions 2.7 et 2.8 est absorbée par la couche de verre qui l'entoure. Quant au plomb, il est partiellement oxydé lorsque la réaction se poursuit et il se combine avec les particules d'argent pour former une phase Pb-Ag. Lors du refroidissement, la séparation de la phase liquide Pb-Ag provoque la précipitation d'Ag au niveau des fosses pyramidales inversées. Le reste de la phase sera recristallisé sous forme de nano-précipités métalliques et le plomb sera oxydé et incorporé dans la couche du verre.

La théorie, cependant, n'est pas sans défauts et il y a quelques faits qui ne pourraient pas être expliqué ou ignoré. Par exemple, la croissance parfaite, presque épitaxiale, des pyramides d'Ag ce qui n'est pas attendues pour un refroidissement rapide et une recristallisation de l'alliage.

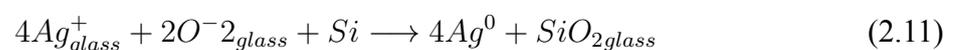
De plus, on ne trouve pas de Pb dans les cristallites d'Ag mais de l'argent pur. En outre, les cristallites d'Ag sont recouvertes d'un verre et non d'un alliage Ag-Pb et le plomb métallique n'a été trouvé que dans la couche de verre lorsque les contacts ont été chauffés dans des conditions inertes.

Par conséquent, une autre théorie a été proposée, où Kyoung-Kook Hong et al, ont proposé un nouveau modèle, expliquant l'existence et la croissance des cristallites d'Ag à partir des ions Ag dissous sans avoir besoin d'une phase métallique liquide [41].

Avec l'augmentation de la température, la fritte de verre se fluidifie, mouille la surface de Si et dissout certains des atomes d'Ag. Certains atomes d'Ag dissous dans le verre s'oxydent en Ag⁺ du fait de la présence d'oxygène dans l'atmosphère ambiante :



Les ions d'argent et d'oxygène du verre fluidisé diffusent vers l'interface verre/Si et réagissent avec le wafer du Si :



Tant que la température est suffisamment élevée et la viscosité du verre est faible, les ions Ag^+ diffuse constamment vers la surface du Si, oxyde le Si en SiO_2 et dépose de l'Ag métallique sur la surface de l'émetteur selon la réaction 2.11. En même temps, la couche de verre est enrichie en silice ce qui augmente sa viscosité et limite la solubilité de l'Ag. Pendant le refroidissement, la solubilité de l'Ag dans le bain diminue et des nano précipités se forment dans la couche de verre. On affirme donc que la viscosité du verre et sa capacité à dissoudre l'Ag sont la clé pour une bonne formation du contact.

Pour les deux théories, la forme géométrique des pyramides d'Ag s'explique par la structure en treillis et la gravure préférée. Sur le Si-(1, 1,1), les cristallites sont assez peu profondes et en forme de lentille, alors que sur Si-(1, 0,0), les cristallites sont en forme de pyramide. Cela s'explique par le fait que le Si-(1, 1,1) s'oxyde trois fois plus vite que le Si-1, 0,0.

Pendant un certain temps, le monde académique de la formation des contacts a été divisé en deux parties avec des papiers et arguments à l'appui des deux côtés. D'ailleurs, en 2016, Fields et al ont réussi à plaire aux deux parties en postulant le dernier modèle de contact, où l'utilisation de la diffraction avancée des rayons X en combinaison avec le recuit thermique rapide a pu décoder le processus de formation des contacts [43].

À des températures comprises entre 500 °C et 650 °C, le PbO dans la fritte réagit avec la couche de SiN_x et la pénètre selon le modèle de Schubert. De plus, le Pb formé au cours de cette réaction se combine avec l'Ag et assiste le frittage de l'argent. Cependant, la phase Pb-Ag n'est pas impliquée dans la formation de cristallites ou de précipités d'Ag. Ce dernier se forment au-dessus de 650 °C lorsque l'Ag se dissout dans la fritte et se diffuse vers la surface de l'émetteur et se dépose sous forme de cristallites d'Ag, selon le modèle de Hong.

Les chemins de courants possible sur les contacts métalliques Le mécanisme de transport de courant, ou plutôt, la voie sur laquelle les électrons/trous quittent l'émetteur et entrent dans le doigt de contact d est un autre sujet controversé. D'ailleurs, la barrière de contact entre un métal et un semi-conducteur est décrite par la Théorie de Schottky.

Seulement 0,01 % de la zone de contact doit être recouverte de cristallites. Et environ 1% de la surface de contact d'un contact réel est recouverte de cristallites d'Ag ce qui conduit à l'hypothèse qu'il y a une grande marge pour améliorer la qualité de contact, principalement en réduisant le nombre de cristallites et en augmentant la conductivité de la couche de verre. C'est pour que le chemin de courant doit être compris.

Pour le transport du courant entre l'émetteur et le contact frontal, plusieurs connexions sont possibles via des cristallites d'Ag uniques ; une seule cristallite peut soit être en contact direct avec l'argent massif ou être recouverte d'une couche de verre suffisamment mince pour permettre aux porteurs de charge de passer à travers. Il est également possible que le courant circule

entre l'émetteur et l'argent massif sur les zones de contact où le revêtement anti-reflet (ARC) est ouvert et l'argent massif est en contact direct ou indirect avec l'émetteur, et là encore, un contact direct ou à effet tunnel peut être imaginé.

Toutes les voies de contact peuvent être combinées avec un effet tunnel percolé entre les précipités d'argent répartis dans toute la couche de verre.

Même si la plupart des chemins de courant sont liés à des cristallites d'Ag cultivées dans l'émetteur et la théorie d'une formation de contact de haute qualité est due à la croissance épitaxiale, des cristallites d'Ag sont généralement acceptées et il est également connu que l'endommagement de la surface de Si par une cristallite d'Ag augmente la recombinaison et doit être évitée. Idéalement l'ouverture de la couche SiN passivante est équilibrée entre un contact faible ohmique et des dommages superficiels minimaux. De plus, la croissance des cristallites d'Ag devrait être limitée et idéalement complètement évité.

Cette formation de contact "lisse" aurait l'avantage que la jonction p-n n'est pas endommagée par la pénétration d'impuretés métalliques. Dans ce cas, la proposition de chemin du courant est définie par la percolation tunnel via des précipités d'argent entre la surface de silicium et l'argent massif.

Un contact aussi "lisse", favorisé de temps en temps, serait théoriquement idéal et pourrait augmenter les valeurs de composé d'oxyde volatil (COV) et de FF, si le verre utilisé pour ouvrir la couche de passivation présentait également des propriétés de passivation.

Malheureusement, son existence n'a pas encore été prouvée empiriquement. Presque toutes les images MEB de l'interface de contact des cellules solaires actuelles montrent les cristallites d'Ag typiques dans un contact intime avec la surface de silicium [10].

2.2.4 La pâte d'Aluminium

Ce sous-chapitre est réservé à l'étude de la pâte d'aluminium (Al) comme le principal matériau de métallisation dans la technologie des cellules solaires au silicium conventionnelles.

La composition de la pâte d'aluminium Tout a commencé en 1930, lorsque General Electric a breveté ce qu'elle a appelé un vernis conducteur constitué d'un mélange d'environ 50 % de vernis à l'huile, d'environ 40 % de lithopone et d'environ 10 % de suie ou de poussière métallique [43].

Une décennie plus tard, d'autres développements ont été réalisés pour former des pâtes de métallisation contenant des poudres métalliques, un véhicule organique et un flux inorganique, appelé plus tard fritte de verre, qui est une composition utile pour former des couches métalliques sur du quartz, du matériel céramique, du verre et d'autres matériaux qui sont des joints de soudure

très adhérents [44].

Le véhicule organique était et est toujours d'une grande importance car il détermine les propriétés d'impression de la pâte, sa durée de vie et la performance électrique globale de la pâte cuite [45].

Pour ce qui est des frites de verre, elles sont d'une grande importance car elles fondent sans être volatilisées à la température maximale pendant la cuisson et se resolidifient pendant le refroidissement, ce qui permet une excellente adhésion. En outre, les frites de verre augmentent la fiabilité et les performances électriques des contacts et améliorent la force d'adhésion entre la couche frittée d'Al et le substrat de Si en tant que liant inorganique. Pour ce qui concerne les propriétés d'aspect extérieur, la fritte de verre améliore la rugosité de la surface et supprime les bosses à la surface des contacts finaux afin d'éliminer toute rupture de cellule lors de la fabrication du module solaire.

Traditionnellement, la conception de la pâte d'aluminium pour les cellules solaires est plus facile car il suffit de considérer quelques propriétés viscoélastiques pour imprimer un film de pâte d'aluminium en forme de couverture.

La pâte d'aluminium habituelle utilisée pour former l'électrode arrière d'une cellule solaire comprend généralement de la poudre d'aluminium, de la fritte de verre et un véhicule organique. Les métaux lourds comme l'argent peuvent être dans la gamme de 90%-95% tandis que l'aluminium doit être inférieur à 85% en raison de son volume élevé qui nécessite plus de véhicule organique pour permettre une meilleure impression.

Pour les pâtes d'aluminium [46,47] :

- le véhicule organique est ajouté dans une quantité d'environ 15%-40% en poids afin d'améliorer l'applicabilité ou l'imprimabilité de la composition de la pâte lorsque la composition est appliquée par sérigraphie. Ce dernier est préparé en dissolvant une ou plusieurs des résines connues dans un ou plusieurs solvants.
- De la poudre d'aluminium d'un diamètre de 1-20 μm est ajoutée en une quantité d'environ 60%-85% en masse.
- e la fritte de verre est ajoutée dans une quantité d'environ 1 % à 5 % en masse.

Le rôle du véhicule organique de la pâte d'Al est de maintenir le corps de la pâte, qui est une substance viscoélastique principalement composée de particules d'Al, pour la sérigraphie, et de conférer une adhérence entre le substrat et le film de revêtement d'Al après le séchage.

En outre, la matière organique peut contenir divers additifs et agents ayant certaines fonctions telles qu'un antioxydant, un inhibiteur de corrosion, un agent antimousse, un épaississant,

un agent de couplage, un agent conférant des propriétés électrostatiques, un inhibiteur de polymérisation, un agent thixotrope, un agent anti-sédimentation, qui sont importants pour stabiliser la pâte et augmenter sa durée de conservation, par exemple, le composé ester de polyéthylène glycol.

Pour le choix du solvant, on utilise principalement un solvant à haut point d'ébullition pour éviter le séchage de la pâte pendant le processus de sérigraphie.

Enfin, pour améliorer la mouillabilité entre le OH⁻ sur la surface des particules d'aluminium et la résine, des additifs tels que des acides gras peuvent être inclus dans la pâte pour contrôler la concentration de solides et empêcher la sédimentation de la pâte à l'intérieur des pots [46,47].

Par contre, les nouvelles conceptions de cellules telles que les PERC bifaciaux et les PERT à jonction arrière avec des doigts en aluminium nécessiteront une pâte d'aluminium avec des propriétés de viscosité et de thixotropie plus élevées que la pâte d'aluminium conventionnelle pour l'impression sur toute la surface afin de réaliser des doigts à haut rapport d'aspect imprimés à l'aide de 100-200 µm.

Dans la pâte d'aluminium, on utilise des systèmes de frites de verre au plomb ou au bismuth.

La pâte d'aluminium nécessite une fritte de verre qui ne brûle pas à travers les piles de passivation faites d'oxyde d'aluminium et recouvertes d'une couche de SiN_x et qui, en même temps, assure non seulement une grande liaison entre les particules d'aluminium dans la matrice de la pâte mais aussi une grande adhésion de l'électrode brûlée au SiN_x [10].

Formation de silicium p+ par le procédé d'alliage de l'aluminium Le processus de métallisation des cellules solaires commence par l'impression d'un film épais de pâtes métalliques sur les deux surfaces, suivie d'une étape de durcissement ou de frittage à haute température.

Selon la conception de la cellule, les étapes d'impression de la grille d'Ag avant peuvent varier d'une seule étape d'impression jusqu'à trois étapes [10].

Quant à l'impression du contact avec l'aluminium sur la face arrière des cellules solaires conventionnelles BSF, PERC et PERT à pleine surface comprendra au moins deux étapes d'impression, la première consistant à sérigraphier une pâte d'argent peu solide pour les plages de soudure arrière, suivie d'une étape de sérigraphie de la pâte d'aluminium.

La formation du contact proprement dite aura lieu pendant une étape de frittage à température plus élevée, supérieure à 660 °C et inférieure à 900 °C, pendant quelques secondes [10].

Lorsque la température de la pâte d'aluminium en contact avec le silicium dépasse 660 °C, les particules d'aluminium fondent à l'intérieur des coquilles d'oxyde d'aluminium à haute tension et commencent à mouiller et à dissoudre les atomes de silicium à la surface via les fissures des coquilles d'oxyde. Une partie du Si dissous va diffuser vers les particules d'Al via les fissures

de la coquille, remplaçant et éjectant l'Al à l'extérieur des coquilles. L'Al éjecté formera de l'Al liquide sous la matrice de particules de pâte d'Al, au centre. Les particules d'aluminium fondues dans la matrice de pâte et le liquide d'aluminium à la surface du silicium sont saturées en silicium, formant une phase liquide d'aluminium fondu et de silicium, selon le diagramme de phase, au point P, comme le montre la figure suivante, en haut à droite [18] :

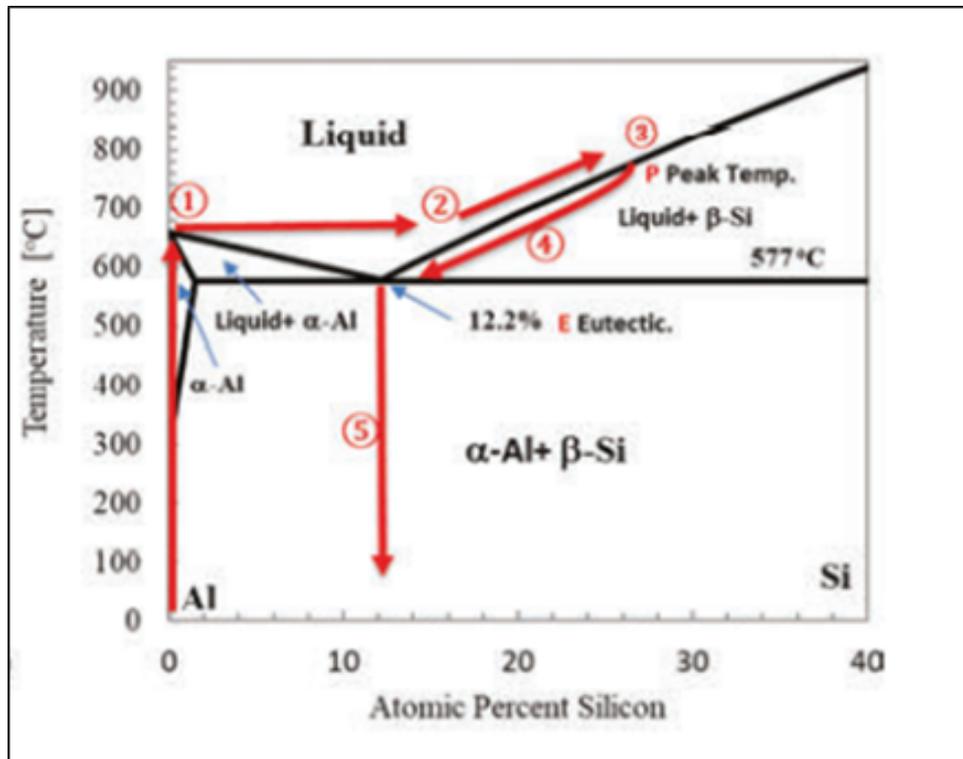


Fig. 2.9 : diagramme d'équilibre Al-Si [48].

Au fur et à mesure que la température de cuisson diminue, le silicium est rejeté de la phase liquide Al-Si riche en Si selon la ligne de liquidus du diagramme de phase et déposé du côté du Si non dissous avec des concentrations en Al suivant la solubilité solide de l'Al dans le Si, formant une couche cristalline p+ Si dopée à l'Al [49,50].

Lorsque la température atteint le point eutectique E, la solution Al-Si restante se solidifie avec de fortes concentrations en Al sur la surface supérieure de la tranche de Si, formant un excellent contact silicium [51].

Ajout d'aluminium à une pâte sérigraphique à l'argent Différentes études ont montré que l'ajout d'aluminium à une pâte sérigraphique à l'argent entraîne une réduction de la résistance des contacts sérigraphiés aux émetteurs au bore. Cependant, la raison de cette réduction de la résistance de contact n'est pas suffisamment comprise.

Ainsi, dans une première expérience, les contacts sérigraphiés d'une pâte d'argent contenant de l'aluminium sont comparés aux contacts d'une pâte sans aluminium qui, à part l'aluminium, a la même composition de pâte. Comme prévu l'ajout d'aluminium à la pâte conduit à une amélioration de la résistance spécifique de contact de la pâte. Dans ce cas, pour les contacts de la pâte sans aluminium, aucune résistance de contact fiable ne peut être déterminée. Par conséquent, la fritte de verre est plus agressive que celles généralement utilisées dans les pâtes sérigraphiques sans aluminium.

L'analyse de la section transversale permet de se faire une première idée de la formation du contact : Au cours du processus de cuisson, les particules d'aluminium se mélangent aux composants de la pâte environnante. Des régions inhomogènes composées d'une phase argent-aluminium et du verre contenant de l'aluminium se forment. Lorsque ces régions entrent en contact avec la surface du silicium, le silicium est localement dissous dans la phase argent-aluminium et des points de contact argent-aluminium se développent dans la surface du silicium. Pendant le refroidissement, une partie du silicium dissous précipite dans la phase argent-aluminium du contact massif et les points de contact argent-aluminium se solidifient.

En résumé, la raison de l'amélioration de la résistance de contact aux émetteurs de bore par l'ajout d'aluminium à une pâte d'argent peut être expliquée en se focalisant sur ce qu'aura lieu à l'interface contact-silicium. Ainsi, pour les pâtes sans aluminium, seuls de très petits cristaux d'argent peuvent être trouvés occasionnellement à la surface du silicium. En revanche, sous les contacts contenant de l'aluminium, on trouve de grandes pointes métalliques qui pénètrent profondément dans le silicium. Ces points de contact ont une connexion directe avec le métal massif, ce qui améliore encore la résistance de contact par rapport à une connexion indirecte par l'intermédiaire d'une fine couche de verre [37].

2.2.5 Mise en contact d'émetteurs de bore avec des pâtes Ag et Ag-Al

Une alternative prometteuse aux types de cellules solaires prédominants dans l'industrie Al-BSF et PERC, qui utilisent des plaquettes de type p, sont des cellules solaires sur une plaquette dopée de type n avec un émetteur bore dopée p+. Bien que certaines étapes de traitement puissent être technologiquement plus exigeantes, une efficacité de conversion plus élevée peut récompenser l'effort [52].

L'utilisation de plaquettes de type n dans les cellules solaires est attrayante car elles présentent généralement une durée de vie plus élevée et une longueur de diffusion des porteurs

minoritaires plus longue. La cellule solaire de type p, d'autre part, est sujet à une dégradation induite par la lumière par la formation de complexes bore-oxygène. Il est possible de désactiver ces défauts ou de les éviter complètement en utilisant du gallium comme espèce dopante, mais les deux nécessitent des efforts supplémentaires. Au début des années 2000, les cellules solaires de type p Al-BSF sérigraphiées avec une métallisation frontale SiN_x cuite à partir de pâte d'Ag sont devenues le principal processus de production industrielle de cellules solaires. Mais le mauvais contact des émetteurs de bore de la pâte d'Ag a posé un problème. Ainsi, afin d'assurer une augmentation des rendements de conversion, plusieurs groupes ont travaillé sur des cellules solaires Si de type n sérigraphiées avec émetteur de bore.

Kopecek et al ont utilisé une pâte Ag-Al conçue pour les pastilles de soudure sur la face arrière des cellules Al-BSF pour le contact de l'émetteur de bore et a considérablement réduit la résistance de contact par rapport à la pâte Ag standard. La résistance de contact diminue avec l'augmentation de la teneur en Al, ce qu'ils corrèlent à une densité accrue d'îlots de contact sur l'émetteur trouvé dans les micrographies MEB. Cependant, les meilleures efficacités de conversion ont été obtenues pour les cellules avec une teneur en Al relativement faible, car pour une teneur en Al plus élevée, les cellules ont été sévèrement shuntées [53].

Modèle de formation de contacts Une meilleure compréhension du processus de formation des contacts a été obtenue grâce à des études MEB détaillé menées sur l'interface entre pâte et émetteur.

Rigel et al ont créé une série d'échantillons avec une température de cuisson croissante, et ont analysé les changements de l'interface en vue de dessus et images en coupe et ont formulé un premier modèle pour la formation de contacts (voir figure). Un certain nombre d'enquêtes similaires ont suivi, ce qui a amélioré la compréhension. Il a été montré que la création d'Al/Ag facilite le transport d'Al vers l'interface, où la réaction avec le silicium conduit à la formation de points de contact Al/Ag/Si. De plus il a été montré que pour les émetteurs recouverts d'une couche diélectrique, la forme de la surface est maintenue par les points de contact, et que les points de contacts résultants contiennent principalement Ag et seulement une petite fraction d'Al.

Un modèle amélioré expliquant ces phénomènes a été publié par Fritz et al. Selon ce modèle, l'évolution de la formation des contacts pendant le processus de cuisson peut être décrit comme suit.

À des températures supérieures à 500 °C : la pâte se densifie et le verre s'accumule autour des particules d'aluminium. Les coquilles d'oxyde recouvrant les particules d'Al commencent à se dissoudre et l'aluminium pénètre dans le verre. Le verre à la surface du silicium commence à graver la couche diélectrique [8,10].

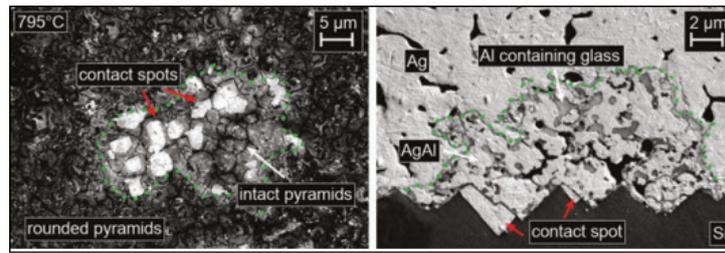


Fig. 2.10 : Micrographie au microscope électronique à balayage (MEB) de points de contact en vue de dessus et en coupe transversale, réimprimées de la thèse de doctorat de Susanne Fritz [38].

À des températures comprises entre 660 °C et la température maximale de cuisson : Les particules d'aluminium fondent et leurs coquilles d'oxyde sont fissurées. Dans les régions contenant de l'aluminium, une microstructure inhomogène se développe, constituée du verre et la phase argent-aluminium. Là où le verre contenant de l'aluminium entre en contact avec la surface des plaquettes, la gravure de la couche diélectrique est de manière intéressante moins prononcée, tandis que dans d'autres parties, elle est complètement gravée par le verre. La couche diélectrique préservée agit comme moule et maintient la structure de surface. Où la phase argent-aluminium entre en contact direct avec la plaquette à travers des trous dans la couche diélectrique, le silicium est dissous dans la phase liquide argent-aluminium, et l'argent-aluminium remplit le moule, défini par la couche diélectrique, qui est en outre saper. En raison de la dissolution plus lente des plans $\langle 111 \rangle$, sur les plans orientés $\langle 100 \rangle$ des plaquettes de silicium, des empreintes en forme de pyramides inversées se développent à la surface du silicium. Sur les surfaces texturées, des domaines parallèles à la surface de la pyramide se transforment en surface. Dans d'autres parties, où la pâte d'Ag sans aluminium entre en contact avec le silicium la surface est corrodée par le verre.

Pendant le refroidissement : Lorsque la limite de solubilité du silicium dans la phase argent-aluminium-silicium est dépassée, des précipités de silicium se forment. Lors de la solidification de la phase argent-aluminium-silicium, des cristaux d'argent à faible teneur en aluminium et du silicium sont formés.

En conclusion, le mécanisme de formation de contact des pâtes Ag-Al est assez différent de celui des pâtes Ag pures. Dans les pâtes d'Ag pur, l'argent et le silicium sont dissous par la fritte de verre, ce qui rend une certaine couverture de verre des points de contact presque inévitable. Dans les pâtes Ag-Al, l'argent et le silicium sont dissous dans l'Al liquide. Selon le diagramme de phase, les alliages Ag-Al contenant jusqu'à 95 % d'Ag restent liquides à un pic typique de température de cuisson. La grande solubilité du silicium dans l'aluminium est la raison pour laquelle les points de contact des pâtes Ag-Al sont beaucoup plus grands. Lors de la solidification, une connexion métallique directe demeure entre les points de contact et le métal en masse.

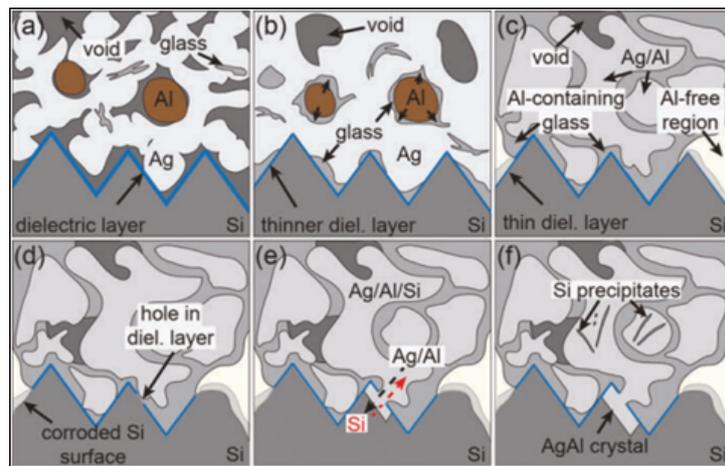


Fig. 2.11 : Illustration schématique du modèle phénoménologique formation de contacts montrant des coupes transversales de contacts Ag / Al sérigraphiés à différentes étapes de la formation des contacts. Réimprimé de la thèse de doctorat de Susanne Fritz [37].

(a) Contact après séchage. (b) Le contact se densifie. Le verre s'accumule autour d'Al et commence à graver la couche d'oxyde autour des particules d'Al et de la couche diélectrique. Al diffuse à travers la coquille d'oxyde dans le verre environnant. (c) Les particules d'Al fondent. Où la couche d'oxyde est ouverte, l'Al dissout Ag, formant une phase Ag/Al. (d) Sous les régions contenant de l'Al, le verre grave des ouvertures dans la couche diélectrique. (e) Là où la phase Ag/Al entre en contact avec la surface Si, Si est dissous dans la phase Ag-Al. Les empreintes pyramidales sont gravées dans Si et la phase Ag/Al/Si se forme. Le transport de matière se produit à travers des ouvertures dans la couche diélectrique. (f) Pendant le refroidissement, Si précipite dans la phase Ag/Al/Si et la masse fondue se solidifie dans une structure en cristal d'Ag. Les points de contact montrent la forme des pyramides Si inversés.

Résistance de contacts La résistance de contact des pâtes Ag-Al à l'émetteur de bore a été découverte expérimentalement à diminuer avec la concentration maximale de dopage et avec la profondeur du profil d'émetteur bore. Le nombre de points de contact n'augmente que modérément et ne peut pas expliquer cette diminution. Lohmüller et al et Fritz ont calculé la résistance de contact analytiquement selon la théorie de Schottky du transport de courant sur les interfaces métal-semi-conducteur, suivant une méthodologie proposée par Schubert et d'autres pour les contacts en pâte Ag.

Les contacts sont supposés être des pyramides inversées développées dans une surface de silicium (100), en contact direct avec la masse de pâte d'Ag et la surface de silicium. La surface de pyramide est divisée en tranches, en contact avec l'émetteur à différentes profondeurs.

Pour chaque tranche la résistance de contact vers le silicium est calculée selon la théorie de Schottky du transport de courant sur les interfaces métal-semi-conducteur, compte tenu des mécanismes d'émission thermionique, d'émission de champ thermionique et d'émission de champ

en fonction de la concentration locale de dopage de l'émetteur. La résistance de contact totale de la pyramide est donnée comme une connexion parallèle des surfaces de contact de toutes tranches. Et la résistance de contact macroscopique peut être calculée en divisant la résistance de contact d'une seule pyramide par la fraction de surface observée des contacts. Cependant, plusieurs paramètres dans les équations ne sont pas connus avec précision, par ex. la masse tunnel efficace et la barrière Schottky [37].

Les résistances de contact mesurées par Fritz et al. Sont inférieures d'environ deux ordres de grandeur aux valeurs de ρ_c mesurées pour deux pâtes différentes, ce qui suggère que seule une petite fraction des cristallites est en contact avec la masse et le silicium. Pour les émetteurs dont la concentration maximale de dopage augmente jusqu'à $8,6 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$, la résistance de contact calculée diminue nettement plus que la résistance de contact mesurée. On suppose que des trajets de courant supplémentaires pourraient exister, réduisant la résistance de contact totale pour les émetteurs faiblement dopés [54].

2.2.6 La sérigraphie

La sérigraphie est la technique la plus répandue à l'heure actuelle pour la fabrication industrielle des cellules solaires au silicium. Cette technique consiste à transférer une quantité de pâtes à caractéristiques déterminées vers un substrat à travers un écran portant le motif choisi. Elle présente de nombreux avantages :

- Un nombre d'opération réduit
- La simplicité du matériel utilisé
- Le dépôt est à l'air libre
- La possibilité d'automatisation
- Transposable à l'industrie
- Vitesse de dépôt très élevé (environ une plaquette par seconde)
- L'épaisseur de pâte déposée peut atteindre jusqu'à 30 μm [55].

Réalisation de l'écran de base Pour réaliser un écran de sérigraphie une toile tissée de fils d'acier inoxydable est tendue sur un cadre (en général de l'aluminium) puis fixée par adhésion avec une colle à une tension garantie par le fabricant. Les fils d'acier inox se sont imposés vis-à-vis des maillages synthétiques car ils sont beaucoup plus résistants à l'abrasion des particules métalliques et de la fritte de verre contenues dans les pâtes, tout en ayant une bonne élasticité.



Fig. 2.12 : cadre auto-tendeur [56].

Après que la colle ait séché, on procède alors à la découpe de la toile sur les bords extérieurs du cadre. On applique dessus une émulsion photosensible qui bouche toutes les mailles de l'écran, celle-ci est isolée à travers un masque sur lequel est reporté le motif désiré.

Après l'étape d'insolation, l'émulsion est développée sous un fort jet d'eau, on obtient alors un écran ou l'émulsion est polymérisée avec un motif centré au milieu de la toile.

Impression de la pâte L'étape d'impression est l'étape la plus importante du cycle de sérigraphie, elle présente en effet une multitude de variables qui doivent être contrôlées pour obtenir des couches de qualité reproductible.

La presse de sérigraphie est une machine semi-automatique. Une fois l'écran réalisé, il est monté sur la presse. Les plaquettes de silicium sont chargées manuellement sur le support et maintenues par aspiration du vide. L'équipement comporte un panneau de contrôle permettant de faire varier la distance substrat-écran et les vitesses de raclettes au cours de l'impression. Il permet également de visualiser la pression de la raclette au cours du dépôt [55].

Le séchage Après impression de la pâte, intervient un processus à basse température; c'est le séchage des plaquettes sérigraphiées.

Le séchage des plaquettes sérigraphiées est effectué dans un four convoyeur, par le biais de 10 lampes qui émettent dans le proche infrarouge, à une longueur d'onde de 1.2 μ m. ces radiations pénètrent profondément, dans la pâte de façon à ce que le solvant de chaque couche soit éliminé, la pâte imprimé est ainsi séché par traitement thermique à basse température (100-300 °C). Le séchage permet aux solvants et diluants organiques de la pâte de s'évaporer [55].



Fig. 2.13 : four de séchage [57].

La cuisson C'est dans un four à tapis, il est constitué de quatre zones avec régulation automatique de la température. L'ambiance du four peut être de l'air ou de l'azote sec. L'ensemble des paramètres nécessaires à la définition du profil souhaité constitue les données d'un logiciel de programmation qui assure le déroulement automatique du processus à l'aide d'un contrôleur digital [55].

Chapitre 3

Méthodes de caractérisation

3.1 Caractérisation microstructurale

3.1.1 MEB

La microscopie électronique à balayage est une technique qui produit une image de la surface d'un échantillon en la balayant avec un faisceau d'électrons. Les interactions électron-matière produisent alors plusieurs types d'émission, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires peuvent imager la surface de l'échantillon avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés produisent des images avec un contraste chimique sur le plan. Les photons X permettent une analyse chimique par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

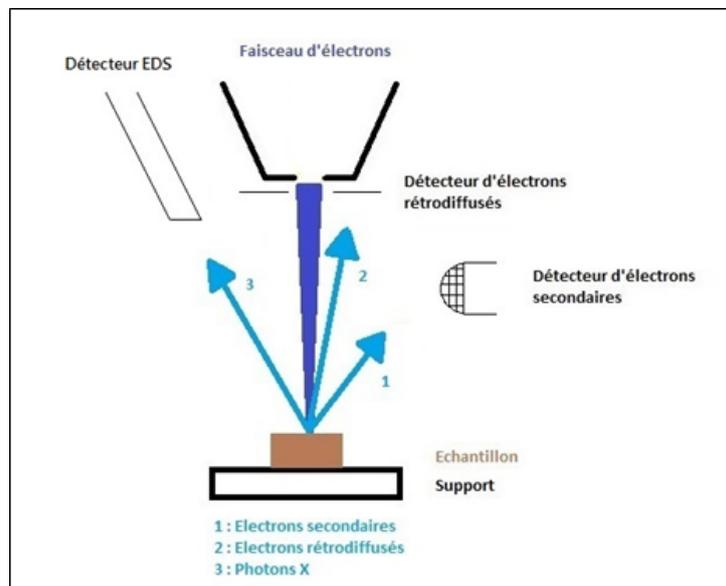


Fig. 3.1 : Illustration des interactions électron-matière

L'EDX «Energy Dispersive Analysis» ou bien «Energy Dispersive X-ray Spectroscopy» permet l'analyse quantitative ou qualitative d'éléments chimiques dans des échantillons solides et des volumes micrométriques (sphères allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres), selon le nombre de photons X émis dans un temps donné de bombardement par le faisceau d'électrons [65].

3.1.2 XPS

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS ou ESCA) est une technique d'analyse de surface dans laquelle les électrons émis par des atomes de matériaux irradiés par des photons X "mous" entre 1 et 2 keV sont mesurés. Le principe est donc d'émettre des photons d'énergie et analyser en fonction de l'intensité énergétique cinétique les électrons XPS et Auger émis par l'échantillon qu'on doit l'introduire sous ultra vide. La profondeur d'analyse est comprise entre 2 et 10 nanomètres.

On utilise cette dernière dans le domaine de la corrosion, de la catalyse hétérogène du photovoltaïque, des nanomatériaux, de la microélectronique, des polymères, des batteries, des interfaces, des oxydes, surface bactéricides, la plupart des matériaux massifs ou en couches minces, métaux, semi-conducteurs, oxydes, isolant, matériaux biologiques et polymères. XPS peut également être utilisé pour analyser les bandes de valence.

Cette technique permet de sonder les niveaux d'énergie occupés par la matière, ainsi que de déterminer les quantités relatives entre différents éléments présents dans un échantillon. L'avantage de cette technique est qu'elle permet la quantification relative de différents groupes chimiques sur des surfaces ainsi que des matériaux ordonnés ou amorphes. [66]

3.1.3 DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient en morceaux, en poudre ou déposés. Cette technique est principalement utilisée pour les matériaux inorganiques. Et ce selon le principe suivant :

- Les faisceaux de rayons X produits par les tubes sont envoyés vers l'échantillon où ils sont déviés par les atomes.
- Ces faisceaux déviés interfèrent les uns avec les autres, ce qui conduit à la production d'un signal intense dans des zones spécifiques de l'espace.
- C'est ce signal qui est capté par le détecteur et tracé sous la forme d'une courbe (diagramme de diffraction) qui montre les pics à des angles de diffraction très spécifiques.
- La position de ces pics est la véritable signature de la répartition des atomes à l'intérieur du cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins).
- La relation empirique entre les angles auxquels les pics sont observés et les distances entre les plans atomiques est la loi de Bragg.

La diffraction des rayons X permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais des arrangements d'atomes différents. Quant au mélange, les propriétés de chaque phase cristalline présente peuvent être déterminées, à condition que les caractéristiques de chacune de ces phases soient connues à l'avance. Ainsi, le processus d'identification se fait en deux étapes, la première consiste à comparer les pics obtenus avec les pics d'une base de données contenant des centaines de milliers d'enregistrements. Compte tenu de la composition chimique, cette étape est suivie d'une étape de vérification. Finalement la validation sera effectuée par l'utilisateur qui doit avoir une bonne connaissance de l'échantillon, afin de lever les ambiguïtés et les confusions. [67]

3.1.4 DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique utilisée pour étudier le comportement thermique des matériaux. Elle permet de déterminer des transitions de phase comme : la température de transition vitreuse (T_g en anglais pour Glass transition), la température de fusion et de cristallisation et l'enthalpie de réaction.

L'appareil contient 2 creusets, de la référence et de l'échantillon à analyser. Qui sont placés dans un four chauffé à la température choisie, typiquement $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ces derniers sont reliés à un thermocouple qui lit la température et la transmet à un ordinateur. Une fois chauffé, la température du creuset contenant l'échantillon et la température du creuset de référence seront différentes. L'ordinateur convertit ces 2 températures en flux de chaleur. Et donc ce que nous mesurons en DSC est la chaleur supplémentaire fournie au creuset de référence pour obtenir la même chaleur que le creuset contenant l'échantillon. L'analyse est réalisée sous atmosphère inerte pour éviter que l'échantillon ne réagisse avec l'oxygène de l'air [68].

3.1.5 SIMS

L'analyse des ions par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est basée sur le bombardement ionique. On peut parler de méthode microanalytique si l'une des dimensions du volume instantanément analysé est bien inférieure au micromètre (les autres dimensions sont généralement de quelques micromètres). Elle repose sur l'irradiation de la cible à analyser par des ions lourds ou des amas polyatomiques chargés (clusters), éventuellement des particules neutres. Avec une énergie du faisceau incident (faisceau principal) de quelques centaines d'électrons volts à 50 keV. Ainsi, l'interaction du faisceau incident avec le matériau provoque la pulvérisation de la cible sous forme de particules chargées ou non chargées (ions ou particules secondaires). Ce sont ces particules ionisées lors de la pulvérisation (ou parfois par post-ionisation des neutres pulvérisés) qui seront filtrées dans leur ensemble pour accéder à la composition de l'échantillon-cible [69].

Deuxième partie

Partie expérimentale

Chapitre 4

Matériaux et procédures expérimentales

4.1 Description des matériaux utilisés

Les cellules sont généralement fabriquées à partir de wafers bruts de silicium monocristallin (CZ-Si) basées sur une structure standard, selon l'empilement suivant : argent/couche antireflet/silicium n/silicium p/aluminium. Du fait que le sciage qui aura lieu après avoir obtenu des lingots de silicium entraîne la formation de dommages à la surface des wafers, ce qui diminue la qualité de la surface et peuvent causer une fracture lors de la réalisation de la cellule, il est donc nécessaire de bien préparer la surface [1].

Quant à nous, nous avons limité le processus de fabrication à un wafer de CZ-Si (mono cristallin) dopé de base plus un dépôt d'une couche antireflet, ainsi qu'une métallisation et finalement un recuit thermique rapide (RTP). Du fait que le reste des étapes n'influent pas sur l'étude structurale qui est l'objet de ce mémoire.

Les plaquettes Si-CZ sont de forme ronde avec un diamètre de 10cm ainsi qu'une épaisseur initiale de l'ordre de 350 μ m.

En ce qui concerne, les pâtes de sérigraphies commerciales, nous avons choisis une pâte d'argent et une d'aluminium tels que leur composition exacte est gardée secrète. Par la suite nous allons préparer différents mélanges qui grâce à une caractérisation DRX nous aurons les rapports Ag/Al exactes.

4.2 Processus de préparation de la plaquette

Les plaquettes de silicium monocristallin constituent le corps de la cellule solaire, il est donc primordial qu'elles remplissent certains critères de qualité bien avant le dépôt de contact. C'est pour cela que la sélection et la préparation des substrats sont cruciales pour le développement de cellules solaires de haute qualité. Ainsi leur nettoyage est donc une étape très importante, car les moindres impuretés peuvent entraîner une contamination et un décollement des couches déposées et la présence de contaminants (métaux lourds, poussières, les résines et les huiles etc.) à la surface du substrat peut empêcher les réactions chimiques ou la diffusion atomique et peut conduire à la formation de pores dans le film déposé, ainsi qu'une mauvaise adhérence sur le substrat [4].

En résumé, avant donc de passer à la métallisation des cellules à base de silicium monocristallin polioptique utilisées au cours de cette étude. 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 selon la procédure suivante :

- On commence par couper le substrat à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.

- On passe par la suite à un brossage ainsi qu'un rinçage à l'eau.
- A ce stade on procède à une immersion dans un bain à 10% de l'HF.
- Finalement, on rince à l'eau déionisée et on sèche les plaquettes.

Une fois le nettoyage a été réalisé, la manipulation des échantillons se fait par des pincettes en téflon propre pour éviter une nouvelle contamination.

L'attaque chimique suit généralement trois étapes : un dégraissage, un amincissement et un décapage de la couche d'oxyde du silicium SiO₂ formée.

4.2.1 Le dégraissage des substances organique

Quand des traces de substances organiques comme les graisses, les résidus de cire et les particules de poussières sont suspectées en surface, un dégraissage est nécessaire en utilisant un bain de trichloréthylène (TCE) à une température de 80°C pendant 10 min suivi d'une immersion dans l'acétone pendant 2 min et dans l'alcool isopropylique pour 1 min à température ambiante. L'échantillon est par la suite rincé à l'eau déionisée (EDI) de très haute résistivité (18 MΩ) et séché sous flux d'azote sec.

4.2.2 Amincissement

Le but de cette opération consiste à éliminer les défauts en surface qui se trouvent sous forme de rayures à l'échelle millimétrique, et sous forme de dislocations et micro-fissures à l'échelle micrométrique. Ces défauts peuvent se propager davantage et entraîner une déformation plastique ou une fracture du matériau lorsque la pièce est sollicitée par des contraintes mécaniques. De ce fait, cette attaque chimique va permettre, entre autres, l'obtention d'une pièce plus résistante et durable [4].

Ce léger amincissement est réalisé dans un bain NaOH / H₂O à une température de 80 °C pendant une durée de 10 à 12 minutes pour enlever 15 μm à 20 μm environs de chaque face. Cette étape est suivie par une neutralisation dans un bain constitué d'un volume de HCl et d'un volume de H₂O qui permet de neutraliser les ions Na⁺ issus de la première étape et qui sont néfastes à cause de leur activité de recombinaison en surface. On procède par la suite à un rinçage abondant à l'eau déionisée, puis un séchage sous flux d'azote.

4.2.3 Le décapage de l'oxyde natif

Le décapage consiste à utiliser une solution d'acide fluorhydrique (HF) concentré à 10% pendant 1 minute puis rincé à l'eau déionisée et séché sous flux d'azote sec. Afin d'éliminer l'oxyde natif sur les surfaces des substrats. Cette étape est menée juste avant la métallisation.

4.2.4 Dépôt de la couche antireflet et de passivation

Le dépôt d'un revêtement antireflet transparent sur les faces avant et arrière des cellules solaires est devenu une étape indispensable de la production industrielle solaire dans le but de réduire d'avantage les pertes optiques. Il constitue un moyen efficace et peu coûteux pour assurer une faible réflectivité et une bonne passivation des cellules photovoltaïques en silicium. Ainsi, en choisissant correctement son épaisseur et son indice de réfraction, il est possible de créer une onde réfléchie à l'interface couche antireflet/silicium qui sera en opposition de phase avec celle qui est réfléchie à l'interface air/couche antireflet. Et donc les interférences destructives obtenues annulent la réflexion du rayon lumineux incident [1].

Pour cela le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x:\text{H}$) est déposé par PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) qui est un procédé utilisé pour déposer des couches minces à partir d'un état gazeux.

On peut noter également que la couche de nitrure de silicium SiN joue le rôle de barrière de diffusion contre les impuretés, réduisant le risque d'introduction, pendant les étapes ultérieures, d'impuretés métalliques qui peuvent court-circuiter la jonction. De plus, les contacts métalliques lors de leur recuit pénètrent moins profondément dans l'émetteur.

4.3 Préparation de la pâte

Après le dépôt de la couche antireflet par PECVD, les contacts en face avant et en face arrière seront déposés grâce au procédé de sérigraphie. En face avant avec une pâte à l'argent au travers d'une grille, pour que par la suite une pâte en aluminium sera déposée sur la quasi-totalité de la face arrière.

Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur l'influence de la composition de la pâte Ag-Al ainsi que l'influence des températures de cuisson sur la formation des contacts métalliques.

Le choix de cet alliage s'est basé sur les découvertes de Fritz et al ainsi que le travail de Kopecek et al présenté dans la section 2.2.5 où ils se sont intéressés aux pâtes Ag-Al pour la métallisation des cellules solaires en silicium, du fait que la résistance de contact diminue avec l'augmentation de la teneur en Al. De plus, les meilleures efficacités de conversion ont été obtenues pour les cellules avec une teneur en Al relativement faible, car pour une teneur en Al plus élevée, les cellules ont été sévèrement shuntées (de faible impédance, et qui permet de laisser passer le courant d'un point à l'autre).

Les pâtes Ag-Al sont généralement vendues dans des pots avec des compositions inconnues, d'ailleurs la recette ou la composition des pâtes est propriété de l'entreprise fournissant le

produit.

Dans notre cas nous avons improvisé et fonctionné selon les ressources du centre. Nous avons donc procédé en ajoutant des petites quantités de pâte d'aluminium à une pâte d'argent de telle manière à avoir quatre combinaisons de concentration d'Al différentes. Les pâtes d'Argent et Aluminium initiales viennent dans des pots de la marque "MONOCRYSTAL". La pâte d'argent est de référence "MY-655" et de poids de 2000g. La pâte d'aluminium est de référence "PASE-1207" et de poids de 2000g. Nous avons donc pris une certaine quantité d'Ag qu'on note x et qu'on va mesurer son poids ensuite on rajoute une quantité y d'Al on aura donc la nouvelle masse qui représente 100% et on va tirer le pourcentage de l'Al et de l'Ag.

Quant aux compositions, elles sont données dans le tableau suivant :

Échantillon	Composition
1	Argent
2	Aluminium
3	Ag-1,34%Al
4	Ag-4,1%Al
5	Ag-7,8%Al
6	Ag-9,81%Al

Tab. 4.1 : Compositions de pâtes utilisées durant cette étude..

En ce qui concerne le rapport exact Ag/Al, il sera identifié grâce à la caractérisation par DRX.

4.4 Processus de sérigraphie

Comme nous l'avons vu précédemment, la métallisation a toujours été et reste un domaine de développement essentiel pour les cellules solaires en silicium cristallin (c-Si). De plus, la sérigraphie est la technique la plus répandue à l'heure actuelle pour la fabrication industrielle des cellules solaires au silicium.

Et en ce qui concerne notre travail, nous nous sommes focalisées sur des dépôts par sérigraphie. Où nous avons commencées par une réalisation d'un écran répondant à notre besoin. Par la suite, on a procédé à un positionnement de la plaquette de CZ-Si avec précision sous la section d'impression et à une distance spécifique de l'écran. À l'étape suivante, une raclette est déplacée avec une pression et une vitesse définies (contrôlées par la tête d'impression), pressant ainsi localement l'écran contre la plaquette de silicium qui après l'impression, elle sera relevée et ramenée à sa position initiale. La plaquette imprimée est transportée par la suite vers la section de déchargement, puis dans un four de séchage afin d'éliminer les solvants contenus dans les pâtes. On souligne que lorsqu'on passe d'une composition à une autre nous laverons l'écran avec de l'acétone.

L'écran se compose généralement d'une maille en acier inoxydable montée sur un cadre en aluminium qui comporte des zones bloquées par une émulsion et des zones ouvertes pour le passage de la pâte. La réalisation de l'écran suit le protocole suivant :

- On commence par imprimé le motif sur un film d'acétate transparent, qui sera ensuite placé soigneusement sur le tamis à maille enduit d'émulsion.
- Ce dernier sera placé sous une lumière très vive, afin d'impliquer le durcissement et créer l'empreinte de conception.
- Une fois que l'écran est dans une position où il ne reste que de l'émulsion durcie, il sera soigneusement séché.

Dans notre cas, étant donné qu'on voulait juste visualiser l'effet de la composition ainsi que la température, nous avons donc étalé les pâtes sur la surface entière. Comme montre la figure suivante :

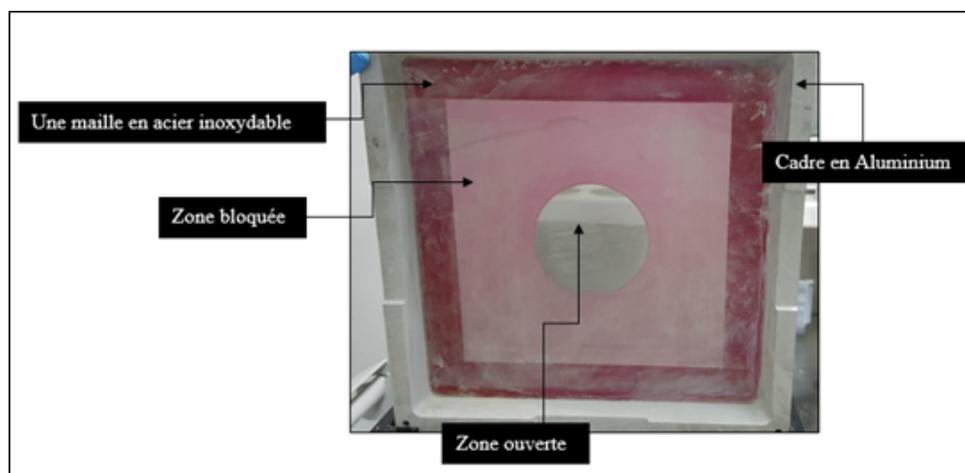


Fig. 4.1 : Ecran de base.

Une fois l'écran est prêt, une épaisse couche de pâte est appliquée sur le haut de l'écran et une raclette (une lame en caoutchouc attachée à une longue poignée en métal) est utilisée pour faire glisser l'encre sur toute la longueur de l'écran, couvrant le pochoir complet. Comme illustré dans la figure suivante :

Par la suite la pâte sera pressée à travers les zones ouvertes du pochoir et se transfère sur la plaquette en dessous, laissant un motif.

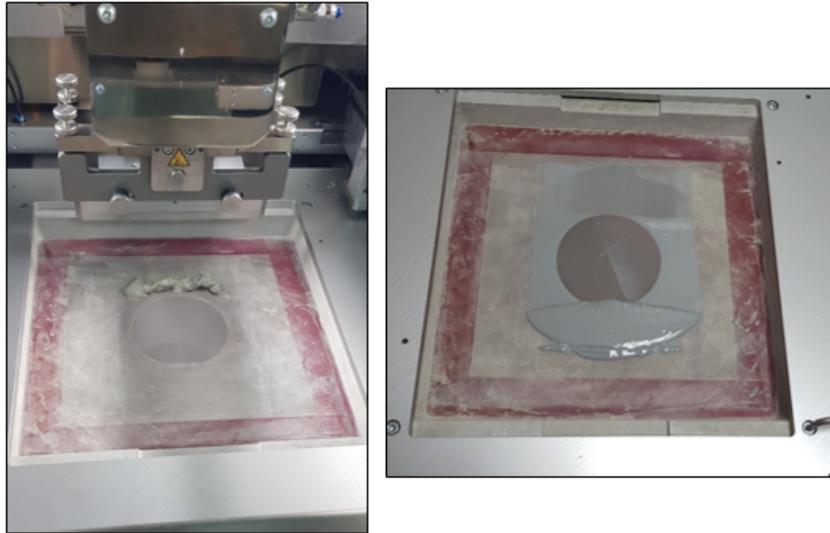


Fig. 4.2 : Illustration de l'étape de préparation pour l'impression.

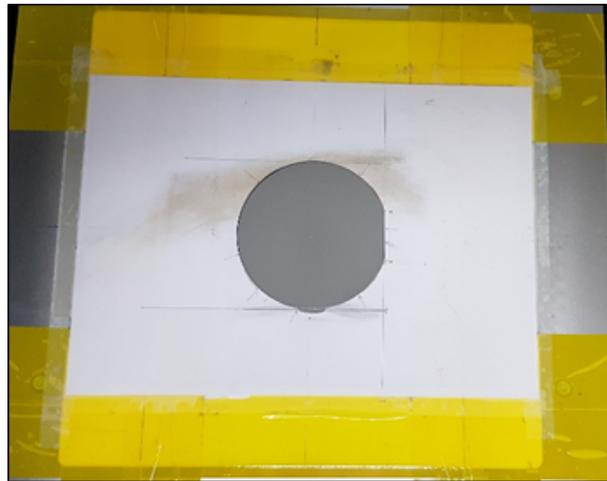


Fig. 4.3 : Illustration du wafer après le dépôt de la pâte.

Cela peut être répété autant de fois que nécessaire en utilisant le même gabarit, si plusieurs produits doivent être créés. Par contre dans notre cas, en raison d'avoir différentes compositions de pâtes, après chaque commande terminée, le pochoir n'est plus nécessaire, l'écran sera donc lavé avec un fluide spécial qui se trouve être de l'acétone pour éliminer l'émulsion durcie, laissant la maille prête à être réutilisée pour produire de nouveaux pochoirs [73].

A ce moment-là, dès la mise à l'air de la couche, un séchage commence mais à une vitesse très faible. Bien souvent, on accélère ce phénomène en plaçant les dépôts dans une étuve à 250°C pendant 5 min. Cette étape permet d'évaporer une grande partie du solvant. Durant ce processus de sérigraphie nous avons fait appel à deux machines :

- **Machine de sérigraphie :**



Fig. 4.4 : Machine de sérigraphie utilisée dans cette étude : EKRA Screen printing technologies [74].

- **Four de séchage :**

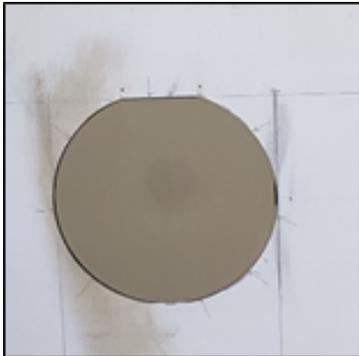
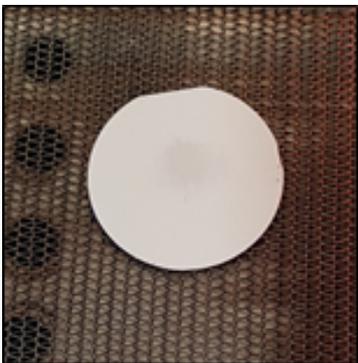
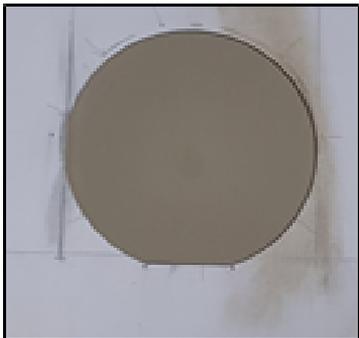
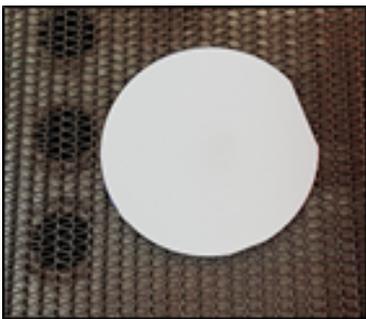


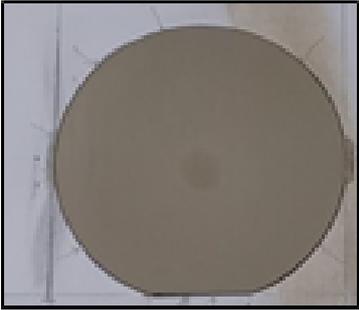
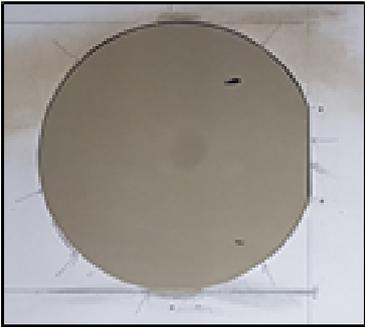
Fig. 4.5 : illustration du four utilisé pour le séchage.

En ce qui concerne le principe de fonctionnement ; le séchage dans ce four tunnel est obtenu par l'action de jets d'air chaud sur les surfaces imprimées. De plus l'air est réchauffé par passage sur des résistances blindées. Tandis que la circulation est assurée par une turbine de grande puissance, montée dans chaque élément [75].

A ce stade-là nos échantillons sont prêts, et sont regroupés dans le tableau suivant.

Tab. 4.3 : Tableau regroupant tous les échantillons préparés au cours de cette étude.

L'échantillon avant séchage	L'échantillon après séchage	La composition
		Ag pur
		Al pur
		Ag-1.34%Al
		Ag-4.1%Al

		Ag-7.81%Al
		Ag-9.1%Al

La cuisson donne aux couches leurs caractéristiques finales, en particulier une certaine continuité physique et une résistance mécanique. C'est pour cela qu'on procède maintenant à un frittage par RTP.

4.5 Le recuit par RTP :

Le recuit RTP présente plusieurs avantages, principalement les faibles coûts de production, associés à un budget thermique global minimal, à une faible consommation d'énergie et à un débit élevé, rendant cette technique populaire non seulement pour les cellules solaires, mais également pour une application dans d'autres domaines tels que la technologie des circuits intégrés. Le mécanisme de formation des contacts lors de la cuisson des contacts sérigraphiés reste un sujet de débat. Le but c'est d'atteindre des conditions de cuisson optimales pour minimiser la résistance de contact.

Selon certaines recherches, la cuisson des pâtes Ag-Al a été effectuée selon le profil de cuisson standard avec une température de pointe dans la plage de 800 à 820 ° C. Il a été observé que l'embauche de la température de cuisson entraîne une diminution de la résistance de contact.

Cette partie d'étude concerne le recuit des cellules déjà métalliser, par RTP (Rapid Thermal Processing), afin d'étudier l'influence de profil de température sur la formation des contacts métalliques, En gardant presque le même profil de recuit pour la totalité des échantillons et en jouant sur les pics de température ainsi que la rampe de chauffage 550°C-pic [37].

4.5.1 Présentation du four RTP

La figure suivante est une représentation schématique du four RTP AllWin21 Accu Thermo AW610 utilisé dans cette expérience. Le système est construit autour d'une chambre en quartz représentant la chambre de recuit avec une entrée à son arrière pouvant recevoir quatre gaz de processus dont deux entrées d'azote, une entrée d'oxygène et une entrée pour l'argon. Cette chambre en quartz refroidie par de l'azote est entourée de 21 lampes halogène au tungstène d'une puissance de 1KW chacune disposées en haut (10 lampes) et en bas (11 lampes). L'ensemble du système y compris la partie électrique est refroidie par de l'eau en circuit ouvert [76]. Présentation du four RTP AllWin21 Accu Thermo AW610.

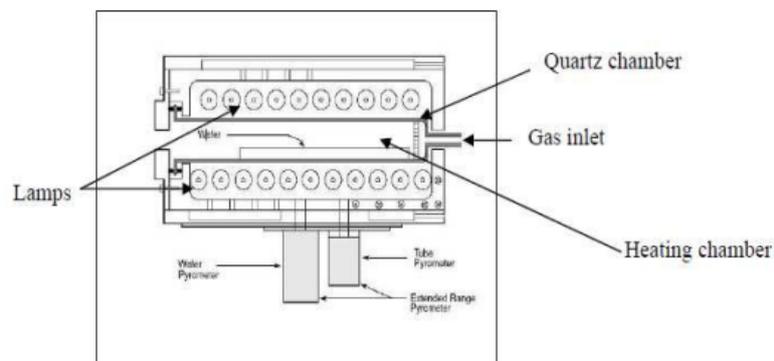


Fig. 4.6 : Présentation du four RTP AllWin21 Accu Thermo AW610.

La température à l'intérieur de la chambre et par conséquent du wafer est mesurée par un thermocouple de type K et les cycles de température sont programmés grâce au logiciel d'exploitation.

Le logiciel de contrôle RTAPRO permet un contrôle et un diagnostic complets du système AccuThermo RTP. De plus, il permet la création de recettes pour le contrôle automatisé de la température et, éventuellement, du débit de gaz de procédé.



Fig. 4.7 : Le four RTP du CRTSE.

4.5.2 Les profils de température

Dans ce travail, nous avons adopté les profils de température montrée dans la figure 5.34, sous une atmosphère d'azote et d'oxygène, et cela après avoir fait une purge à l'azote à température ambiante.

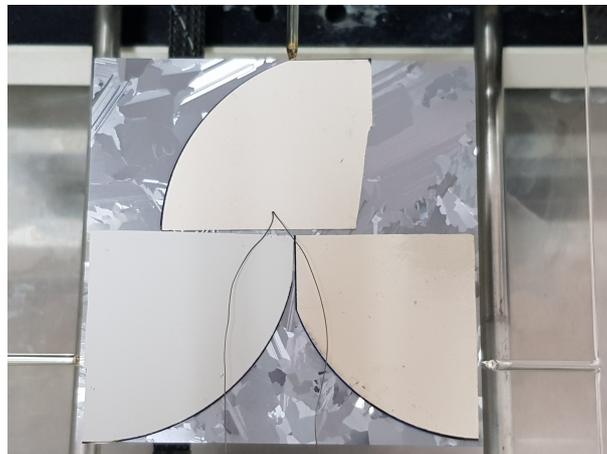
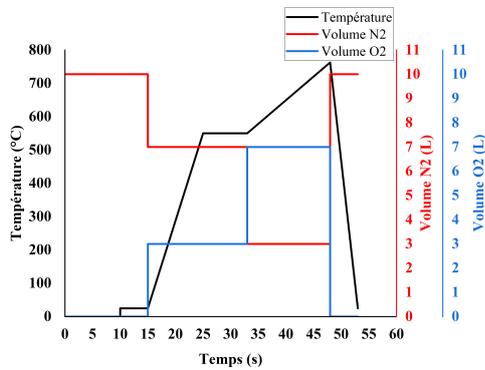
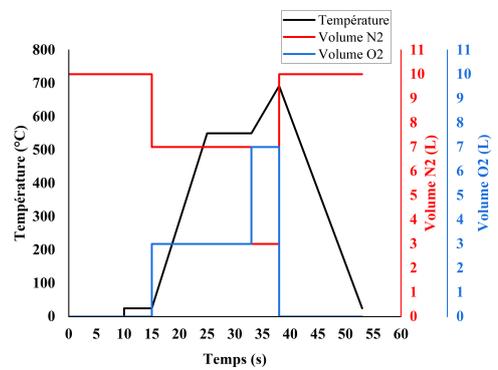


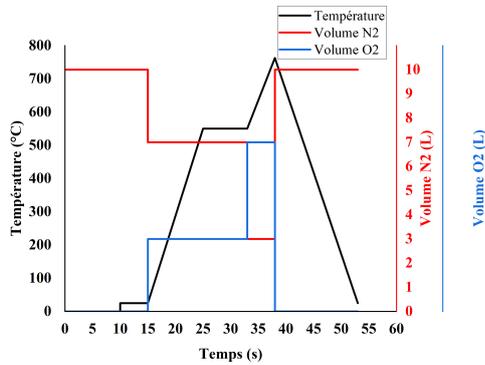
Fig. 4.8 : la disposition des échantillons sur le porte échantillon de four RTP.



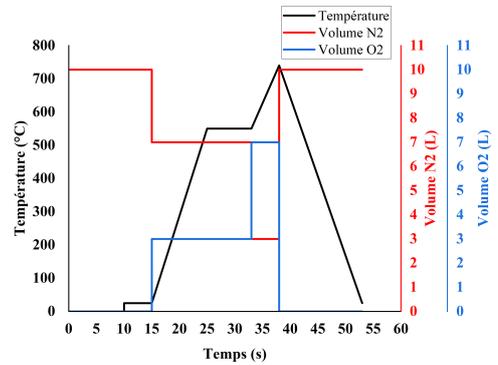
(a) Profil de température avec un temps de chauffage 550°C-pic de 15 secondes et un pic de 763°C.



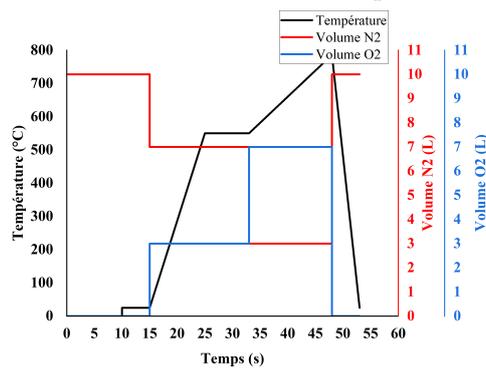
(b) Profil de température avec un temps de chauffage 550°C-pic de 5 secondes et un pic de 692°C.



(c) Profil de température avec un temps de chauffage 550°C-pic de 5 secondes et un pic de 763°C.



(d) Profil de température avec un temps de chauffage 550°C-pic de 5 secondes et un pic de 740°C.



(e) Profil de température avec un temps de chauffage 550°C-pic de 15 secondes et un pic de 786°C.

Fig. 4.9 : Les différents profils de température

Le tableau suivant résume l'ensemble des données des échantillons résultants de cette expérience.

Échantillons	Compositions	Températures du Pic	Rampes
I_1	Argent pur	740°C	5s
I_2	Aluminium pur		
I_3	Ag-1,34%Al		
I_4	Ag-4,1%Al	786°C	15 s
I_5	Ag-7,8%Al		
I_6	Ag-9,81%Al		
II_1	Argent pur	763°C	15 s
II_2	Aluminium pur		
II_3	Ag-1,34%Al		
II_4	Ag-4,1%Al		
II_5	Ag-7,8%Al		
II_6	Ag-9,81%Al		
III_1	Argent pur	692°C	5s
III_2	Aluminium pur		
III_3	Ag-1,34%Al		
III_4	Ag-4,1%Al	763°C	5s
III_5	Ag-7,8%Al		
III_6	Ag-9,81%Al		

Tab. 4.4 : l'ensemble des données concernant les échantillons.

On s'intéresse à étudier l'influence de pic de température ainsi que la rampe de chauffage 550-pic, cela se fait par une comparaison des échantillons de la manière montrer dans la section suivante, cette comparaison sera faite à l'aide des analyses présenté dans le prochain chapitre.

Chapitre 5

Présentation des résultats et interprétation

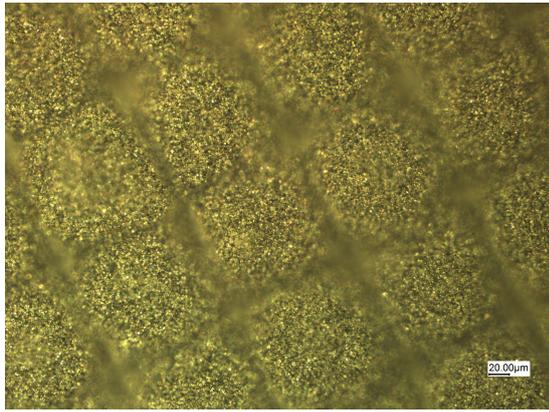
On s'intéresse dans cette section à étudier et à évaluer l'effet de la composition chimique de la pâte et le profil de cuisson sur le plan structurale des échantillons cités dans le chapitre précédent, Afin de caractériser les échantillons nous avons effectué un ensemble d'analyses microstructurales qui sont :

- Microscopie optique (MO)
- Microscopie électronique à balayage (MEB)
- Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)
- Diffractométrie à rayons X (DRX)

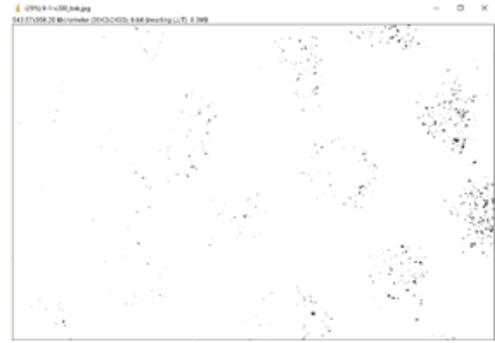
5.1 Microscopie optique

Un microscope optique est un outil qui permet l'observation des éléments qui ne sont pas visibles à l'oeil nu. La plupart des microscopes optiques permettent un grossissement allant de 40X à 1000X .

Dans cette études les images de microscopie optique permettent de visualiser la surface de nos échantillons et de les comparer. les figures de 5.1, à 5.12, regroupent les images de microscopie optique des échantillons de II_1 à III_3 ainsi que leur distribution des pores illustrer par imageJ.

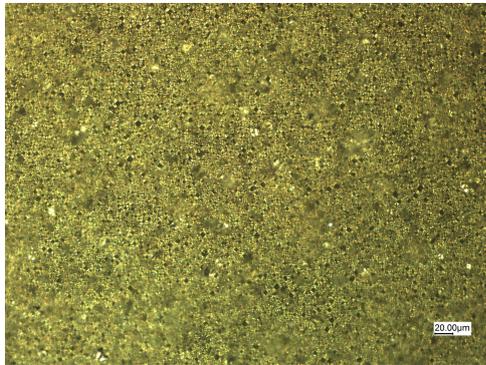


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon II_1 .

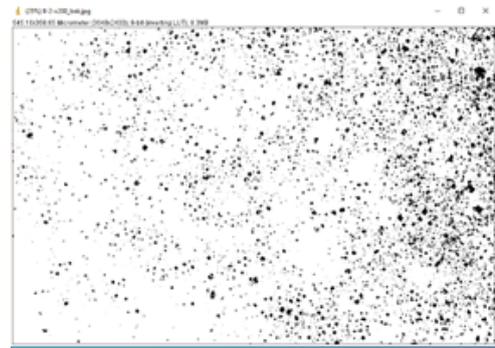


(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon II_1 par imageJ .

Fig. 5.1 : Micrographie optique de l'échantillon II_1

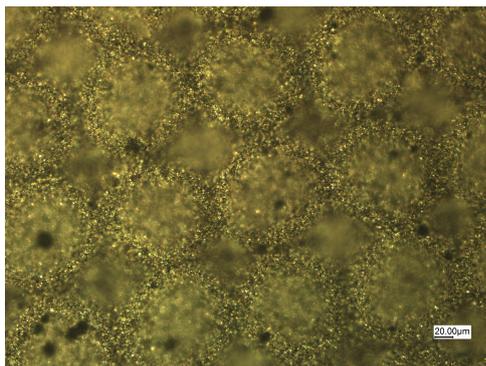


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon II_2 .

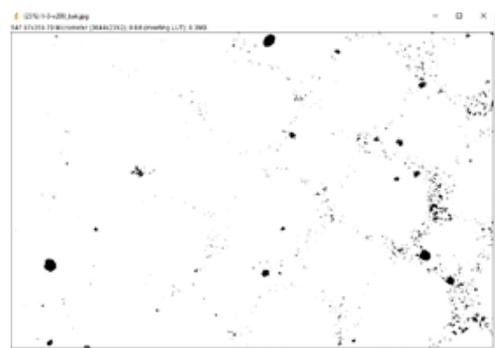


(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon II_2 par imageJ .

Fig. 5.2 : Micrographie optique de l'échantillon II_2

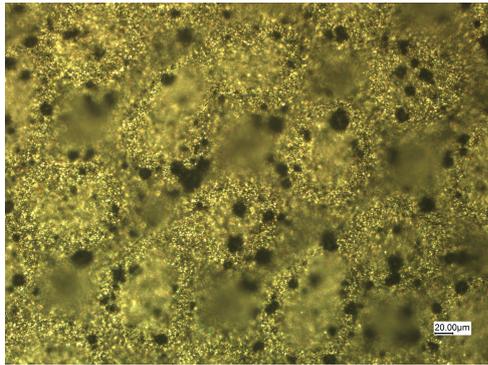


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon II_3 .

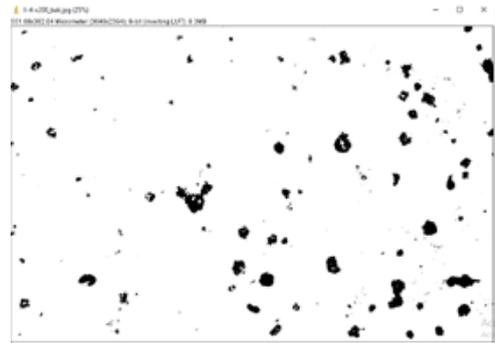


(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon II_3 par imageJ .

Fig. 5.3 : Micrographie optique de l'échantillon II_3

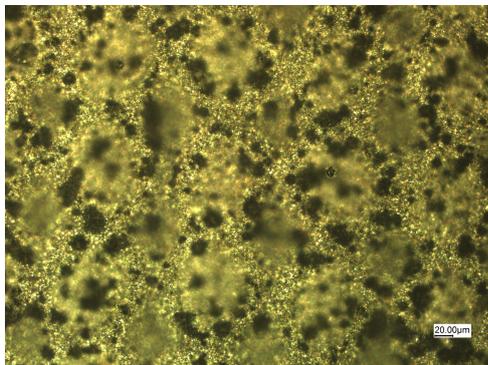


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon II_4 .

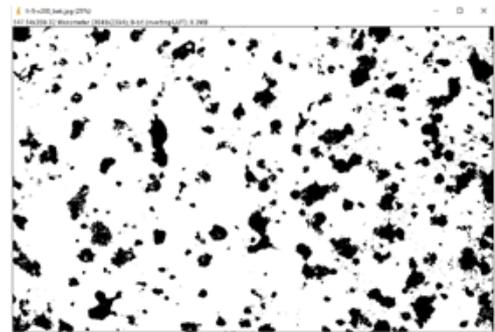


(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon II_4 par imageJ .

Fig. 5.4 : Micrographie optique de l'échantillon II_4

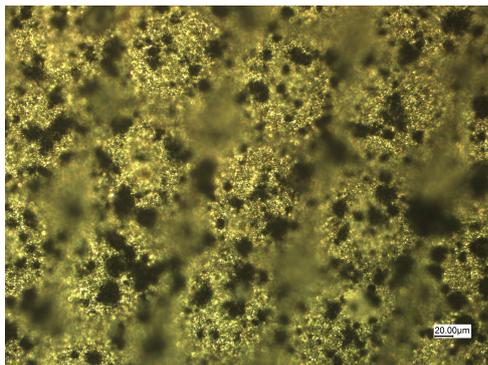


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon II_5 .

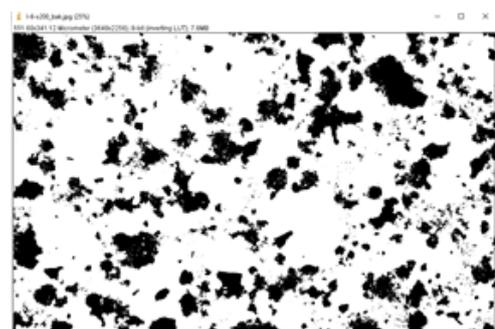


(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon II_5 par imageJ .

Fig. 5.5 : Micrographie optique de l'échantillon II_5

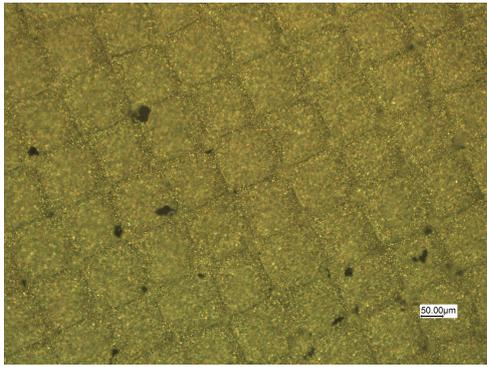


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon II_6 .

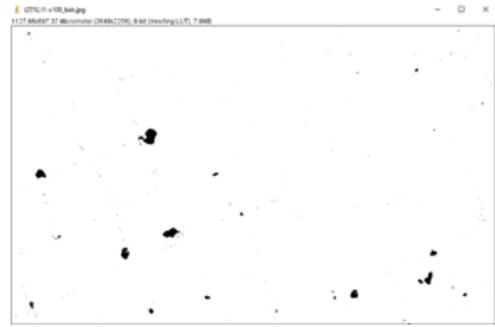


(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon II_6 par imageJ .

Fig. 5.6 : Micrographie optique de l'échantillon II_6

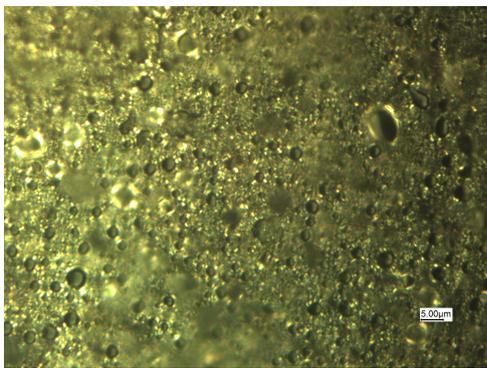


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon I_1 .



(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon I_1 par imageJ .

Fig. 5.7 : Micrographie optique de l'échantillon I_1

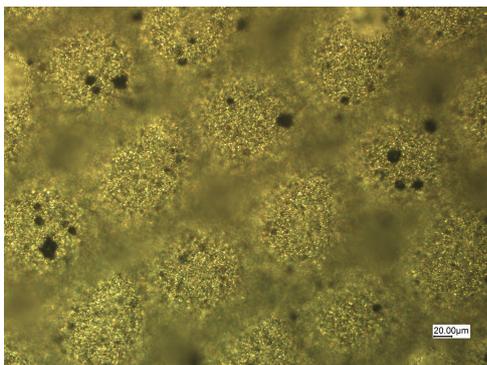


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon I_2 .

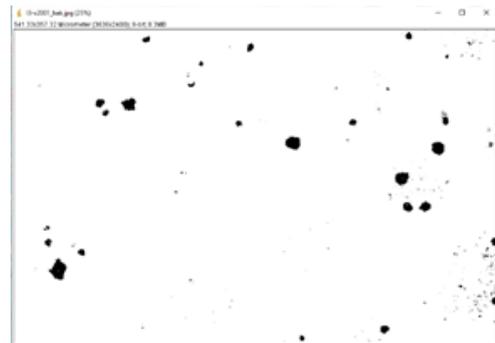


(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon I_2 par imageJ .

Fig. 5.8 : Micrographie optique de l'échantillon I_2

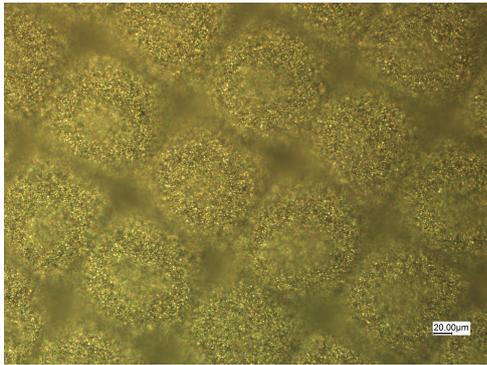


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon I_3 .

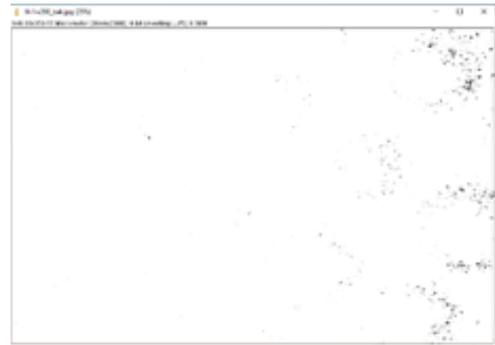


(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon I_3 par imageJ .

Fig. 5.9 : Micrographie optique de l'échantillon I_3

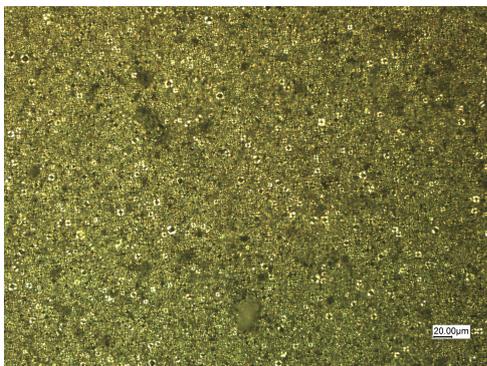


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon III_1 .

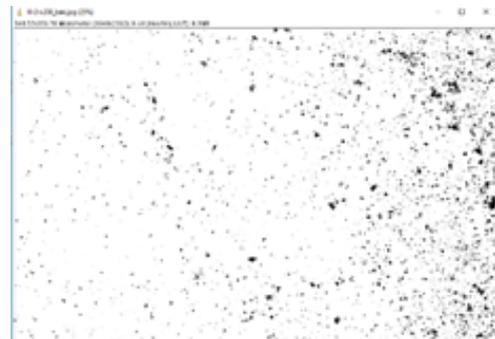


(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon III_1 par imageJ .

Fig. 5.10 : Micrographie optique de l'échantillon III_1

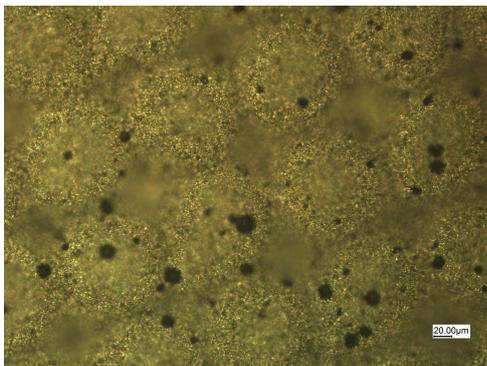


(a) Image par microscopie optique de l'échantillon III_2 .

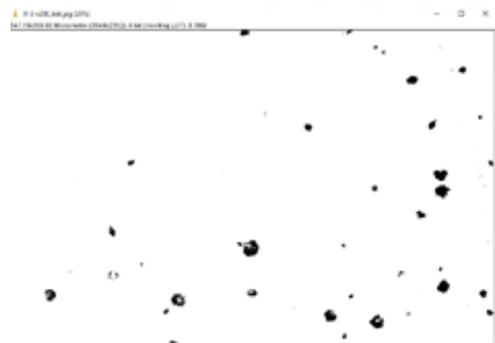


(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon III_2 par imageJ .

Fig. 5.11 : Micrographie optique de l'échantillon III_2



(a) Image par microscopie optique de l'échantillon III_3 .



(b) Image de la distribution des pores de l'échantillon III_3 par imageJ .

Fig. 5.12 : Micrographie optique de l'échantillon III_3

5.1.1 Observations et résultats

En se basant sur les résultats obtenus par microscopie optique représentés dans le tableau ci-dessous, on peut étudier l'effet du profil de température de cuisson adapté ainsi que l'influence de la composition des couches métalliques.

D'ailleurs, en prenant les échantillons $II_1, II_2, II_3, II_4, II_5$ et II_6 , dont le profil de température de cuisson reposait sur une température de 760°C et une rampe de 15s, on pourra très bien voir que : pour ce qui est des couches métalliques d'argent et d'aluminium, celle d'aluminium comporte le plus de pores environs 6,96%. Tandis que les couches métalliques des alliages présentent un nombre évolutif des fractions des pores à chaque fois qu'on augmente la proportion de l'aluminium dans l'alliage.

En ce qui concerne la modification du profil de température adapté, la comparaison des échantillons de même composition I_n, II_n, III_n , nous a permis de conclure que plus on augmente la température, ceci ne fait qu'augmenter la proportion des pores allant de 1% jusqu'à 24% à peu près.

Échantillons	Profil de cuisson	Pourcentage surfacique des pores
I_1	(d)	0.47%
I_2		3.93%
I_3		1.07%
II_1	(a)	0.8%
II_2		6.96%
II_3		1.13%
II_4		3.24%
II_5		16.07%
II_6		16.42%
III_1	(b)	0.3%
III_2		3.01%
III_3		0.98%

Tab. 5.1 : l'ensemble des résultats de la microscopie optique.

5.1.2 Interprétation

A ce stade nous expliquons l'augmentation de la fraction des pores par l'évaporation des solvants, ainsi plus on augmente la température plus les solvants contenus dans les couches métalliques s'évaporent en laissant des vides. Et du fait que la fraction des pores des couches métallisés par aluminium est grande comparant à celle de l'argent, on estime donc que la pâte d'aluminium qui était la plus visqueuse lors de la manipulation comporte plus de solvants.

De plus, en se basant sur l'étude de Kopecek, Buck, Libal, et al qui a abordé le fait que la métallisation par Ag/Al avec un faible taux d'aluminium donne de bonne performance de la cellule [53] et du fait que la couche métallisé par l'alliage Ag-1,31% Al représente la fraction de pores la plus faible. Ainsi qu'en se référant à l'étude de SWINDEMAN, SEALS, MURRAY, COOPER et WHITE qui a démontré que les caractéristiques microstructurales telles la porosité

du revêtement ont un impact sur le transfert ionique et produit un chemin de conduction plus complexe [77], On pourra donc conclure que plus la fraction des pores est grandes plus les performances de la cellule seront mauvaises.

5.2 la microscopie électronique à balayage

la microscopie électronique à balayage peut fournir des informations sur la morphologie de la surface des échantillons et leur composition chimique par EDS. Dans cette partie nous cherchons à visualiser l'influence de la composition de la pâte Ag-Al ainsi que les profils de températures adoptés.

Le tableau c-dessous regroupe l'ensemble des résultats obtenue par l'observation des images par MEB des échantillons 1, 2 et 3 et II_1 , II_2 et II_3 qui sont métallisés avec des pâtes d'Al pur, d'Ag pur et d'Ag 1.34%Al respectivement avant et après cuisson.

Échantillons	Taille des particules (μm)	L'épaisseur de la couche métallique (μm)	Pourcentage des pores
1	de de 0,516 à 2,822 μm	40,219 μm	8,33%
2	de 0.644 à 6.571 μm	38.997 μm	13,90%
3	de 0,383 jusqu'à 3,507 μm	41.561	9,22%
II_1	/	30.074 μm	11,70%
II_2	/	34.086 μm	14,79%
II_3	/	28.956 μm	11,93%

Tab. 5.2 : Résultats de la microscopie électronique à balayage.

5.2.1 Observations et résultats

Les échantillons avant cuisson

L'échantillon 1 : En observant la figure suivante :

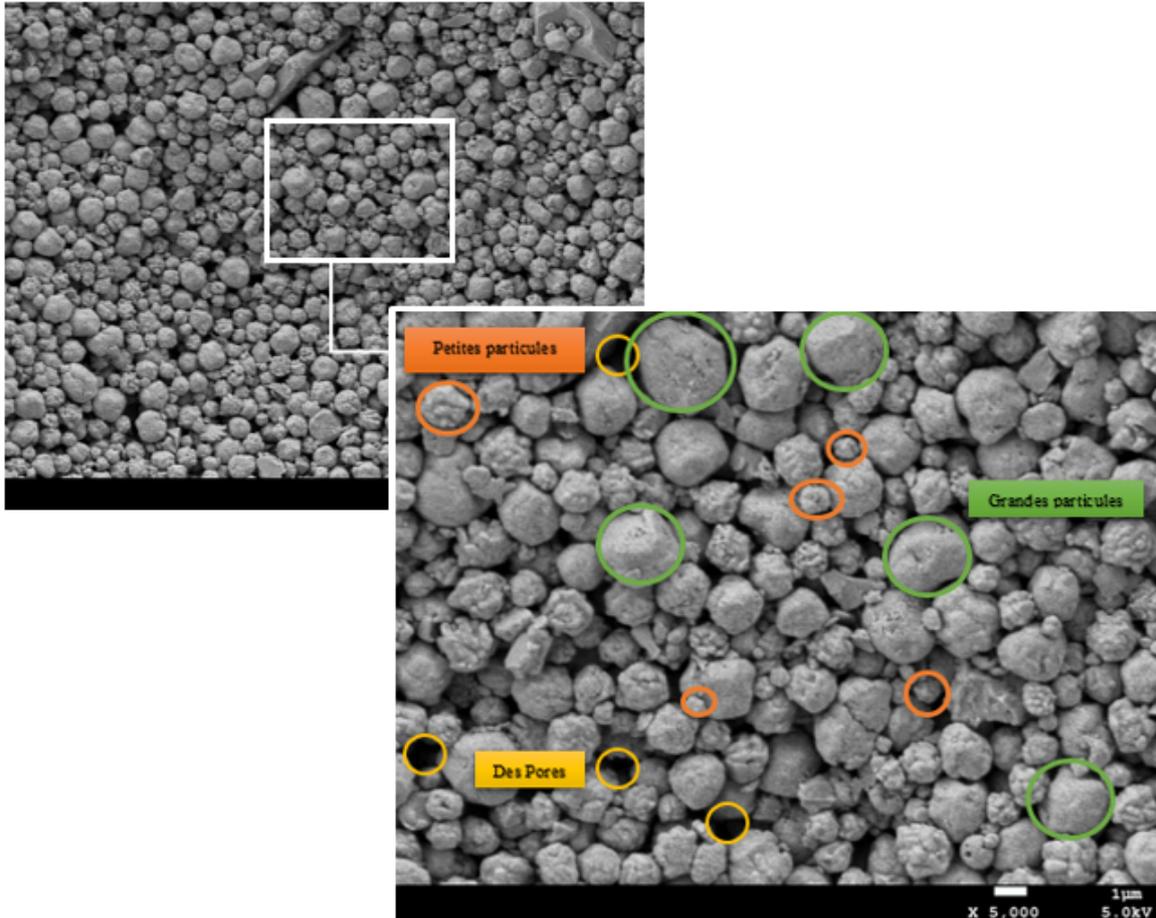


Fig. 5.13 : Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur avant cuisson.

On peut noter que la distribution des particules d'argent peut être considérée comme homogène avec des particules de formes sphériques ainsi qu'une surface texturée. Ces particules sont de tailles régulières allant de 0,516 jusqu'à 2,822 μm avec l'existence de porosités avec une fraction de 8,33% et de taille moyenne aux alentours de 0,927 μm (ces informations ont été déterminées par imageJ).

En ce qui concerne la figure représentant une vue transversale de l'échantillon présentée ci-dessous, on peut noter que la structure de la couche métallique est poreuse même en profondeur.

Ainsi que grâce à une analyse par ImageJ de 5 zones différentes on souligne une épaisseur moyenne de la couche déposée de 40,219 μm .

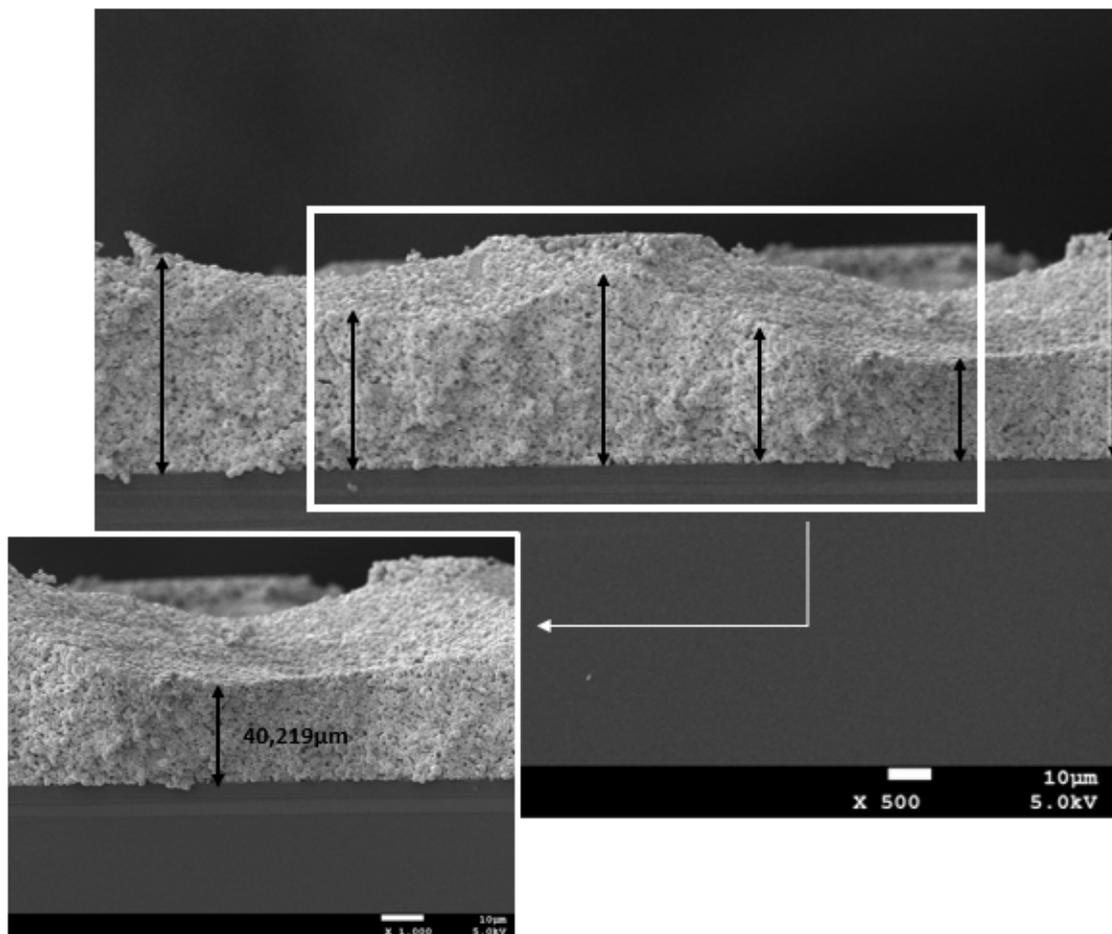


Fig. 5.14 : Une image d'une vue transversale par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur avant cuisson .

L'échantillon 2 : Dans le cas de l'échantillon métallisé avec de l'Al pur, en observant la figure ci-dessous on pourra noter la présence de deux tailles majoritaires : une de quelque centaine de nanomètres et l'autre de quelque micromètre.

Les particules sont de formes sphériques avec une surface lisse et de tailles allant de 0.644 à 6.571 μm . On remarque tout de même l'existence de vides (pores) entre les particules avec une fraction de 13,90% et de taille moyenne d'environ 2,871 μm .

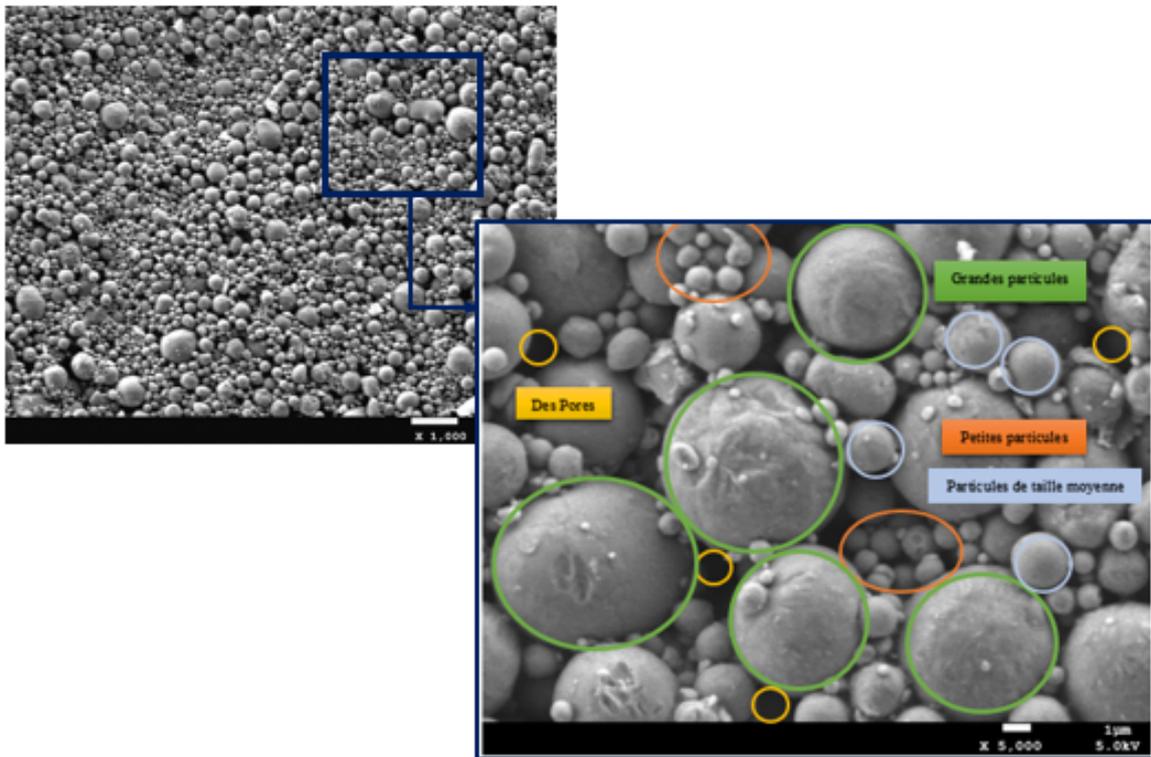


Fig. 5.15 : Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Al pur avant cuisson .

Pour ce qui est de la figure ci-dessous représentant une vue transversale de l'échantillon, on peut noter que la structure de la couche métallique est poreuse même en profondeur.

Aussi à l'aide d'une analyse par ImageJ de différentes zones on souligne une épaisseur moyenne de la couche déposée d'environ 38,997 μm .

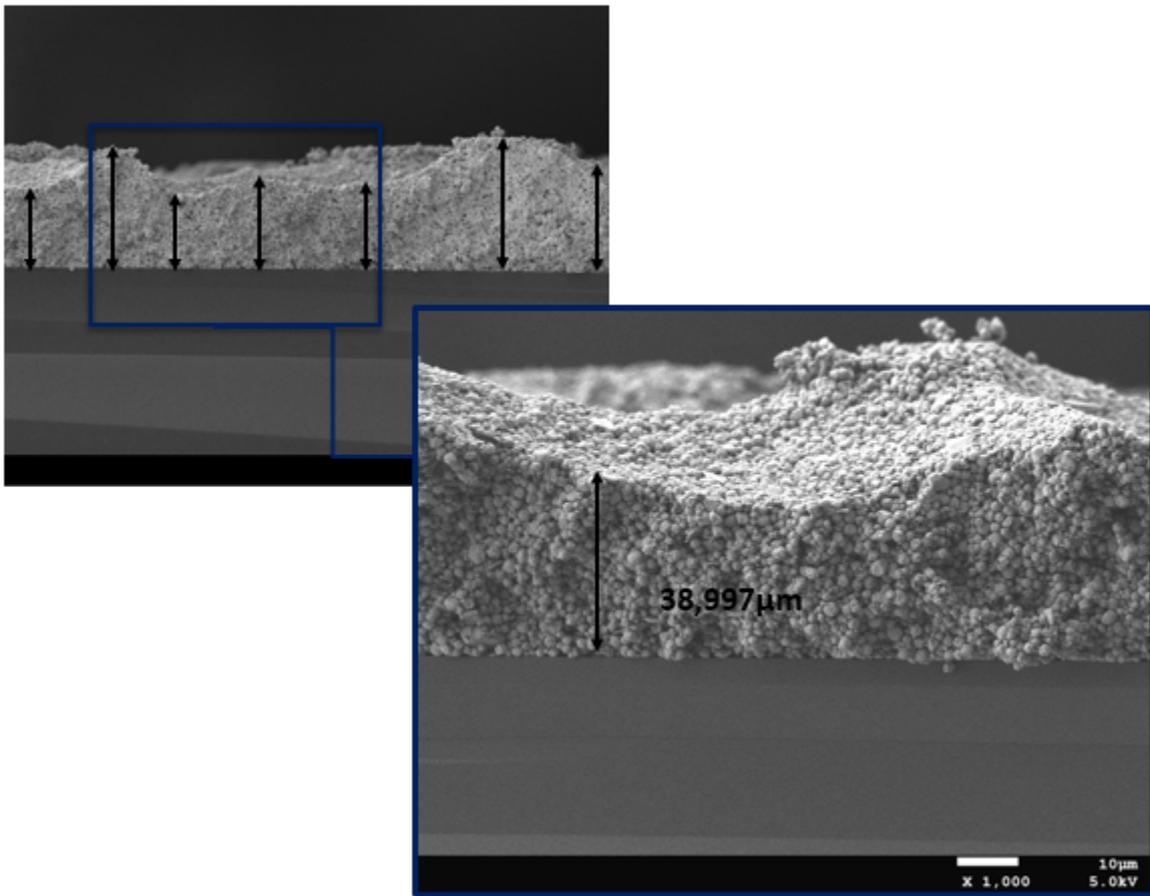


Fig. 5.16 : Une image d'une vue transversale par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Al pur avant cuisson.

L'échantillon 3 : Selon l'observation de la figure ci-dessous, on peut noter l'existence toujours d'une phase majoritaire de taille moyenne de $1,675\ \mu\text{m}$, ce qui est expliqué par le fait que cet échantillon contient des particules d'Ag et un faible taux d'Al. Les particules sont de formes sphériques avec des surfaces texturées avec une taille allant de $0,383$ jusqu'à $3,507\ \mu\text{m}$. On remarque toujours la présence d'une fraction de $9,22\%$ de vides (pores) de taille d'environ $0,779\ \mu\text{m}$ entre les particules.



Fig. 5.17 : Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag $1.34\%\text{Al}$ avant cuisson.

A propos de la vue transversale de l'échantillon, on peut noter que la structure de la couche métallique est poreuse même en profondeur et que l'épaisseur de la couche déposée est déterminé par ImageJ et est de $41,561\ \mu\text{m}$. Comme le montre la figure suivante :

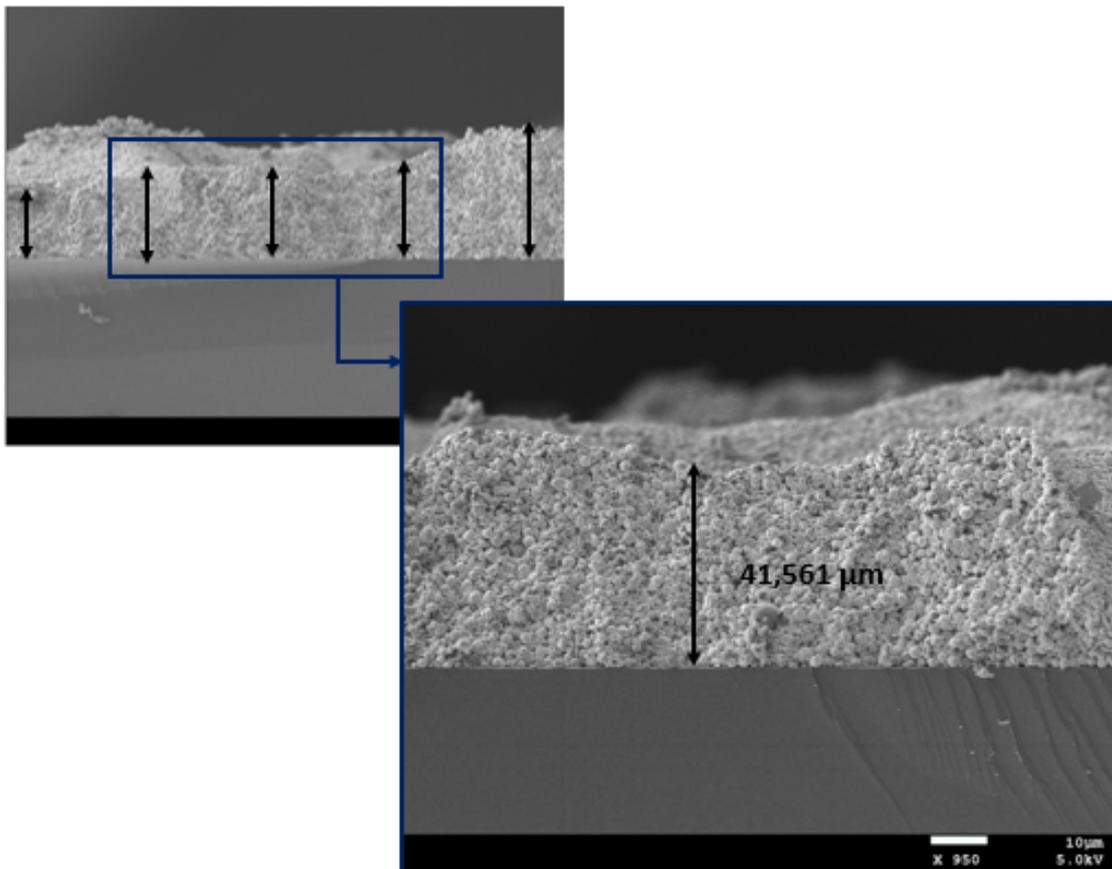


Fig. 5.18 : Une image d'une vue transversale par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag 1.34%Al avant cuisson.

Les échantillons après cuisson : Echantillon II_1 : En observant la figure présentée ci-dessous, on peut noter que les particules d'Ag sont soudées entre elles et la structure est poreuse. Ainsi qu'une augmentation de la fraction des pores jusqu'à atteindre 11,70% avec une taille moyenne d'environ 1,644 μm .

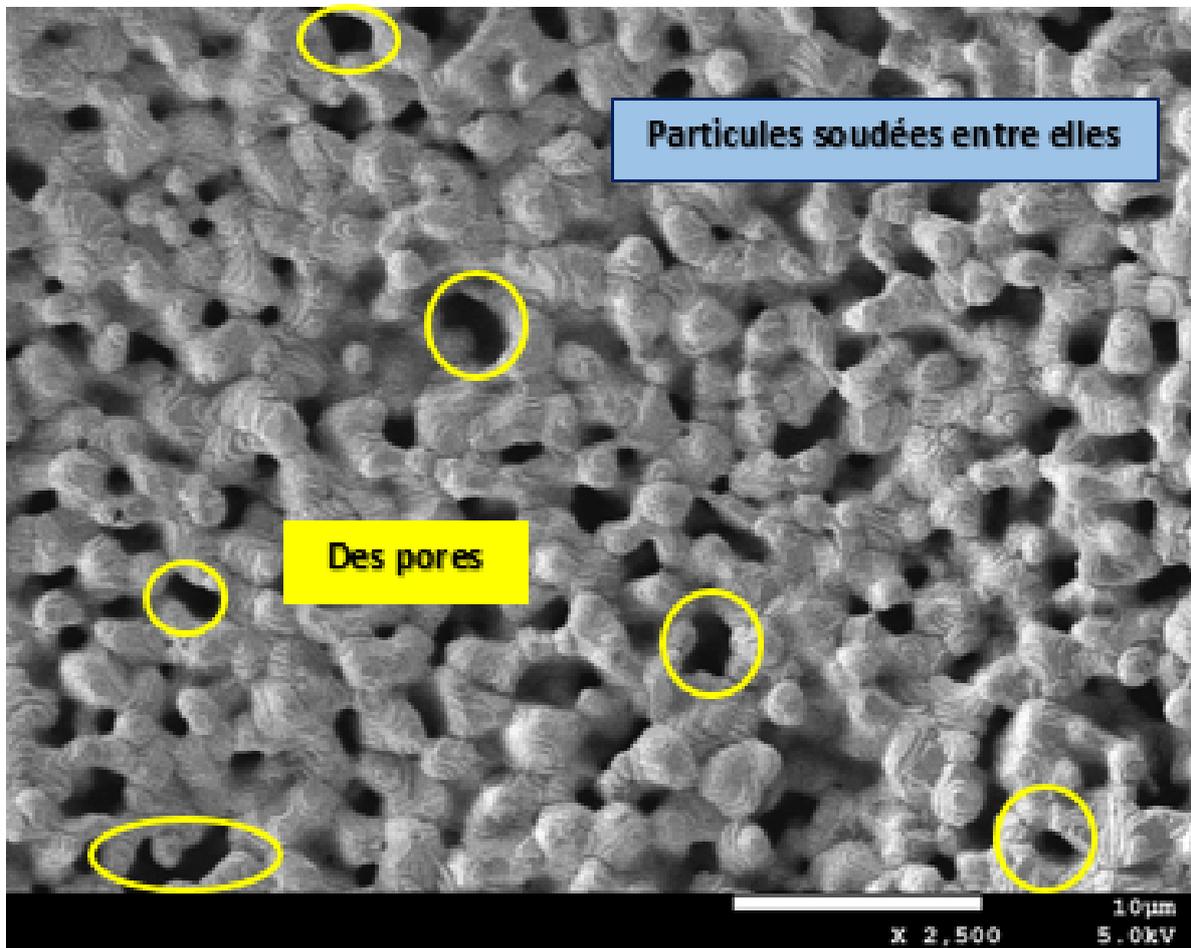


Fig. 5.19 : Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur après cuisson.

De plus, l'épaisseur de la couche métallique après cuisson selon la figure représentant une vue transversale est d'environ 30,074 μm et ce après avoir examiné différentes zones par ImageJ.

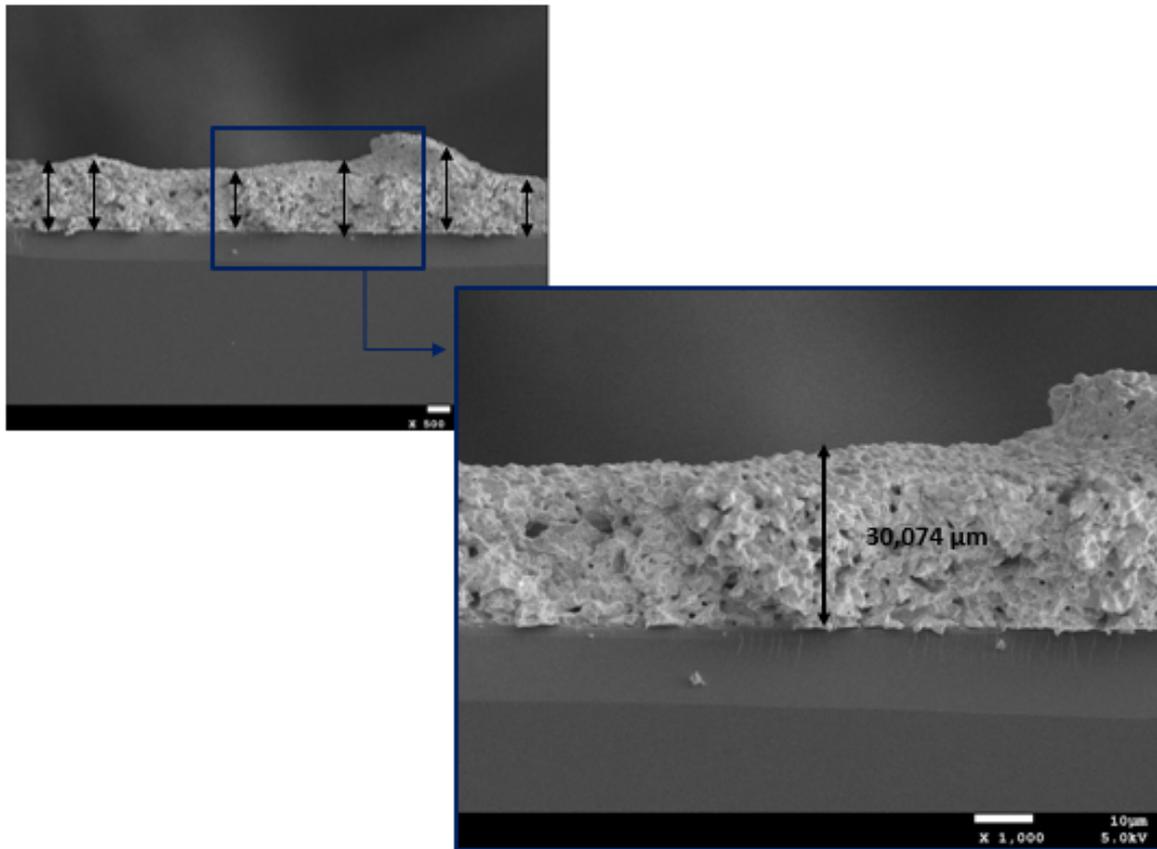


Fig. 5.20 : Une image d'une vue transversale par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur après cuisson.

Echantillon II_2 : En observant la figure ci-dessous, on remarque que les particules ne sont pas soudées entre elles et sont de taille moyenne d'environ $2,716 \mu\text{m}$. On note aussi que les larges particules d'Al ont explosé après avoir doublé de taille atteignant environ $10,17 \mu\text{m}$. Cette explosion a laissé des cavités sur la surface tandis que d'autres particules ont juste été déformées. On souligne toujours la présence des pores avec une fraction de $14,79\%$ et une taille moyenne de $2,368 \mu\text{m}$. cette analyse était possible grâce au logiciel ImageJ.

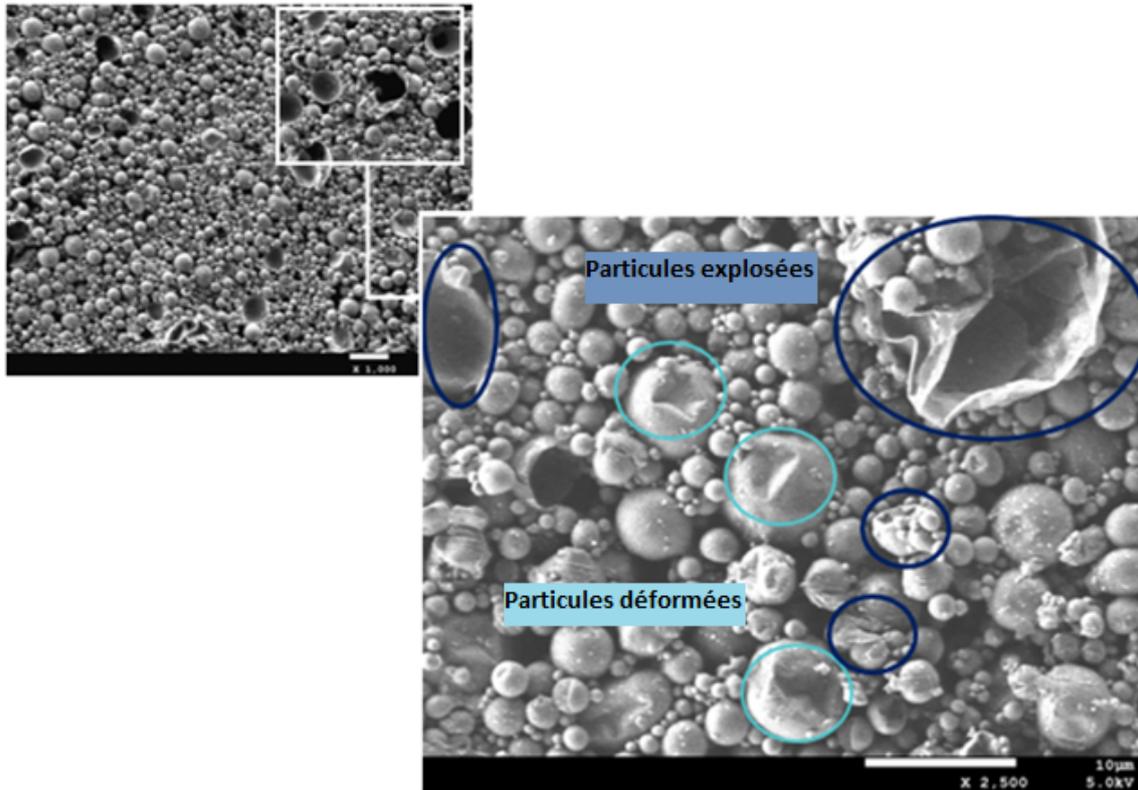


Fig. 5.21 : Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Al pur après cuisson.

Pour ce qui est de la surface, elle est poreuse, et l'épaisseur de la couche métallique après cuisson est d'environ $34,086 \mu\text{m}$.

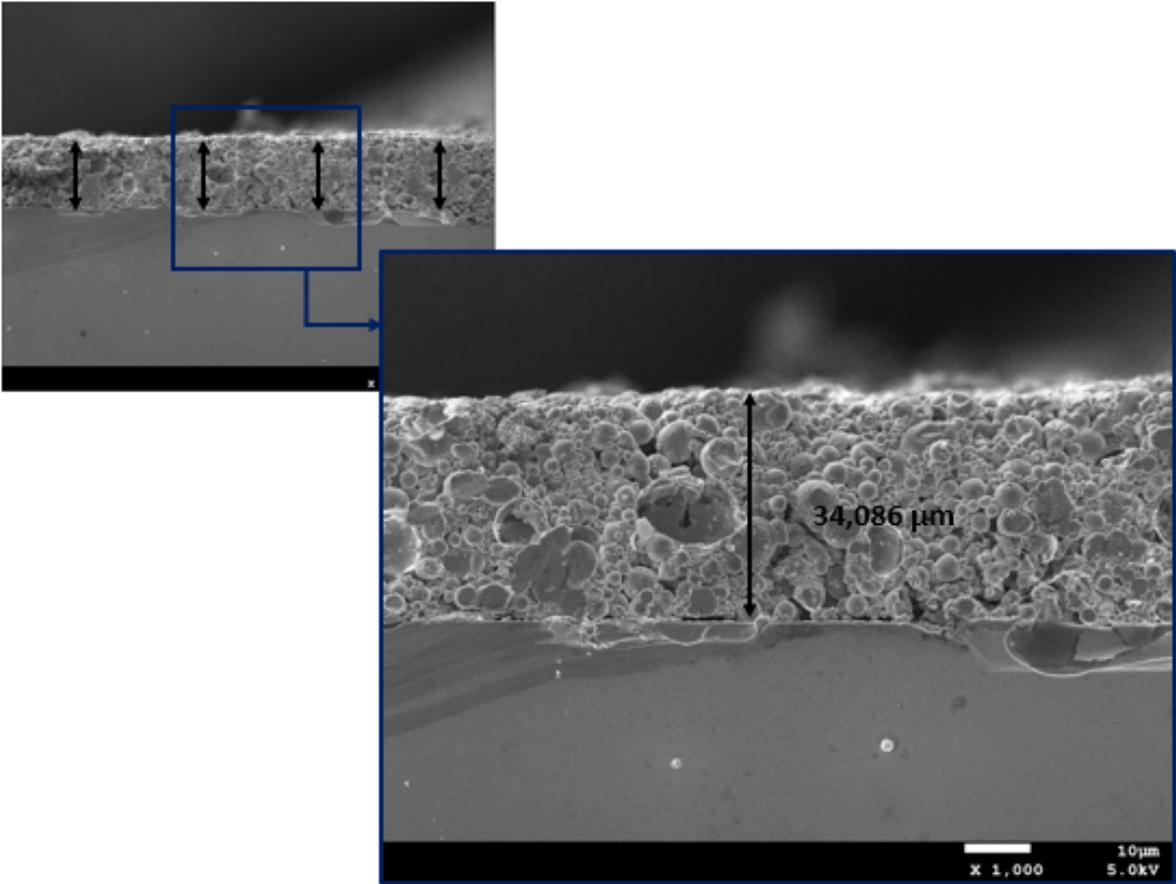


Fig. 5.22 : Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur après cuisson.

Echantillon II_3 : En observant la figure ci-dessous, on peut noter que les particules sont soudées entre elles avec présence d'une fraction égale à 11,93% de pores de taille moyenne 1,785 μm . Et on remarque la présence d'une partie plus foncée et contenant des particules nanométrique de couleur clair.

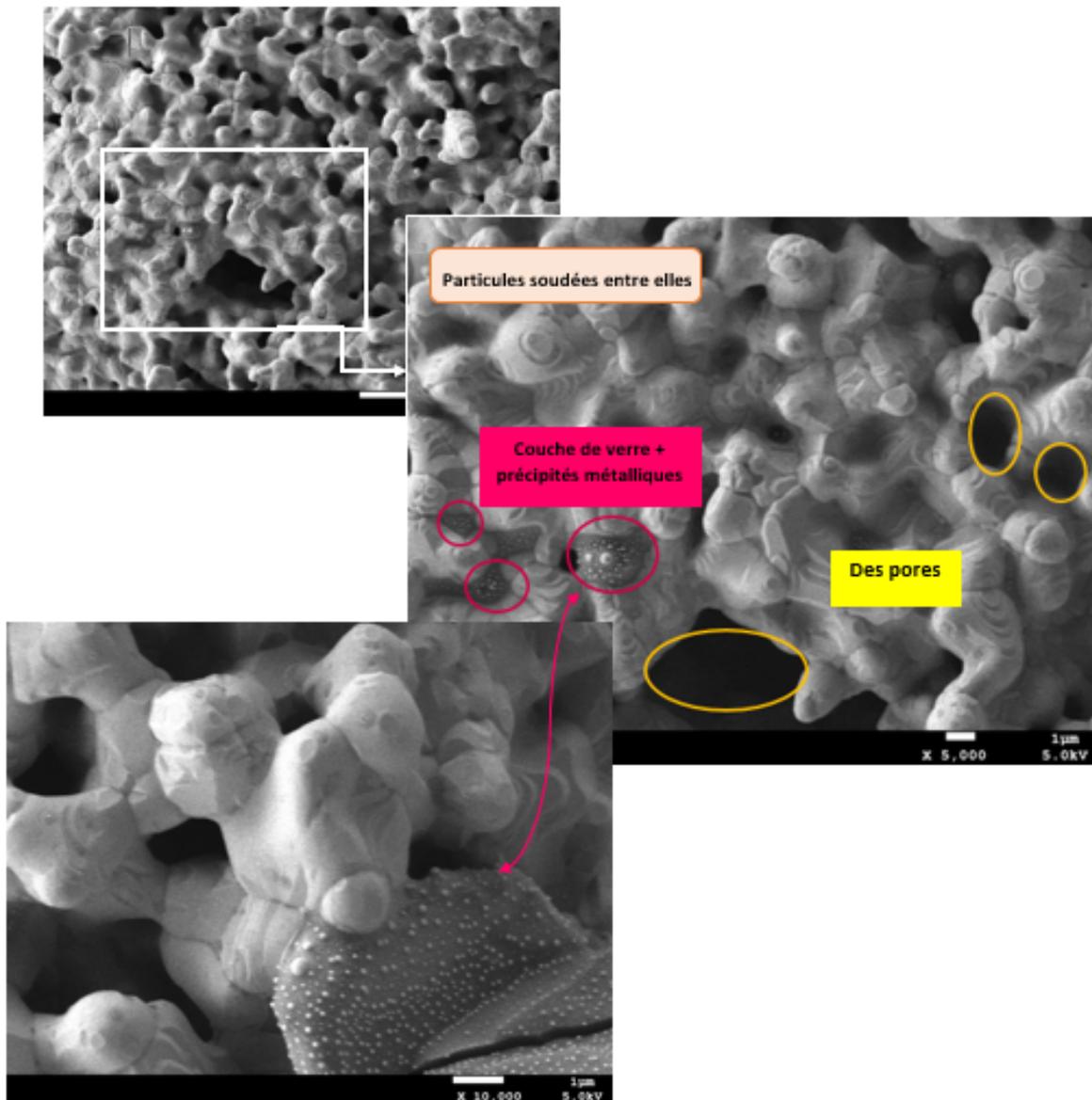


Fig. 5.23 : Une image par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag 1.34%Al pur après cuisson.

De même la structure est poreuse, et l'épaisseur de la couche métallique après cuisson selon la figure présentant une vue transversale est d'environ 28,956 μm .

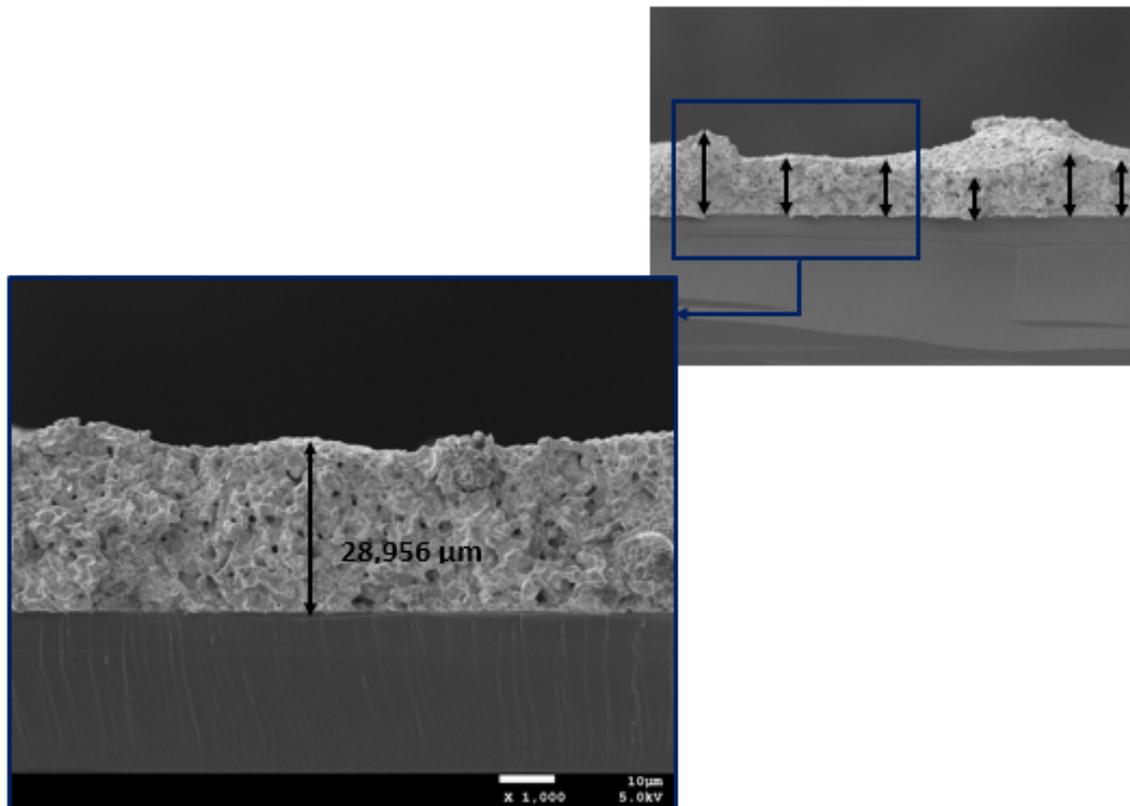


Fig. 5.24 : Une image d'une vue transversale par MEB de l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag 1.34%Al après cuisson.

5.2.2 Interprétation

On explique la diminution des épaisseurs des couches métalliques après cuisson par l'évaporation des solvants résultant par une diminution en volume.

En ce qui concerne la morphologie après cuisson, du fait que :

$$T_f(Al) = 660,3^{\circ}C < T_{recuit} = 763^{\circ}C < T_f(Ag) = 961,8^{\circ}C$$

Le phénomène observé est une coalescence des nanoparticules. Le processus pour arriver à ces structures a été expliqué par les résultats d'une étude sur la coalescence directionnelle des nanoparticules d'argent en fonction de la température [78]. Les résultats de cette recherche démontrent que des mûrissements d'Ostwald lent et rapide séquentielle sont les principales méthodes de croissance des nanoparticules à des températures plus basses (<500C), alors que les coalescences aléatoires et directionnelles successives sont les principales méthodes de croissance de nanoparticules à des températures plus élevées (>500C). Un modèle de quatre étapes peut être utilisé pour décrire l'ensemble du processus de cuisson :

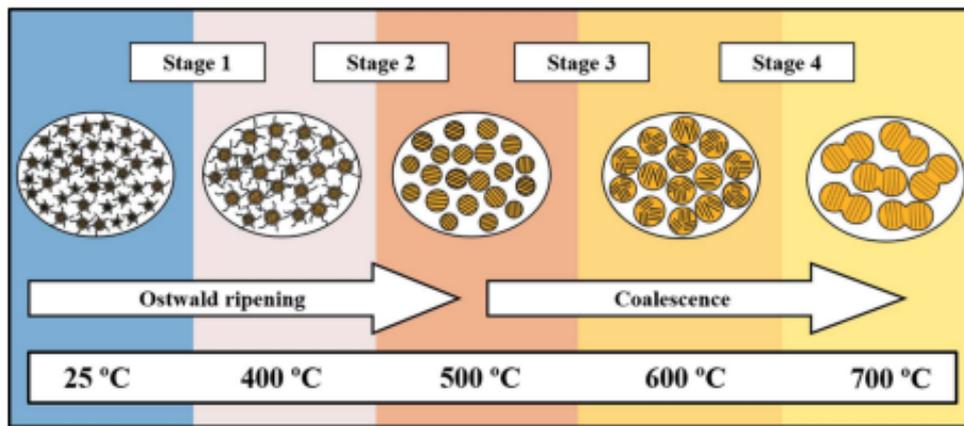


Fig. 5.25 : Schéma de processus de croissance des nanoparticules d'Argent.[78]

Les températures d'occurrence de chaque étape peuvent être différentes du modèle proposé, prenons en considération le fait qu'on est en train d'effectuer un recuit rapide, de la présence de solvants et des fritte de verre en plus des particules d'Ag, et le fait que la taille des particules dans la pâte est de quelque micromètres.

Au sujet de l'échantillon métallisé par une pâte d'Al pur après l'explosion des particules d'Al visualiser dans la figure fig peut être expliquée en se référant à une étude sur l'explosion thermique des particules l'aluminium dans un flux d'air [79], sachant que nombreux facteurs influencent l'inflammation initiale des particules d'aluminium en suspension dans un flux d'air et son évolution ultérieure : répartition granulométrique, forme et état de surface des particules, pouvoir calorifique et autres propriétés physiques et chimiques, température initiale, vitesse, turbulence, pression etc...

Donc on peut conclure que ce comportement de pâte d'Al peut-être à cause de la pression à l'intérieure de four, à la pression de flux des gaz utilisés ou encore la répartition granulométrique des particules.

Pour ce qui est de la taille différente des particules d'aluminium, il a été montré que les pâtes d'aluminium constituées d'un mélange de petites et de grandes particules a un effet positif sur la formation de vides dans la couche métallique. Donc cela explique le choix de fabricant observé dans la figure fig de faire un mélange de deux différentes tailles de particules d'Al [80].

En ce qui concerne la partie plus foncé contenant des particules nanométriques de couleur clair observé dans l'échantillon II_3 de la figure 5.23, il s'agit d'une couche de verre avec des précipités métalliques, et ce en se référant à des caractérisation MEB de l'étude intitulé « Étude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques en silicium » [82].

5.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

Afin de connaître les éléments présents, ainsi que le pourcentage de chaque matériau dans nos échantillons 1, 2, 3 et II_3 , II_3 , II_3 . Nous avons fait appel à la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie. Qui est une technique chimique reposant sur l'interaction entre une source d'excitation et un échantillon et qui, ces capacités de caractérisation sont dues en grande partie au principe fondamental selon lequel chaque élément a une structure atomique unique permettant un ensemble unique de pics sur son spectre d'émission des rayons X.

Tout commencera par perturber l'atome composé de différentes coquilles d'énergie pour provoquer les déplacements des électrons et changer les niveaux d'énergie qui peut être présenté par un pic permettant d'identifier l'élément, et plus le pic est grand plus l'élément existe.

La perturbation repose sur un bombardement qui se fait par une longueur d'onde ayant une énergie très élevée. Par la suite en entrant dans l'atome, un des électrons pourra absorber cette lumière et s'envoler en laissant un endroit vide. A ce stade, les électrons des autres orbitales à plus haute énergie vont se rapprocher du noyau chargé positivement ce qui va baisser leur énergie, d'où l'émission d'une longueur d'onde de lumière égale à la différence d'énergie entre la coquille à plus haute énergie et la coquille à plus faible énergie. Le nombre et l'énergie des rayons X émis par un échantillon peuvent être mesurés par un spectromètre à dispersion d'énergie. L'énergie des rayons X étant caractéristique de la différence d'énergie entre les deux coquilles, et de la structure atomique de l'élément à partir duquel ils ont été émis, cela permet de mesurer la composition élémentaire de l'échantillon.

5.3.1 Observations et résultats

En se référant aux résultats de l'analyse EDS de nos échantillons on pourra noter les informations suivantes :

Echantillon 1 : Selon le rapport d'analyse EDS, on souligne la présence de 78,98% d'argent, 13,35% de silicium, 4,59% d'oxygène et 3,08% du carbone.

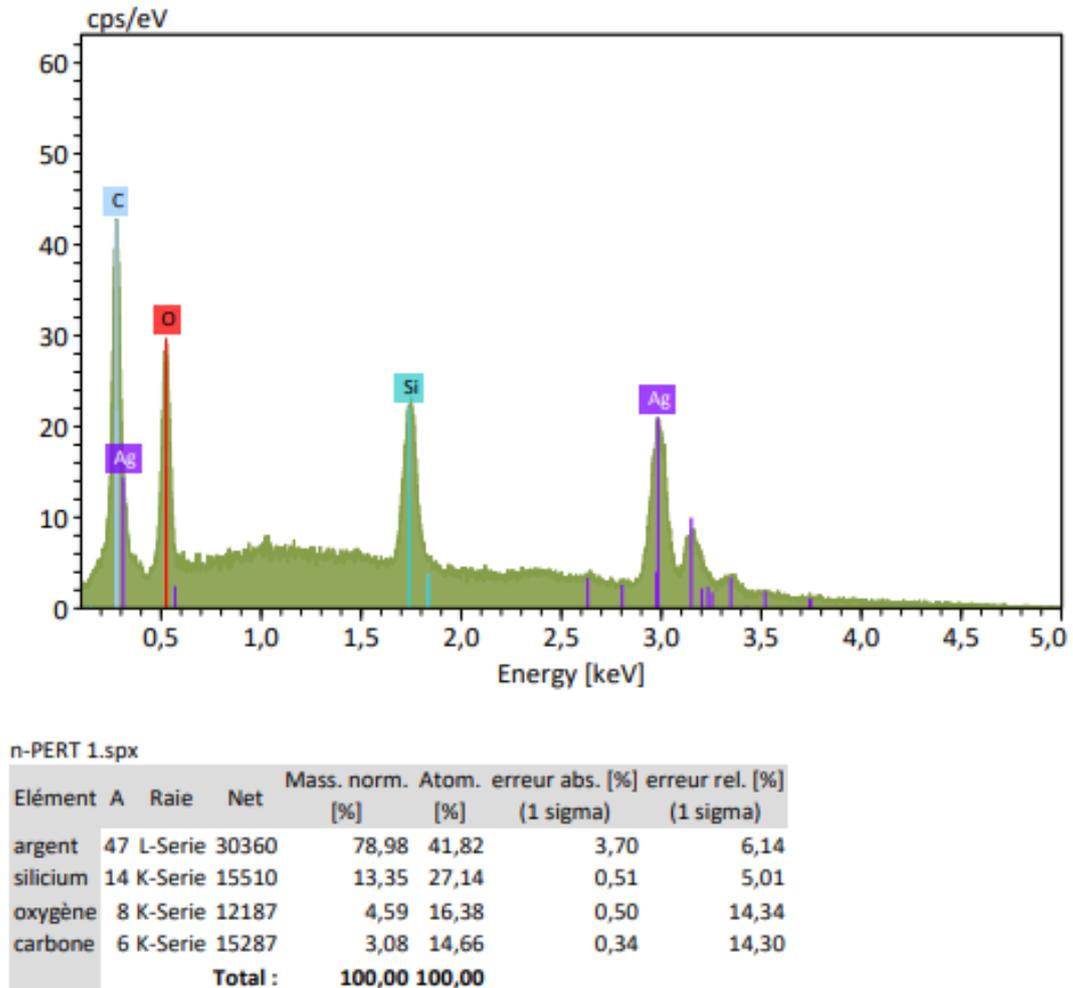
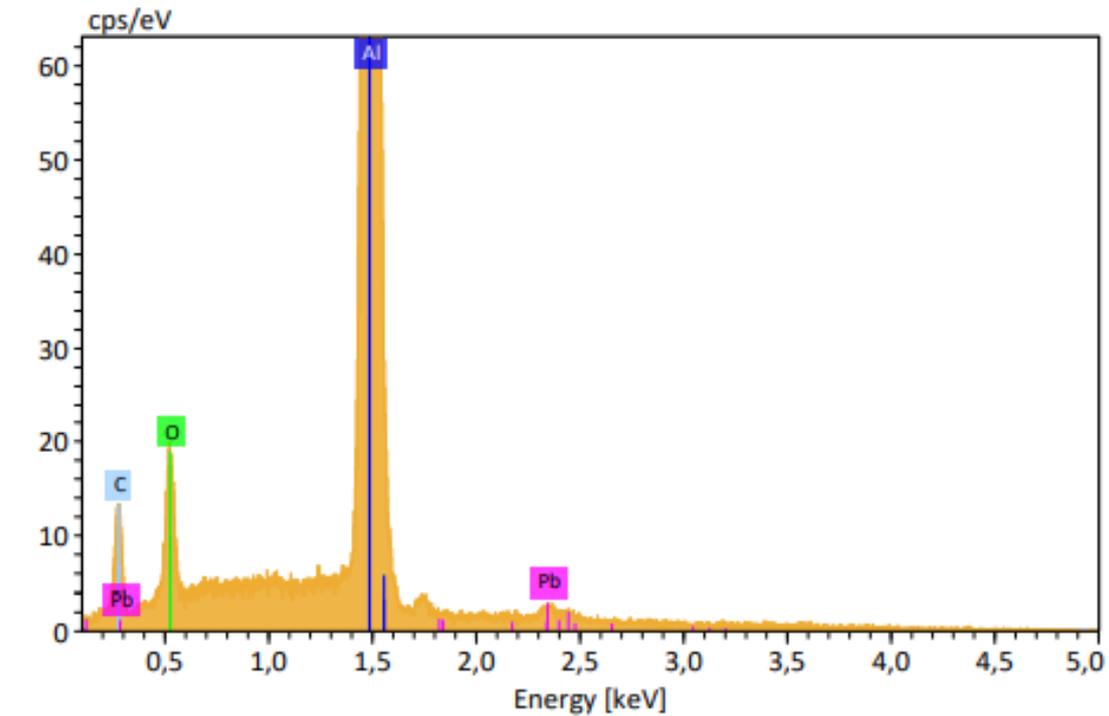


Fig. 5.26 : Analyse EDS de l'échantillon 1 (Ag pur avant cuisson)

Echantillon 2 : Selon le rapport d'analyse EDS, on souligne la présence de 89,85% d'Aluminium, 3,48% de plomb, 3,45% d'oxygène et 3,22% du carbone.



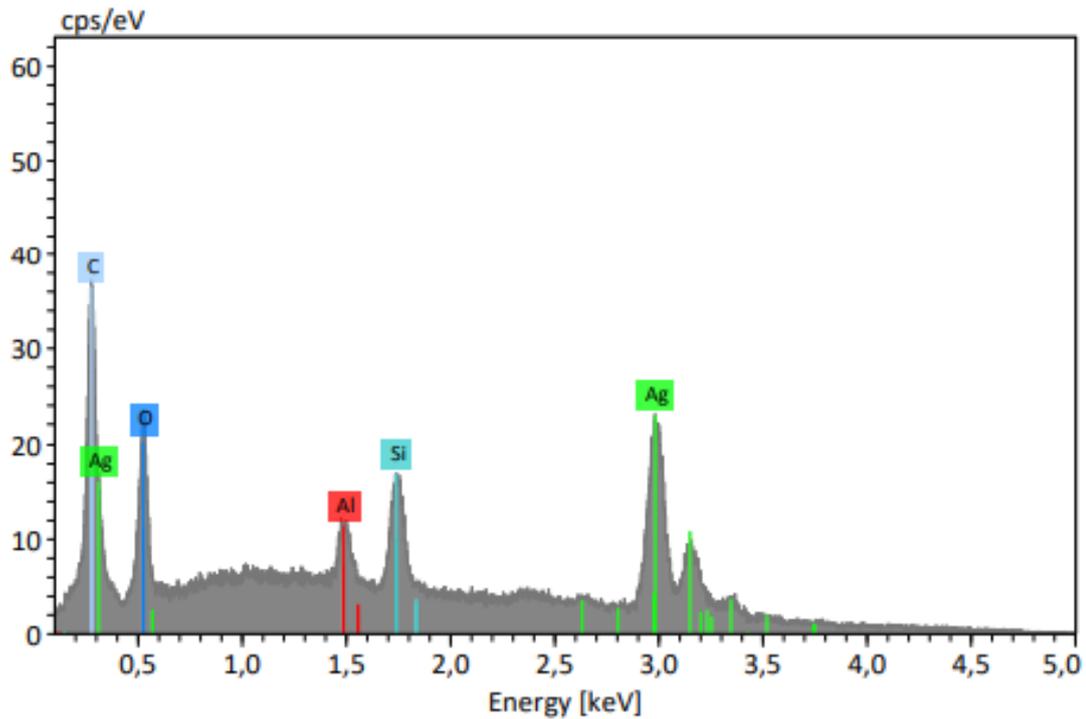
n-PERT 2.spx

Elément	A	Raie	Net	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [% (1 sigma)]	erreur rel. [% (1 sigma)]
aluminium	13	K-Serie	168450	89,85	86,82	2,58	4,81
plomb	82	M-Serie	1284	3,48	0,44	0,16	7,47
carbone	6	K-Serie	3299	3,45	7,50	0,38	18,17
oxygène	8	K-Serie	5406	3,22	5,25	0,32	16,74
Total :				100,00	100,00		

Activer Wii
Accédez aux r

Fig. 5.27 : Analyse EDS de l'échantillon 2 (Al pur avant cuisson)

Echantillon 3 : Selon le rapport d'analyse EDS, on souligne la présence de 83,55% d'argent, 9,03% de silicium, 3,09% d'oxygène, 2,36% du carbone et 1,97 d'aluminium.

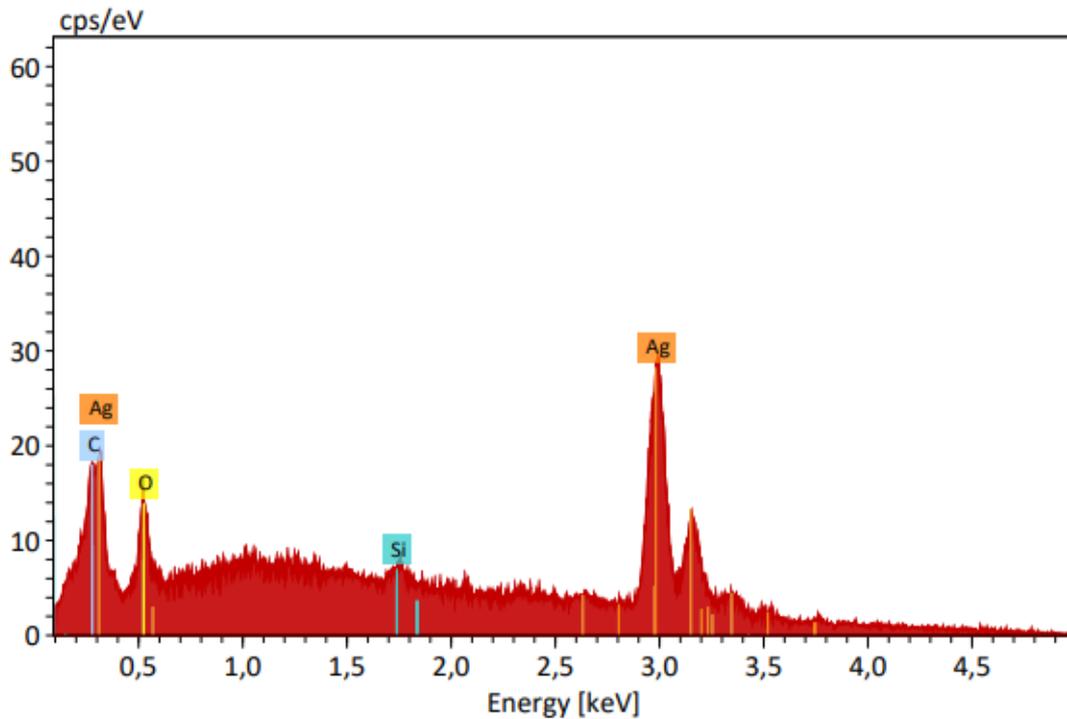


n-PERT 3.spx

Elément	A	Raie	Net	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [% (1 sigma)]	erreur rel. [% (1 sigma)]
argent	47	L-Serie	33695	83,55	49,70	3,99	6,11
silicium	14	K-Serie	10448	9,03	20,63	0,37	5,19
oxygène	8	K-Serie	8602	3,09	12,40	0,37	15,35
carbone	6	K-Serie	12564	2,36	12,59	0,27	14,93
aluminium	13	K-Serie	4786	1,97	4,67	0,10	6,83
Total :				100,00	100,00		

Fig. 5.28 : Analyse EDS de l'échantillon 3 (Ag-1.34Al pur avant cuisson)

Echantillon II_1 : Selon le rapport d'analyse EDS, on souligne la présence de 96,95% d'argent, 1,12% de silicium, 1,42% d'oxygène et 0,47% du carbone.

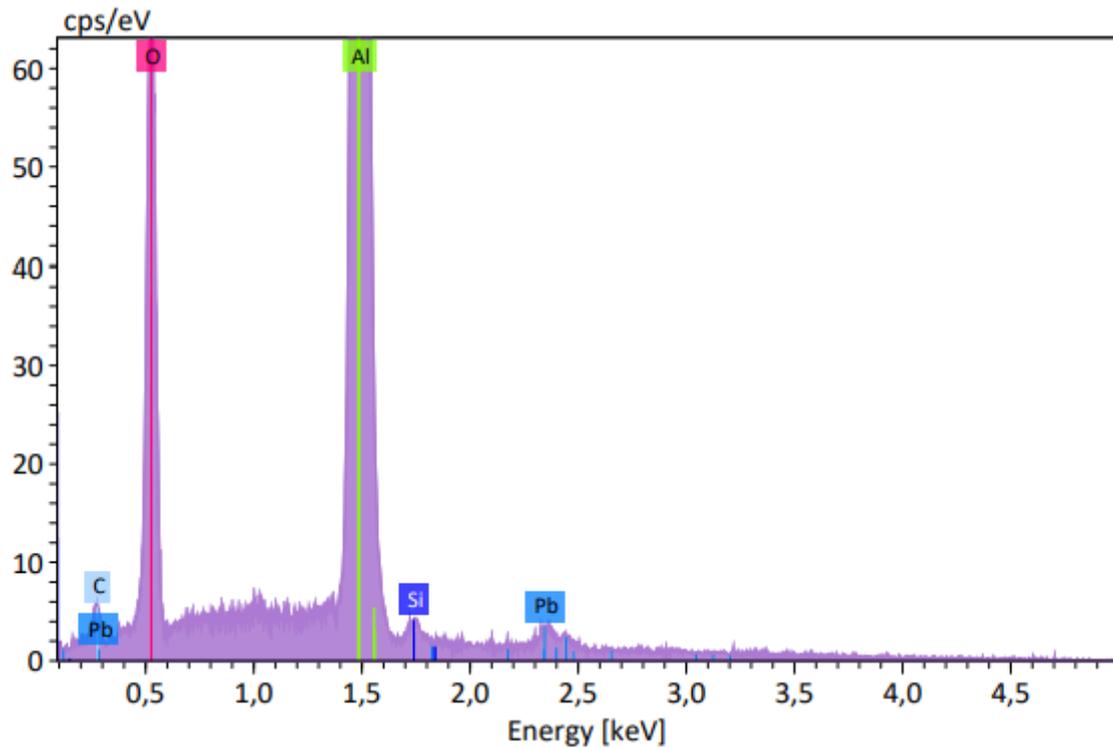


n-PERT II-1.spx

Elément	A	Raie	Net	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur rel. [%] (1 sigma)
argent	47	L-Serie	41353	96,95	84,09	4,70	5,91
oxygène	8	K-Serie	4060	1,45	8,47	0,22	18,38
silicium	14	K-Serie	1446	1,13	3,76	0,08	8,57
carbone	6	K-Serie	2769	0,47	3,68	0,09	24,06
Total :				100,00	100,00		

Fig. 5.29 : Analyse EDS de l'échantillon II_1 (Ag pur après cuisson)

Echantillon II_2 : Selon le rapport d'analyse EDS, on souligne la présence de 78,68% d'Aluminium, 5,56% de plomb, 14,05% d'oxygène, 1,02% du carbone et 0,75% de silicium.



n-PERT II-2.spx

Elément	A	Raie	Net	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur rel. [%] (1 sigma)
aluminium	13	K-Serie	150172	78,68	74,16	2,11	4,79
oxygène	8	K-Serie	24180	14,05	22,32	1,01	12,89
plomb	82	M-Serie	2014	5,50	0,68	0,20	6,55
carbone	6	K-Serie	1028	1,02	2,16	0,15	26,85
silicium	14	K-Serie	579	0,75	0,68	0,06	13,13
Total :				100,00	100,00		

Fig. 5.30 : Analyse EDS de l'échantillon II_2 (Al pur après cuisson)

Echantillon II_3 : Selon le rapport d'analyse EDS, on souligne la présence de 96,04% d'argent, 1,17% de silicium, 1,59 % d'oxygène, 0,44% du carbone et 0,76% d'aluminium.

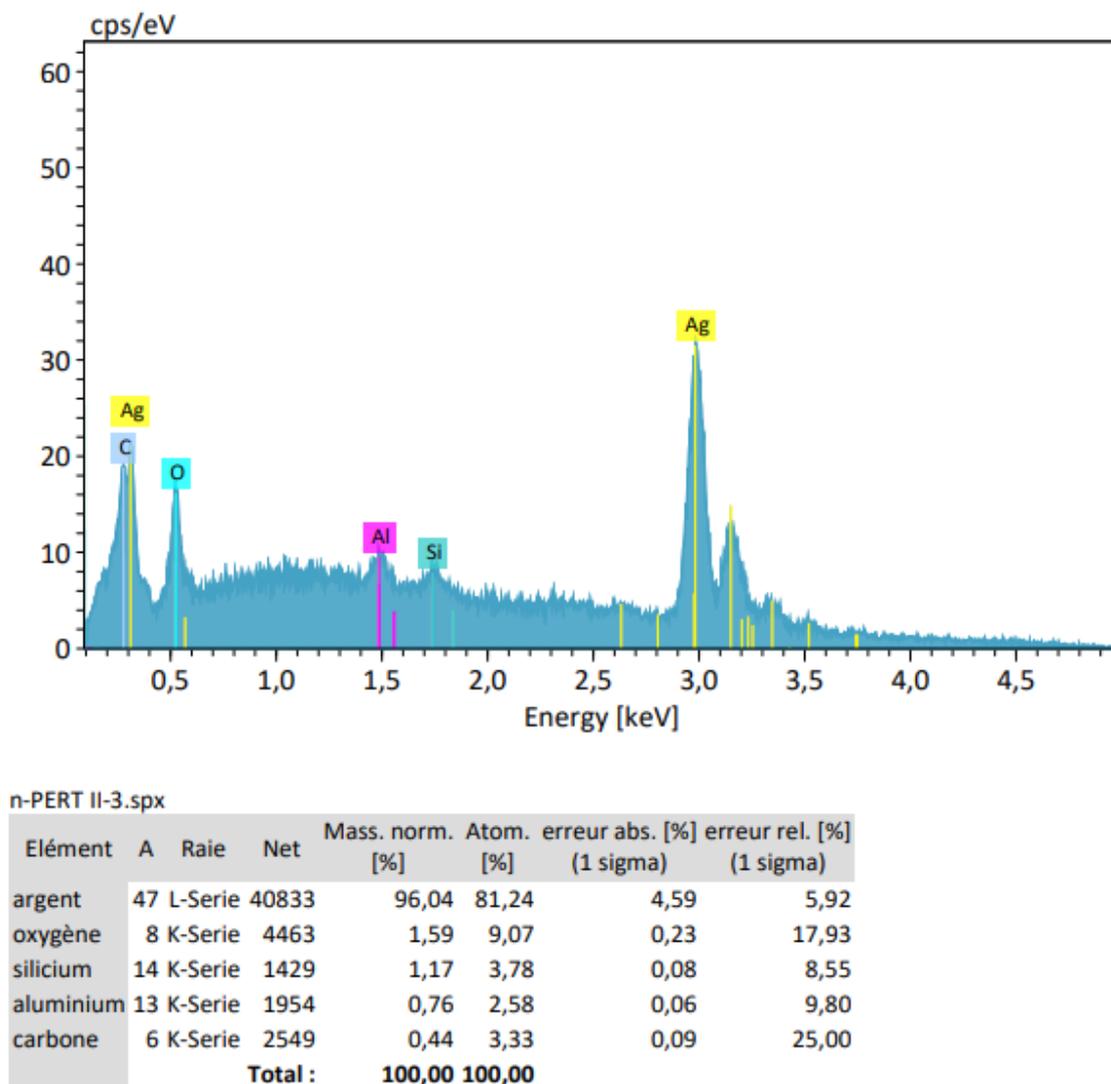
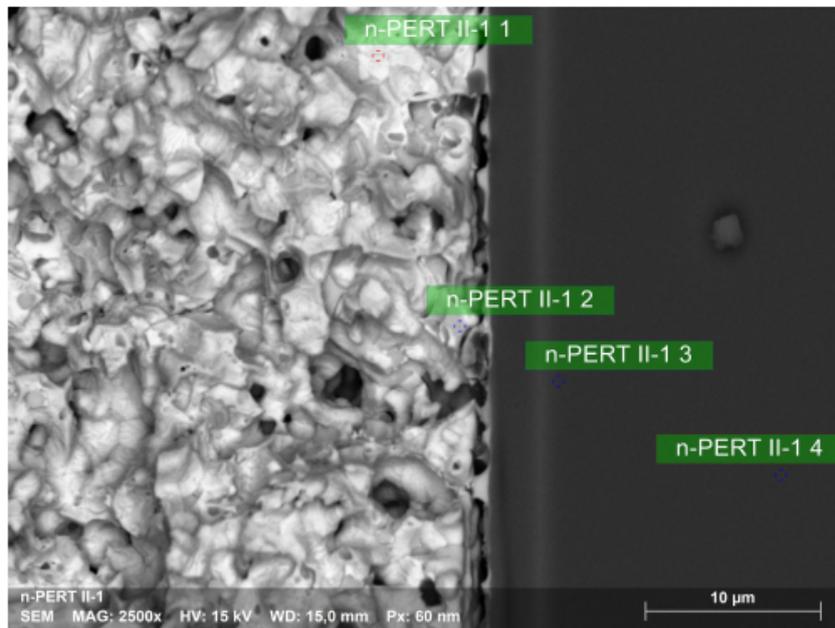
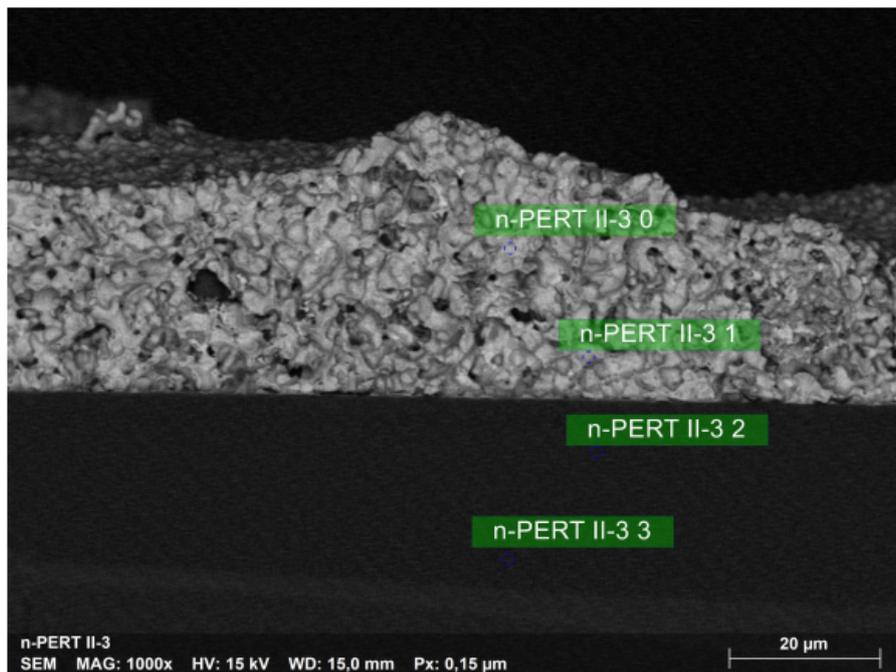


Fig. 5.31 : Analyse EDS de l'échantillon II_3 (Ag-1.34Al pur après cuisson)

Et selon ce même principe nous avons analysé les zones de contacts de l'échantillon II_1 représentant l'argent pur après cuisson ainsi que II_3 basé sur l'alliage Ag/Al aussi après cuisson.



(a) couche de contact de l'alliage II_1 .



(b) couche de contact de l'alliage II_3 .

Fig. 5.32 : Les couches de contact des alliages II_1 et II_3

Pour l'échantillon II_1 , nous avons analysé par EDS 04 zones, comme le montre la figure suivante :

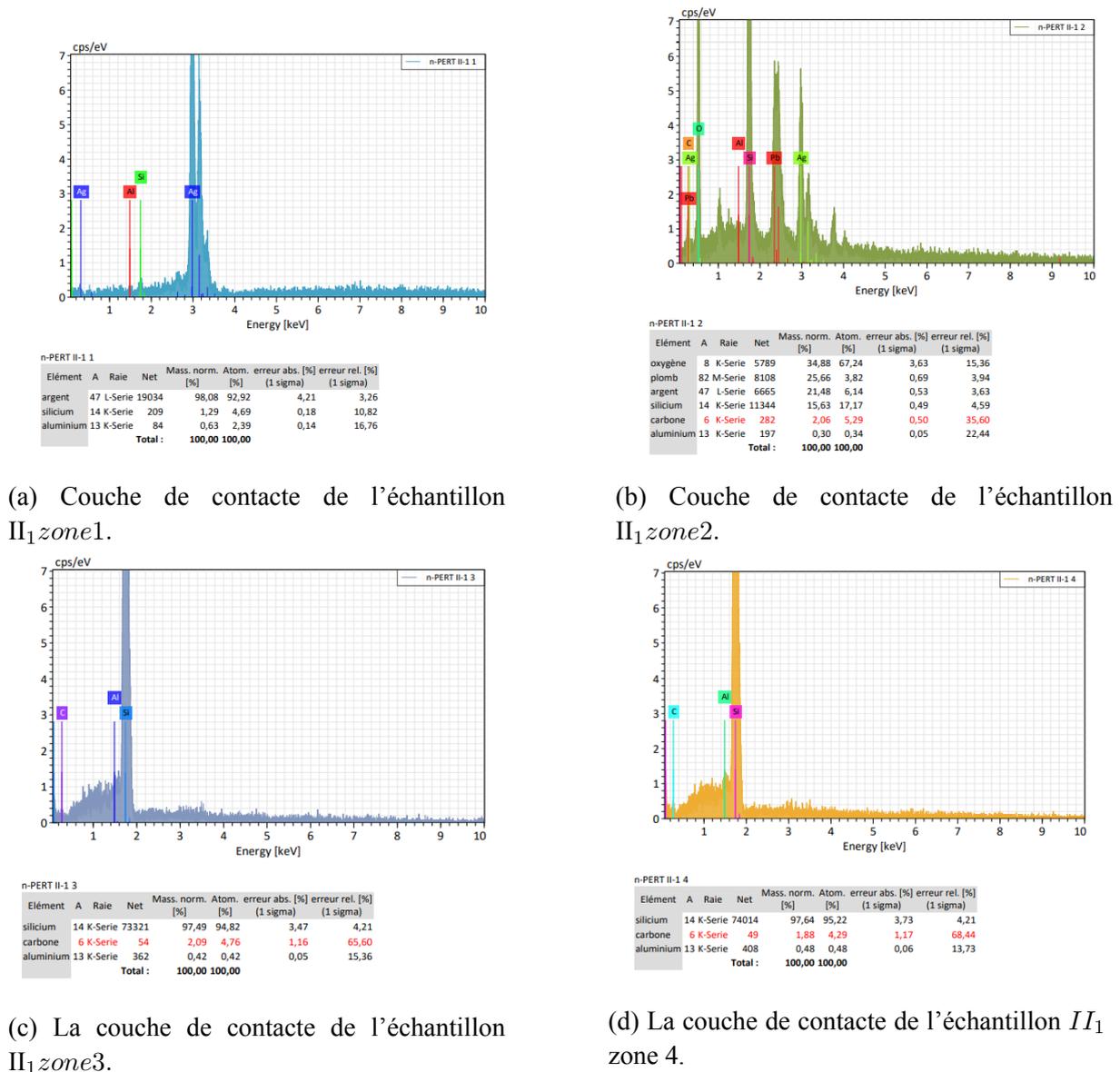


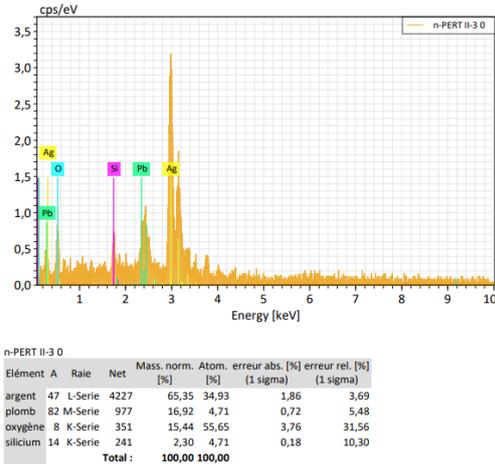
Fig. 5.33 : La couche de contact de l'échantillon II_1

Pour la première zone nous soulignons la présence de 98,08% d'argent, 1,29% de Si, ainsi que 0,63% d'aluminium avec une erreur relative d'ordre 10 et 16 respectivement pour le Si et l'Al. Quant à la deuxième zone, on note la présence de 21,48% d'argent, 25,66% de Pb, 15,63% de silicium du fait qu'on se rapproche de la surface métal / semi-conducteur et on note aussi 34,88% d'oxygène, 2,06% de carbone et 0,3% d'aluminium avec des erreurs relatives assez importantes. Et en ce qui concerne les zones 3 et 4, étant des zones du semi-conducteur on note la présence du silicium avec un pourcentage massique majoritaire de 97% ainsi qu'un faible %d'Al et de carbone avec des erreurs relatives grandes.

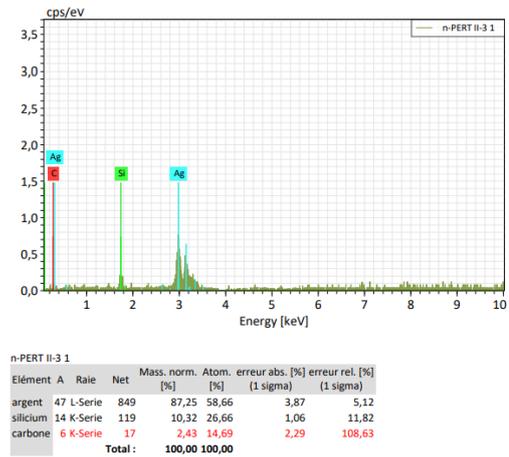
Pour l'échantillon II_3 , nous avons aussi analysé par EDS 04 zones, comme le montre la figure suivante : Pour la première zone nous soulignons la présence de 65,35% d'argent, 16,92%

Chapitre 5. Présentation des résultats et interprétation

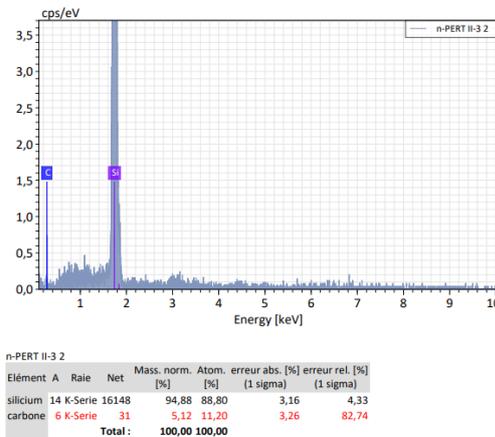
de Pb ainsi que 15,44% d'oxygène et 2,3% de silicium avec une erreur relative d'ordre 31 et 10 respectivement pour l'oxygène et l'Al. Quant à la deuxième zone, on note la présence de 87,25% d'argent, 10,32% de silicium et 2,43% de carbone avec des erreurs relatives assez importantes au sujet du Si et le carbone. Et en ce qui concerne les zones 3 et 4, étant des zones du semi-conducteur on note la présence du silicium avec un pourcentage massique majoritaire de 94% à 100% ainsi qu'un faible % de carbone avec des erreurs relatives grandes.



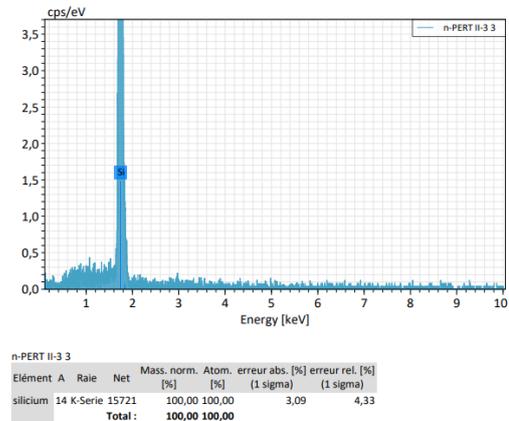
(a) Couche de contact de l'échantillon II_3 zone 1.



(b) Couche de contact de l'échantillon II_3 zone 2.



(c) La couche de contact de l'échantillon II_3 zone 3.



(d) La couche de contact de l'échantillon II_3 zone 4.

Fig. 5.34 : La couche de contact de l'échantillon II_3

5.3.2 Interprétation

Au sujet des échantillons métallisés avec de la pâte d'Ag pur, on observe une augmentation du pourcentage d'Ag après cuisson. Ce qui est logique considérant l'évaporation et la décomposition des espèces non-volatiles (solvants) durant le processus de cuisson.

Pour ce qui est de la quantité de la pâte d'Al après la cuisson nous avons constaté une diminution qui peut être expliquée par le fait qu'une petite quantité d'Al diffuse dans le substrat de silicium afin de créer une zone fortement dopée P+ [84].

Loin de ces éléments principaux l'analyse a souligné la présence de Si dans presque tous les échantillons avant et après cuisson. Ceci revient au fait que la plupart des compositions de fritte de verre contiennent une quantité importante d' SiO_2 d'où la présence du silicium dans presque tous les échantillons [84].

A propos des quantités d'oxygène trouvées dans tous les échantillons, celle-ci peut être expliquée par le fait que l'Al s'oxyde rapidement à l'air libre. Ainsi que le séchage qui a été effectué à 250°C a encore favorisé la croissance de cet oxyde. Ce qui est aussi le cas du silicium. De même l'analyse a noté la présence du Pb dans l'échantillon II_2 , qui revient au fait que certaines frites de verre contiennent du Pb dans leur composition [85].

Finalement la présence de traces de carbone peut résulter de la décomposition des espèces non volatiles qui étaient initialement dans les solvants organiques.

En ce qui concerne l'analyse des différentes zones des échantillons II_1 et II_3 .

Dans l'échantillon II_1 la concentration d'Argent diminue en profondeur du fait que l'argent massif est concentré en surface tandis que dans la couche de frite de verre nous notons une distribution plus au moins homogène (le schéma de contact est illustré par la figure 2.8). Dans la 2ème zone on remarque la présence de Pb qui est un des éléments de composition des frites de verre, de même pour la quantité de Si détecté. On remarque aussi une forte présence d'oxygène qui est peut-être présent sous forme d'oxyde de silicium (de la frite de verre).

Arrivant aux 3ème et 4ème zones, on tombe dans des concentrations de 97% de Si, du fait qu'il s'agit de zones dans le substrat de silicium.

Nous avons signalées que les concentrations d'Al et de carbone sont considérées comme étant erronées à cause des pourcentages d'erreurs absolues très élevés.

Concernant l'échantillon II_3 analysé zone par zone, l'ajout d'Al n'a pas été détecté par EDS. Cela peut être expliqué par le fait que les résultats EDS sont d'une sensibilité moyenne, en raison du volume d'analyse de l'EDS qui est d'une forme de poire. C'est pour cela que certaines particules de faible concentration peuvent être diluées et négligées dans ce volume. Ceci est considéré la majeure limitation de la méthode EDS. D'ailleurs c'est pour cette raison là qu'il

faut toujours confirmer les résultats par l’XPS.

En prenant donc en considération qu’on a seulement ajouté un pourcentage en masse de 1.34% de la pâte d’Al donc une très faible quantité. L’absence de l’Al dans la composition de cet échantillon est explicable [86].

5.4 Diffraction de rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes où on souligne différentes interactions possibles. Cette diffraction permet de connaître l’organisation de la matière. Et ce en exploitant le spectre de diffraction des rayons X qui consiste à relever directement les angles de Bragg (2θ en $^\circ$) pour chaque raie, ensuite les convertir en distances réticulaires d_{hkl} (en Å). Par la suite, en connaissant le mode de réseau, déduit à partir de ces distances, on a pu déterminer les plans (hkl) de chaque raie ainsi que le paramètre de la maille a (en Å). Sachant que les spectres X du diffractomètre à compteur sont enregistrés en fonction de l’angle de Bragg 2θ (l’intensité I en fonction de 2θ) et pour une anticathode de cuivre dont $\lambda = 1.540598 \text{ Å}$.

5.4.1 Observations et résultats

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons étudiés sont illustrés par les figures ci-dessous.

On a donc comparé les six échantillons avant et après cuisson, où les résultats sont présentés dans les deux tableaux 5.4 et 5.6.

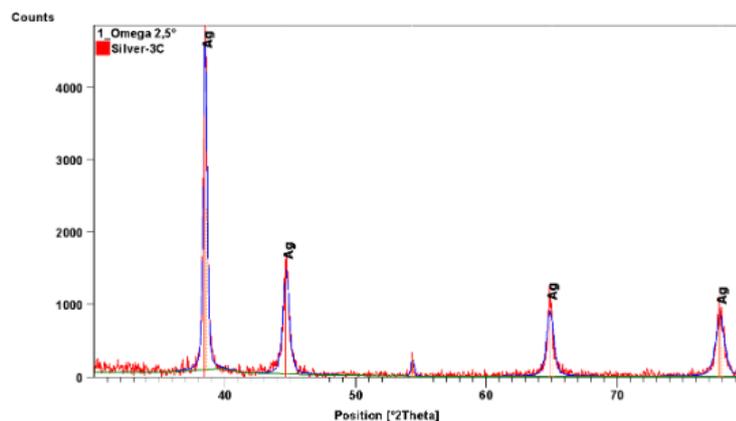


Fig. 5.35 : Diffractogramme des rayons X dz l’échantillon 1

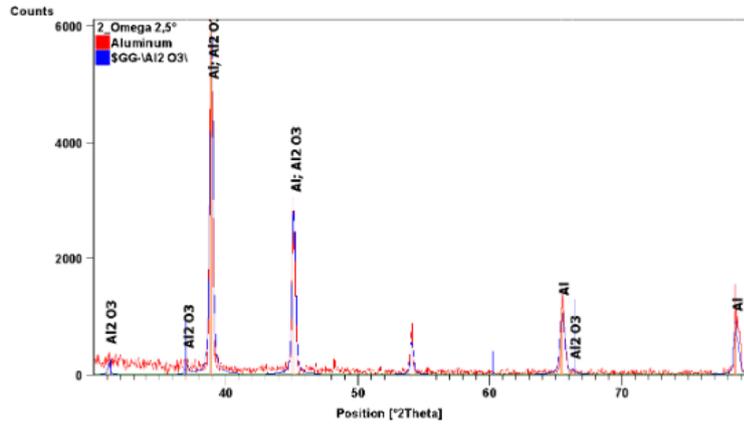


Fig. 5.36 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 2

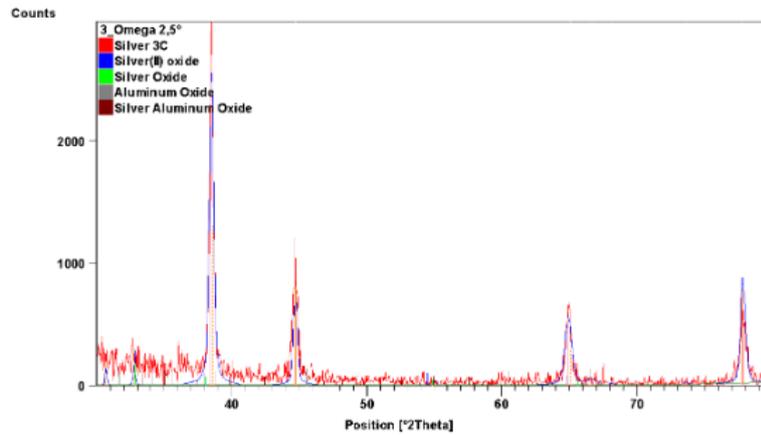


Fig. 5.37 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 3

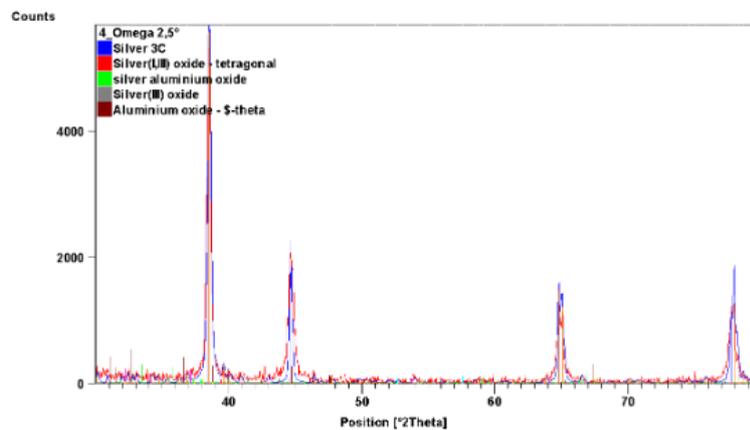


Fig. 5.38 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 4

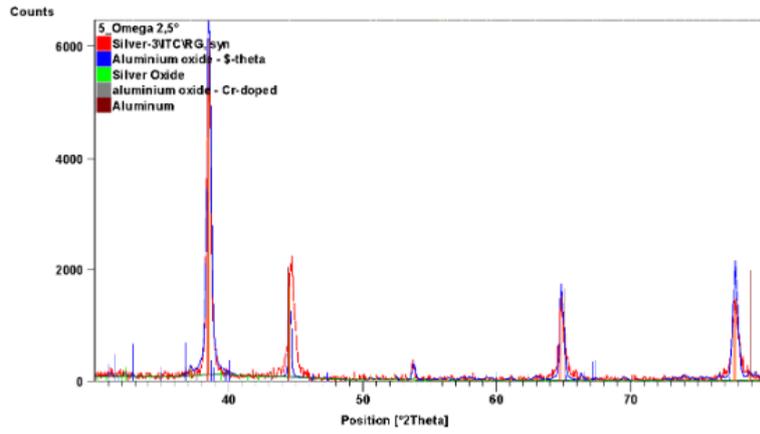


Fig. 5.39 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 5

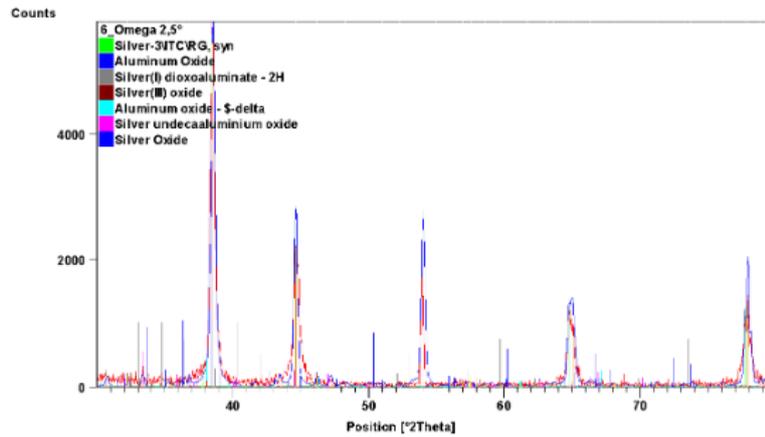


Fig. 5.40 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 6

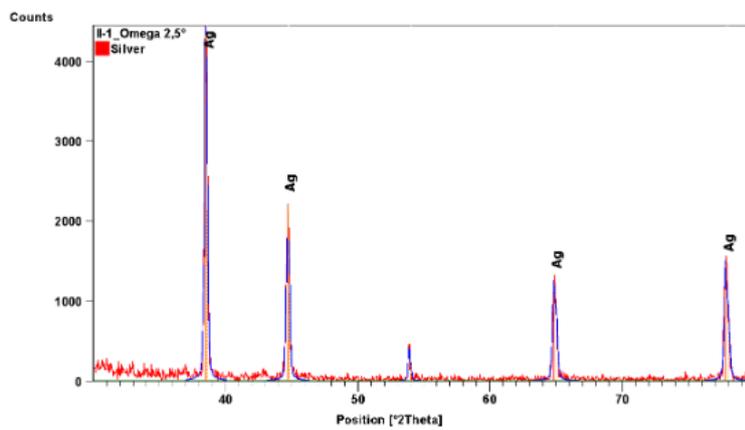


Fig. 5.41 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II₁

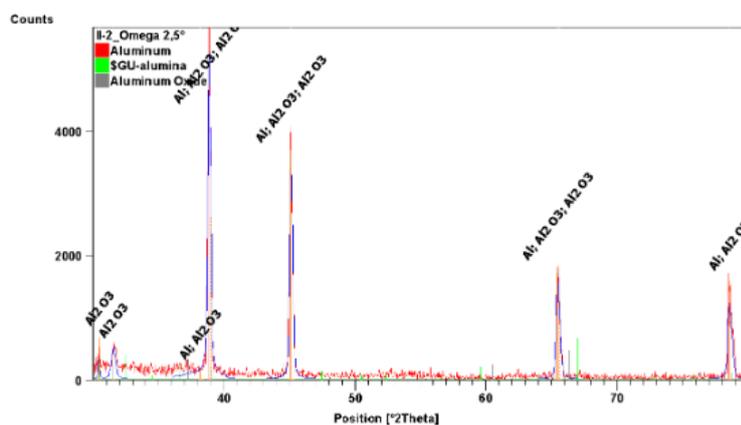


Fig. 5.42 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_2

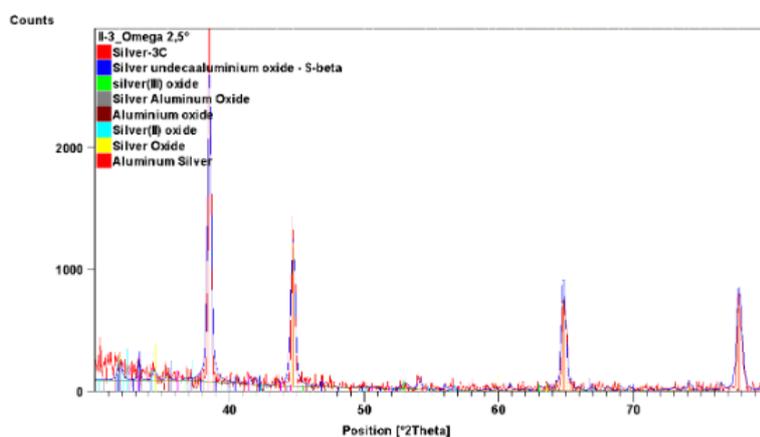


Fig. 5.43 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_3

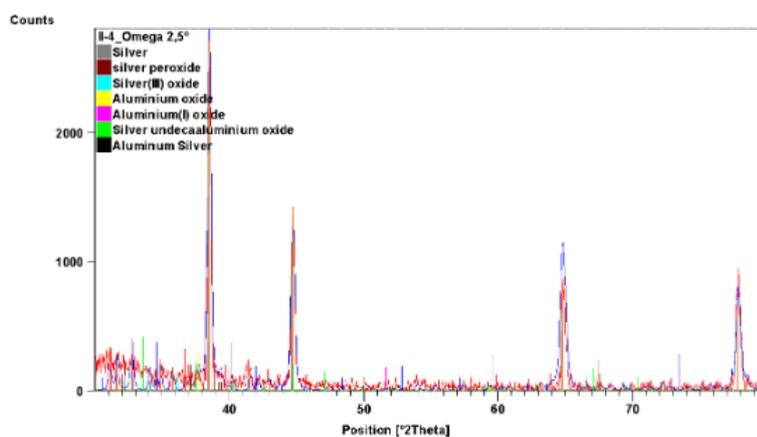


Fig. 5.44 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_4

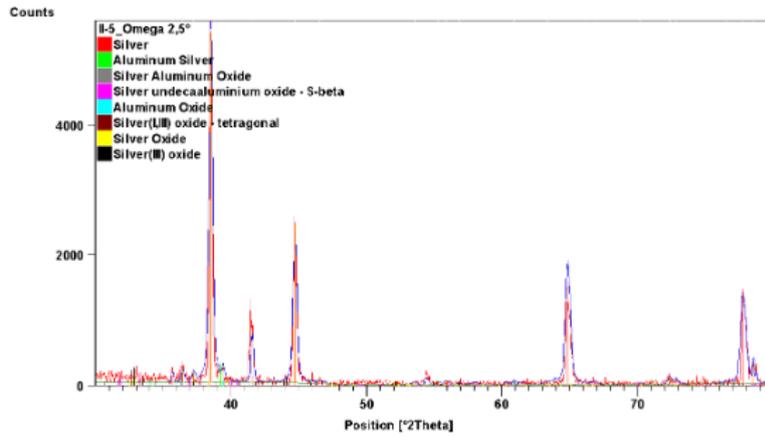


Fig. 5.45 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_5

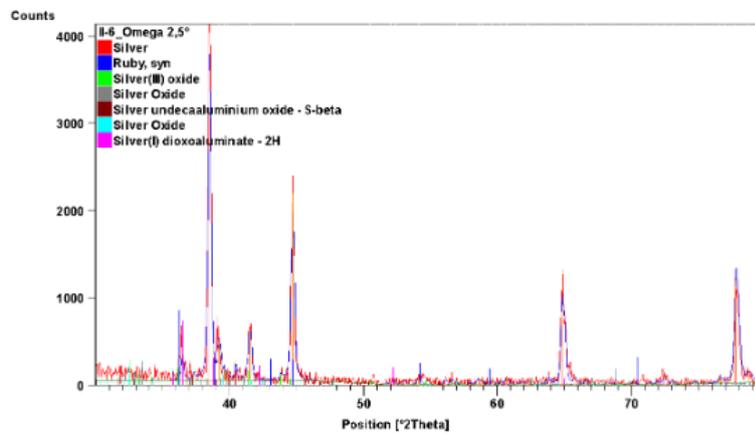


Fig. 5.46 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon II_6

Tab. 5.4 : Tableau regroupant les résultats DRX avant cuisson.

Avant cuisson				
Échantillon	Phase	Formule	Forme cristalline	Paramètre de la maille
1	Argent	Ag	CFC	$a = 4,0710 \text{ \AA}$
2	Aluminium Oxyde d'Aluminium (Alumine)	Al	CFC	$a = 4,0406 \text{ \AA}$
		Al_2O_3	CFC	$a = 7,9 \text{ \AA}$
3	Argent Oxyde d'Argent	Ag Ag_2O	CFC CS	$a = 4,0773 \text{ \AA}$ $a = 4,72 \text{ \AA}$
	Oxyde d'Aluminium et d'Argent	$AgAlO_2$	-	-
	Oxyde d'Argent	AgO	CFC	$a = 4,8160 \text{ \AA}$
	Oxyde d'Aluminium (Alumine)	Al_2O_3	-	-

4	Argent Oxyde d'Aluminium et d'Argent	Ag $Ag_{2,4}Al_{22}O_{34,2}$	CFC Hexagonale	a = 4,0857 Å a=5,5950 Å c=22,4880 Å
	Oxyde d'Argent	Ag_2O_3	Orthorhombrique à faces centrées	a=12,873 Å b=10,477 Å c=3,66 Å
	Oxyde d'Argent	AgO	Monoclinique simple	a=5,8592 Å b=3,4842 Å c=5,4995 Å
	Oxyde d'Al	AlO_3	Tétraгонаle centré Monoclinique à deux faces centrées Rhomboédrique Hexagonale	a=6,8830 Å c=9,1220 Å a= 11,7950 Å b= 2,9100 Å c=5,6210 Å a= 4,7590 Å c=12,9965 Å a=5,5440 Å c=9,0240 Å
5	Argent	Ag	CFC	a= 4,0862 Å
	Oxyde d'argent	AgO	Monoclinique simple	a=5,8592 Å b=3,4842 Å c=5,4995 Å
	Aluminium Oxyde d'Aluminium Oxyde d'aluminium	Al $Al_{2,427}O_{3,64}$ Al_2O_3	CFC Monoclinique simple Rhomboédrique	a= 4,0500 Å a=11,8540 Å b= 2,9040 Å c=5,6220 Å a= 4,7617 Å c=12,9947 Å
6	Argent	Ag	CFC	a = 4,0862 Å
	Oxyde d'argent	Ag_2O_3	Orthorhombrique à faces centrées	a=12,8730 Å b=10,477 Å c=3,66 Å
	Oxyde d'agent	Ag_3O	Héxagonale	a=5,3180 Å c=4,9510 Å
	Oxyde d'Ag/Al	$AgAl_{11}O_{17}$	héxagonale	a=5,5871 Å c=22,5131 Å
	Oxyde d'Al	$AgAlO_2$	héxagonale	a=2,8960 Å c=12,2190 Å
		$Al_{2,67}O_4$	Tétraгонаle	a=5,5990 Å c=23,6570 Å
		Al_2O_3	Rhomboédrique - Rhomboédrique -	a= 4,7606 Å c=12,9940 Å - a= 4,7607 Å c=12,9970 Å -

Tab. 5.6 : Tableau regroupant les résultats DRX après cuisson.

Après cuisson				
Échantillon	Phase	Formule	Forme cristalline	Paramètre de la maille
II_1	Argent	Ag	CFC	a = 4,0861 Å
II_2	Aluminium	Al	CFC	a = 4,0406 Å
	Oxyde d'Aluminium (Alumine)	Al_2O_3	- CFC	- a = 7,910 Å
II_3	Argent	Ag	CFC	a = 4,0772 Å
	Oxyde d'Argent	Ag_2O	CS	a = 4,72 Å
	Oxyde d'Argent	Ag_2O	Hexagonale	a = 4,7270 Å c = 7,8560 Å
		Ag_2O_3	Orthorhombique à faces centrées	a = 12,8690 Å b = 10,4900 Å c = 3,6638 Å
	Aluminium Argent	Ag_2O_3	CS	a = 4,9040 Å
		Ag_3Al	CS	a = 6,9460 Å
	Oxyde d'Ag/Al	$AgAl_{11}O_{17}$ $AgAlO - 2$	Hexagonale -	a = 5,6026 Å c = 22,5489 Å -
Oxyde d'argent	AgO	Monoclinique simple	a = 5,8500 Å b = 3,4800 Å c = 5,5000 Å	
Oxyde d'Al	Al_2O_3	Rhomboédrique	a = 4,7212 Å c = 12,8720 Å	
II_4	Argent	Ag	CFC	a = 4,0861 Å
	Oxyde d'argent	Ag_2O	Monoclinique simple	a = 5,8544 Å b = 3,4825 Å c = 5,4966 Å
		Ag_2O	Orthorhombique à faces centrées	a = 12,8730 Å b = 10,4770 Å c = 3,6600 Å
	Argent Aluminium	Ag_3Al	CC	a = 3,2500 Å
	Oxyde d'aluminium et d'argent	$AgAl_{11}O_{17}$	Héxagonale	a = 5,5871 Å c = 22,5131 Å
	Oxyde d'Al	Al_2O	CFC	a = 4,9800 Å
		Al_2O_3	Monoclinique à deux faces centrées Rhomboédrique	a = 11,7950 Å b = 2,9100 Å c = 5,6210 Å a = 4,7606 Å c = 12,9940 Å

II ₅	Argent	Ag	-	-	
	Oxyde d'argent	Ag ₂ O ₃	CFC	a = 4,0861 Å a=12,8730 Å b=10,4770 Å c=3,6600 Å	
	Argent Aluminium	Ag ₃ Al	Orthorhombrique à faces centrées	CC	a = 3,2500 Å
	Oxyde d'argent	Ag ₃ O ₄	Monoclinique simple	a=3,5787 Å b=9,2079 Å c=5,6771 Å	
	Oxyde d'Al/Ag	AgAl ₁₁ O ₁₇	Héxagonale	a=5,6026 Å c=22,5489 Å	
	Oxyde d'Argent	AgAlO ₂	-	-	
	Oxyde d'Aluminium	AgO	Tétraгонаle	a=6,8830 Å c=9,1220 Å	
II ₆	Oxyde d'Aluminium	Al ₂ O ₃	C	a= 7,9200Å	
	Argent	Ag	CFC	a = 4,0861 Å	
	Oxyde d'argent	Ag ₂ O ₃	Orthorhombrique à faces centrées	a=12,8690 Å b=10,4900 Å c=3,6638 Å	
	Oxyde d'aluminium et d'argent	Ag ₃ O ₄	Monoclinique simple	a=3,5787 Å b=9,2079 Å c=5,6771 Å	
		AgAl ₁₁ O ₁₇	Hexagonale	a=5,6026 Å c=22,5489 Å	
		AgAlO ₂	Hexagonale	a=2,8960 Å c=12,2190 Å	
	Oxyde d'argent	AgO	Monoclinique simple	a=5,8517 Å b=3,4674 Å c=5,4838 Å	
Oxyde d'Aluminium	Al ₂ O ₃	Rhomboédrique	a= 4,6200 Å c=12,5700 Å		

La comparaison des six échantillons avant et après cuisson :

Premier échantillon : Pour l'échantillon métallisé par une pâte d'Ag pur on note une légère augmentation dans le paramètre de la maille d'argent de 4,0710 Å avant cuisson à 4,0861 Å après cuisson.

Pour ce qui est de l'oxydation de l'échantillon, nous n'avons pas noté la formation d'oxyde d'argent du fait que ce dernier s'oxyde moins facilement que le silicium et l'aluminium. Et si on

veut rentrer en détails le cas de l'argent est cependant particulier, il ne réagit pas avec l'oxygène de l'air pour former un oxyde. Mais en fait il s'enrichit en oxygène, qui chemine peu à peu de la surface vers l'intérieur, par diffusion. [87]

Deuxième échantillon : Pour l'échantillon métallisé par une pâte d'Al pur on note que la pâte avant frittage contient de l'aluminium et de l'alumine les deux d'un réseau CFC par contre après chauffage on note la formation d'Alumine amorphe et une légère augmentation de 0.01\AA du paramètre de maille de l'alumine cristallin après cuisson.

On explique l'augmentation du paramètre de la maille par le chauffage rapide que nous avons effectué. Et pour ce qui est de l'oxydation de l'aluminium : d'une part il est connu que l'aluminium s'oxyde lentement en se recouvrant d'une fine couche d'alumine sur toute sa surface. L'alumine (ou oxyde d'aluminium) s'incruste en surface et est imperméable à l'air. Ainsi, le métal est totalement auto-protégé. [88]

D'autre part du fait que le silicium a tendance à s'oxydé, des couches minces de dioxyde de silicium se développent spontanément sur les wafers de silicium par oxydation thermique. Et la réaction de l'aluminium avec ce dernier formera l' Al_2O_3 . [89]

Troisième échantillon : Pour l'échantillon métallisé par une pâte $\text{Ag}1.34\%\text{Al}$ on note avant la cuisson la présence de l'Ag sous forme cristalline CFC, ainsi que les deux types d'oxyde d'Ag : l' Ag_2O d'une forme cristalline CS et l'AgO d'une forme CFC, en plus d'un oxyde d'argent et d'aluminium AgAlO_2 et l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) amorphes.

Après cuisson l'Ag garde le même paramètre de maille. Et on note une variation de types d'oxydes d'argent. On note Ag₂O de forme hexagonale, Ag₂O₃ de formes orthorhombique à face centrées et CS ainsi que l'AgO de forme monoclinique simple.

De même pour les oxydes d'aluminium, l'alumine existe toujours cristallisé sous forme rhomboédrique, en plus de la formation de nouveaux oxydes d'argent et d'aluminium tels que $\text{AgAl}_{11}\text{O}_{17}$ sous forme hexagonale et l' AgAlO_2 d'une structure amorphe.

On remarque la formation d'une nouvelle phase qui n'existait pas avant cuisson. C'est la phase Aluminium Argent Ag₃Al qui est d'une forme CS.

Quatrième échantillon : Pour l'échantillon métallisé par la pâte Ag 4,1% Al on remarque aussi une légère augmentation de la taille de la maille d'Argent en gardant toujours la structure cristalline CFC. Pour ce qui est de l'oxyde d'argent l'Ag₂O₃ d'une structure orthorhombique à faces centres existe toujours tandis que l'AgO avec ses deux structures a disparu ainsi qu'une formation de l'Ag₂O₂ ayant une structure monoclinique simple.

On souligne également la formation de de l'alliage Ag₃Al de structure cubique centrée et l'oxyde d'alliage Ag Al₁₁O₁₇ de structure hexagonale et pour ce qui concerne l'oxyde d'aluminium on remarque la disparition de Al₂O₃ de structure hexagonale et apparition d'un de

structure amorphe ainsi que la formation du nouveau oxyde qui se trouve être Al_2O_3 sous une forme cristalline CFC. On remarque l'absence de l'aluminium comme élément pur.

Cinquième échantillon : Au sujet de l'échantillon métallisé par Ag 7.8% Al, cette fois-ci nous soulignons la présence de l'aluminium pur avec une structure cristalline CFC avant la cuisson seulement. Concernant l'argent on note sa présence avec les mêmes caractéristiques avant et après la cuisson.

Après chauffage l'oxyde d'argent Ag_2O a changé de structure en allant d'une structure monoclinique simple en une structure tétragonale, ainsi que la disparition de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , Al_2O_3 . On note également la formation de l'alliage Ag_3Al sous une forme cristalline CC et les oxydes suivants : Ag_3O_4 qui a une structure monoclinique simple, Ag_2O_3 sous forme orthorhombique à faces centrées, Ag_2O avec une structure amorphe et l'hexagonale $AgAl_11O_{17}$.

Sixième échantillon : Par rapport à l'échantillon métallisé par la pâte d'Ag 9,81% Al on remarque après la cuisson la présence toujours de l'argent sous forme CFC et de l'oxyde d'argent Ag_2O_3 sous forme orthorhombique à face centrée. Ainsi que la disparition du Ag_3O et du Al_2O_3 et la formation du Ag_3O_4 et du Ag_2O avec une structure cristalline monoclinique simple. Tandis qu'il reste la structure rhomboédrique seulement de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

5.4.2 Interprétation

Au sujet de l'augmentation du paramètre de la maille, l'élévation rapide de la température augmente le volume de l'atome et donc celui de la maille ce qui explique la variation de son paramètre. On explique le fait qu'il s'agit d'une légère augmentation sans même avoir changé la forme cristalline par la rapidité du traitement de chauffage et du refroidissement sans oublier qu'on est pas dans un cas de matériau polymorphe.

En se référant aux 4 derniers échantillons on peut conclure que l'ajout d'Aluminium a favorisé la formation d'oxyde d'Ag car on a remarqué la présence des oxydes d'Ag seulement dans les échantillons métallisés avec une pâte d'Ag Al à différentes compositions. Ceci est très logique car on sait très bien que l'argent présente une sensibilité à l'action de l'atmosphère et notamment à la sulfuration. Et afin d'empêcher ou retarder l'apparition de ce phénomène, plusieurs voies ont été explorées. Où l'une d'elles consiste à ajouter à l'argent des éléments d'addition qui modifient sa réactivité superficielle : principalement des éléments silicium, germanium et aluminium qui forment des oxydes stables et protecteurs. [90]

Et selon l'étude «Fonctionnalisation de surface des oxydes métalliques par des SAMs dipolaires ; application aux cellules photovoltaïques» [91], les oxydes métalliques constituent une solution prometteuse pour améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques. Quant à

la cuisson, elle aussi a favorisé la formation de plusieurs formules et formes d'oxydes d'Aluminium, d'Argent et d'argent-aluminium. On explique la grande diversité de formes cristallines observables dans nos échantillons par fait que la forme d'un cristal est bien définie par la composition chimique du minéral, qui va induire un agencement particulier des atomes au sein de la structure cristalline. Et à propos du changement de formes ceci revient à la dépendance du cristal de la place qui lui est disponible au moment de la cristallisation. Autrement dit, pour une même composition et une même structure cristalline, on peut obtenir des cristaux automorphes. [91]

Enfin, on souligne aussi que le fait que le paramètre de maille de l'aluminium est plus petit que celui de l'argent alors afin de former la solution solide l'aluminium se met en substitution aux atomes d'argent.

Conclusion et perspectives

Ce travail nous a permis de nous initier au monde du photovoltaïque ainsi qu'au processus de fabrication des cellules solaires en se focalisant sur la métallisation qui est l'objet principal de notre étude. Evidemment, la visée de notre travail était de réaliser et de caractériser différents contacts métalliques sur la cellule solaire.

Pour ce faire, nous avons préparé des combinaisons de pâtes métalliques Argent/Aluminium puis métallisé des cellules en silicium monocristallin par sérigraphie. Ces cellules ont ensuite subi une cuisson par un recuit rapide sous atmosphère contrôlée suivant cinq différents profils de températures dans le but de créer les contacts. Ceci nous a permis de visualiser l'effet de la température ainsi que l'effet de l'ajout d'aluminium à la pâte d'argent.

Les échantillons résultants de cette procédure avaient été caractérisés par microscopie optique, microscopie électronique à balayage MEB, spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB, ainsi qu'une caractérisation par diffraction des rayons X.

Grâce à ces différentes méthodes utilisées, on a pu visualiser la morphologie des surfaces des cellules métallisées avant et après cuisson, ce qui nous a donné une idée sur la taille ainsi que la forme des poudres métalliques incluses dans les pâtes. Nous avons également pu avoir une idée sur la cristallisation des particules d'Ag, d'Al et d'Ag/Al ainsi que leurs oxydes. De plus grâce aux résultats d'EDS nous avons complété notre étude par la détermination de la composition chimique des contacts métalliques.

Les principaux résultats auxquels nous avons abouti sont les suivants :

- La taille des particules métalliques jouent un rôle important sur les performances des cellules.
- La microscopie optique a illustré que, plus on ajoute de l'Aluminium, plus on aura des porosités dans la structure métallique ce qui est néfaste pour la cellule. Par contre pour un pourcentage très faible d'aluminium, on trouve moins de porosités. Ce résultat conforte les travaux de recherche dans ce domaine.
- Les résultats du MEB ont montré le phénomène de coalescence dans les échantillons après cuisson. On a pu identifier la frite de verre en se basant sur des anciennes recherches. Aussi, nous avons observé un phénomène d'explosion des particules d'aluminium qui a été expliqué en se référant à des recherches sur les particules d'aluminium et leur comportement d'explosion dans un flux d'air. En effet, comme la cuisson a été faite dans un four sous atmosphère contrôlée, cette explosion résulte des pressions d'oxygène et d'azote utilisées.
- En se basant sur les résultats de la DRX qui donnent une idée globale sur la cristallographie des contacts métalliques, nous avons conclu que l'ajout de la pâte d'aluminium a favorisé

l'oxydation d'argent et la formation d'oxydes Ag/Al, ce qui est considéré désirable par rapport aux performances des cellules solaires.

- Le choix de la composition optimale parmi les pâtes métallisées nécessite des travaux de caractérisations électriques.

-

Finalement, il faut noter que ce sujet est riche en perspectives.

- A titre d'exemple, ce travail pourra être complété par l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche de la pâte ainsi que l'utilisation de plusieurs marques de pâtes sachant que celle-ci est constituée de poudre et de fritte de verre et du support organique, ce qui peut influencer directement les performances de la cellule [10].
- Aussi, le volet « caractérisation électrique des contacts » est également impératif et non négligeable car permettant de conforter les résultats des caractérisations structurales que nous avons effectué.

Références bibliographiques

[1] Sébastien Thibert. Etude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques en silicium. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2014. Français. <NNT : 2014GRENI025>. <tel-01127018>.

Disponible à l'adresse suivante : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127018>

[2] Thomas Mambrini. Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies. Météorologie. Université Paris Sud – Paris XI, 2014. Français. ffNNT : 2014PA112380ff. fftel-01164783. Disponible à l'adresse suivante : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01164783>

[3] Misitia Ravaloson. Les énergies fossiles : Préparer un exposé sur les énergies fossiles. Disponible à l'adresse suivant : Les énergies fossiles | Mtaterre.

[4] BENABDELLAZIZ Merouane. BRITEL El Hocine. Influence des paramètres de co-diffusion sur les propriétés électriques d'une cellule photovoltaïque de type n. Mémoire de fin d'étude Génie des matériaux. École nationale polytechnique, 2020, 96 p. Format PDF.

[5] Joël Cossardeaux. Le CO2 rejeté par les énergies fossiles à un niveau record en 2021. Journal Les Echos [En ligne]. Disponible à l'adresse suivant : Le CO2 rejeté par les énergies fossiles à un niveau record en 2021 | Les Echos.

[6] CABRERA CAMPOS, Enrique, 2013. Screen Printed Silver Contacting Interface in Industrial Crystalline Silicon Solar Cells [Dissertation]. Konstanz : University of Konstanz. Disponible à l'adresse suivante : <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:352-254153>

[7] Mr ALLEM Hocine. Etude de l'influence de la couche d'oxyde interfaciale sur les paramètres d'une cellule solaire à conversion photovoltaïque du type MIS. FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE. UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU 2009. Format PDF.

[8] Sébastien Thibert. Study of the front side metallization of silicon solar cells [En ligne]. Grenoble INP-Pagora 2014. Disponible à l'adresse suivante : Métallisation, cellule photovoltaïque, silicium, metallization, silicon solar cell (inpg.fr)

[9] EMILIANO BELLINI. La capacité solaire mondiale pourrait atteindre 1 448 GW en 2024. Pv magazine 17 juin 2020 [En ligne]. Disponible à l'adresse suivant : La capacité solaire mondiale pourrait atteindre 1 448 GW en 2024 – pv magazine France (pv-magazine.fr).

[10] Thorsten Dullweber and Loic Tous. IET ENERGY ENGINEERING SERIES 174. Silicon Solar Cell Metallization and Module Technology. The Institution of Engineering and Technology. Format PDF.

[11] Eclairages solaire professionnels Kits solaires. L'énergie solaire dans le monde [En ligne]. Disponible à l'adresse suivant : L'énergie solaire dans le monde - SOLTYS. [12] Blog officiel deLendopolis. Où en est le développement de l'énergie solaire dans le monde? [En ligne]. Disponible à l'adresse suivant : <https://blog.lendopolis.com/energies-renouvelables/panorama-energie-solaire-monde/>

[13] EDF. Le solaire photovoltaïque en chiffres [En ligne]. Disponible à l'adresse suivant : Le solaire photovoltaïque en chiffres | EDF FR.

[14] Planète énergies. L'essor du solaire photovoltaïque. Le développement du solaire photovoltaïque dans le monde [en ligne]. Publiée le 12 janvier 2015 et mise à jour le 14 février 2022. Disponible à l'adresse suivant : Le développement du photovoltaïque dans le monde | Planète Énergies (planete-energies.com).

[15] La Tribune Afrique de l'énergie by Enedis. Énergie solaire : les pays africains champions en la matière [en ligne]. Publiée le 01 octobre 2019. Disponible à l'adresse suivant : énergie solaire Afrique enedis (latribune.fr).

[16] BONNEAUX Déodat. DAVID Lucien. DUMAS Adrien. GERMAIN Simon. Olympiades de la Physique 2004. Etudes des cellules photovoltaïques [En ligne]. Lycée Jean Monnet-ANNEMASSE. Disponible à l'adresse suivant :

https://odpf.org/images/archives_ocs/11eme/memoires/gr-9/memoire.pdf.

[17] Wikipédia l'encyclopédie libre. Énergie solaire photovoltaïque [En ligne]. Disponible à l'adresse suivant : Énergie solaire photovoltaïque — Wikipédia (wikipedia.org).

[18] Léria Collaro. Energie solaire : définition et différents types d'exploitation [En ligne]. Mise à jour le 05 avril 2022. Disponible à l'adresse suivant : Energie solaire : définition et différents types d'exploitation - Opéra Energie (opera-energie.com).

[19] H. Mathieu, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", 2ème Edition, Masson, 1990.

[20] Mr BOUANANI BOUALEM. Étude Technologique et Electrique Des Cellules Solaires en Couches Minces à Hétérojonctions ZnO/CdS/CIGS Utilisant le logiciel Atlas de Silvaco. Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbés Faculté de technologie 2014/2015. Format PDF.

[21] OPI-Resource numérique. Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux. Isolant, semi-conducteur, conducteur [En ligne]. Disponible à l'adresse suivant : Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux - Isolant, semi-conducteur, conducteur (optique-ingenieur.org).

[22] Journal du net. Semi-conducteur : définition, usages et raisons de la pénurie de ce matériau [En ligne]. Mise à jour le 02/11/21. Disponible à l'adresse suivant : Semi-conducteur : définition, usages et raisons de la pénurie de ce matériau (journaldunet.fr).

[23] David Reaux. Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si₃N₄/c-Si) : modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface. Science des matériaux [cond mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2017. Français. <NNT : 2017SACLS174>. <tel 01613084>. Disponible à l'adresse suivante : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01613084>.

[24] PDFprof.com. Energie solaire photovoltaïque – ppt [En ligne]. Caractéristique courant tension puissance d'une cellule. Disponible à l'adresse suivante : caractéristique courant tension panneau photovoltaïque (pdfprof.com).

[25] Capteurs solaires photovoltaïques. Technologies de cellules photovoltaïques [En ligne]. Disponible à l'adresse suivante : Chapitre 5 : Capteurs solaires photovoltaïques (uadb.edu.sn).

[26] Photovoltaïque.info. TECHNIQUES DE FABRICATION DES MODULES AU SILICIUM [En ligne]. Disponible à l'adresse suivante : Photovoltaïque.info - Techniques de fabrication des modules au silicium.

[27] My power. Engie. Panneaux photovoltaïques et solaires Cellule photovoltaïque : fonctionnement, types, rendement [En ligne]. Mise à jour le 14/12/2021. Disponible à l'adresse suivante : Cellule photovoltaïque : fonctionnement, types, rendement (engie.fr).

[28] Eco infos Energies renouvelables. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [en ligne]. Mise à jour le 7 janvier 2022. Disponible à l'adresse suivante : Photovoltaïque : Cellule photovoltaïque - Les Énergies Renouvelables (les-energies-renouvelables.eu).

[29] Benjamin Kerthe. Fabrication des panneaux solaires [En ligne]. Publié le 20 mai 2022. Disponible à l'adresse suivante : Fabrication des panneaux solaires – panneauxolaire.com.

[30] Hélène TAP. La Physique des Semi-conducteurs. Institut National Polytechnique de Toulouse. Éditions des Ressources Pédagogiques Ouvertes de Toulouse INP. Version du 23 septembre 2020 [En ligne]. Disponible à l'adresse suivante : La Physique des Semi-conducteurs (inp-toulouse.fr). [31] S.M. Sze, "VLSI Technology", 2nd edition, McGraw-Hill International Editions, 1988.

[32] Professeur Olivier Bonnaud. Professeur Constantin Diaconescu. Éric Chartier. Samuel Vermeulen. Peter Münster. Sébastien Champion. Dojan Danilovic. Antti Luukko. Johanna Luukko. Jussi Salo, Mikko Peipponen. Jyri Roihuvuo. Pertti Silventoinen. Module Pédagogique d'initiation à la Microélectronique [En ligne]. European Association for Education in Electrical and

Information Engineering. Club EEA : Association des Enseignants et des Chercheurs en EEA. Disponible à l'adresse : EAEEIE Présentation des modules d'enseignement (univ-rennes1.fr).

[33] Prof A.Chibani technologie des semiconducteurs, Partie05 (technologie du doppage), plateforme de formation e-learning, faculté des sciences, département de physique, univ-annaba. Disponible à l'adresse :

https://elearning-deprecated.univ-annaba.dz/pluginfile.php/65264/mod_resource/content/1/Partie.

[34] Jaeger, Richard C. (2001). "Oxydation thermique du silicium". Introduction à la fabrication microélectronique. Rivière Upper Saddle : Prentice Hall . ISBN 978-0-201-44494-0. Disponible à l'adresse : Oxydation thermique (stringfixer.com).

[35] Panneaux photovoltaïque. Chapitre 02 : Conception d'un panneau et matériaux utilisés : Fabrication des cellules photovoltaïques [En ligne]. Disponible à l'adresse suivante : 6°) Fabrication des cellules photovoltaïques - Panneaux Photovoltaïques (google.com).

[36] dsneg. Sérigraphie et co-cuisson pour la fabrication de cellules solaires [En ligne]. Publié le 20 mai 2021. Disponible à l'adresse suivante : Sérigraphie co-cuisson pour la fabrication de cellules solaires - Knowledge - DS New Energy (dsnsolar.com).

[37] Fritz S. 'Contact formation of Ag/Al screen-printing pastes to heavily BDoped c-Si'. Konstanz; 2016 [38] Cheek G.C., Mertens R.P., van Overstraeten R., Frisson L. 'Thick-film metallization for solar cell applications'. IEEE Transactions on Electron Devices. 1984;31:602–9. [39] Schubert G. 'Thick Film Metallisation of Crystalline Silicon Solar Cells : Mechanisms. Models and Applications [PhD Thesis]'. Konstanz : Universität Konstanz; 2006.

[40] Hörteis M., Gutberlet T., Reller A., Glunz S.W. 'High-temperature contact formation on N-type silicon : basic reactions and contact model for seedlayer contacts'. Advanced Functional Materials. 2010;20:476–84.

[41] Hong K.-K., Cho S.-B., Huh J.-Y., Park H.J., Jeong J.-W. 'Role of PbO based glass frit in Ag thick-film contact formation for crystalline Si solar cells'. Metals and Materials International. 2009;15:307–12.

[42] Fields J.D., Ahmad M.I., Pool V.L., Yu J., van Campen D.G., Parilla P.A. 'The formation mechanism for printed silver-contacts for silicon solar cells'. Nature Communications. 2016;7:11143.

[43] General Electric. 'Conductive Varnish'. 1933.

[44] Christensen Carl J., Rigterink Merle D., Treptow Arnold W. 'Metallizing composition'. Patent US2461878A.

[45] Gray Robert B., Steele Raymond H. 'Silver paint'.

- [46] Dhamrin M., Suzuki S., Kikuchi K., Nakahara M., Morishita N. 'Paste composition and method for forming silicon germanium layer'. Patent US10916423B2.
- [47] Haruzo Katoh T.W. 'Aluminum paste composition and solar cell element using the same'.
- [48] Roberts F.M., Wilkinson E.L.G. 'The effects of alloying material on regrowth-layer structure in silicon power devices'. *Journal of Materials Science*. 1971;6:189–99.
- [49] oshikawa T., Morita K. 'Solid solubilities and thermodynamic properties of aluminum in solid silicon'. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150:G465.
- [50] Navon D., Chernyshov V. 'Retrograde solubility of aluminum in silicon'. *Journal of Applied Physics*. 1957;28:823–4.
- [51] Del Alamo J., Eguren J., Luque A. 'Operating limits of Al-alloyed high-low junctions for BSF solar cells'. *Solid-State Electronics*. 1981;24:415–20.
- [52] Macdonald D., Geerligs L.J. 'Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in P- and N-type crystalline silicon'. *Applied Physics Letters*. 2004;85:4061–3.
- [53] Kopecek R., Buck T., Libal J., et al. Large area N-type multicrystalline silicon solar cells with B-emitter : efficiencies exceeding 14%. 15th International Photovoltaic Science Engineering Conference ; 2005. pp. 892–4.
- [54] Fritz S., Konig M., Riegel S., Herguth A., Horteis M., Hahn G. 'Formation of Ag/Al screen-printing contacts on B emitters'. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2015;5:145–51.
- [55] Présentation de la sérigraphie, Centre de Recherche des Technologie des Semi-Conducteurs.
- [56] Orion industry. Machine de sérigraphie [En ligne]. Disponible à l'adresse suivante : Spatules, cadre, armoires de rangement pour processus de sérigraphie de crème à braser (orion-industry.com).
- [57] FROBERT Matériel. Matériel pour les industries de la couture. Four Electrique pour petite sérigraphie PICCOLO [En ligne]. Disponible à l'adresse suivante : PICCOLO, Tunnel de séchage PICCOLO- Frobert Matériel (frobertymatériel.com).
- [58] Capteurs solaires photovoltaïque, chapitre 05 cours MIERS 423- Masters interuniversitaires en énergies renouvelables, UFR Sciences Appliquées et Technologie de l'information et de la Communication. Disponible à l'adresse suivante :
- <http://www.foad.uadb.edu.sn/mod/book/view.php?id=2448chapterid=1522>.
- [59] Dany Hachem, David Trémouilles, Frédéric Morancho, Gaëtan Toulon. Variation de la résistance de contact métal/semi-conducteur dans une structure HEMT GaN sous illumination UV. Symposium de Génie Electrique (SGE 2018), Université de Lorraine [UL], Jul 2018, Nancy,

France. 4p. fhal02981923v2f.

[60] C.B.Honsberg and S.G.Bowden, “Absorption Coefficient,”

page on www.pveducation.org, 2019. TLM measurement [En ligne]. Disponible à l’adresse suivante :

TLM measurement | PVEducation.

[61] EGCM. Mesures 4 points [En ligne]. Ecole polytechnique de Montréal. Disponible à l’adresse suivante : Mesures 4 pointes | GCM Lab.

[62] Mesure de résistivité à 4 pointes. CNRS/Université d’Orléans. Disponible à l’adresse suivante : Mesure de résistivité à 4 pointes | Université d’Orléans (univ-orleans.fr).

[63] S. M. Sze and K. K. Ng, Physics of semiconductor devices, 3rd ed. Hoboken, N.J : WileyInterscience, 2007. [64] Elise Bruhat. Développement de cellules photovoltaïques silicium à homojonction industrialisables à contacts passivés. Energie électrique. Université de Lyon, 2019. Français. ffNNT : 2019LYSEI128ff.ftel-02902091f.

[65] Microscopie Electrique et Analytique. MEB (Microscope Électronique à Balayage) / EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry). Disponible à l’adresse suivante : MEB – Microscopie électronique et analytique (umontpellier.fr).

[66] Vincent FERNANDEZ. Jonathan HAMON. X-ray Photoelectrons Spectroscopie (XPS) [En ligne]. Mise à jour 22 mars 2021. Disponible à l’adresse suivante : X-ray Photoelectrons Spectroscopie (XPS) (cnrs-imn.fr).

[67] Laboratoire interdisciplinaire des environnements continentaux. Diffraction des Rayons X sur poudres [En ligne]. Université de Lorraine. Disponible à l’adresse suivante : Fiche Diffraction rayons X | Laboratoire interdisciplinaire des environnements continentaux (univ-lorraine.fr).

[68] Linkilab. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [En ligne]. Disponible à l’adresse suivante : <https://linkilab.fr/portfolio/calorimetrie-differentielle-a-balayage-dsc/>.

[69] : Evelyne DARQUE-CERETTI, Marc AUCOUTURIER, Patrice LEHUÉDÉ, Spectrométrie de masse d’ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS - Principes et appareillages technique de l’ingénieur, 10 déc 2014

Site : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-de-surface-et-de-materiaux-42383210/spectrometrie-de-masse-d-ions-secondaires-sims-et-tof-sims-p2618/>.

[70] CHEHBOUB Wissame, Effet des recuits thermiques sur la stabilisation de la couche de cuivre dans une cellule solaire en Silicium, Mémoire de fin d’études, Département Science et Génie des Matériaux, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE ENSMM-Annaba.

[71] Melle TAHRAOUI Chahrazed. Étude de l'effet de recuit thermique RTP et son impact sur les performances des cellules solaires à base de silicium multicristallin dégradé par illumination (LID) [En ligne], Mémoire de fin d'étude, Faculté des Sciences, Département de physique. Université Saad Dahleb Blida 1 2019. Format PDF.

[72] Mr SAHOUANE Nordine. Elaboration, Modélisation et Caractérisation des Cellules Solaires de type IIIème Génération dotées de Couches Antireflets à Indice Graduel [En ligne]. Doctorat en sciences. Spécialité : Energies Renouvelables. FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN 2016. Disponible à l'adresse suivante : [http://dSPACE.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/8690/1/Elaboration-Modelisation-et-Characterisation-des-](http://dSPACE.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/8690/1/Elaboration-Modelisation-et-Characterisation-des-Cellules-Solaires-de-type-IIIeme-Generation-dotees-de-Couches-Antireflets-a-Indice-Graduel.pdf)

[Cellules-Solaires-de-type-IIIeme-Generation-dotees-de-Couches-Antireflets-a-Indice-Graduel.pdf](http://dSPACE.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/8690/1/Elaboration-Modelisation-et-Characterisation-des-Cellules-Solaires-de-type-IIIeme-Generation-dotees-de-Couches-Antireflets-a-Indice-Graduel.pdf).

[73] Sac – marquage. SERIGRAPHIE : COMMENT UTILISER CETTE TECHNIQUE D'IMPRESSION. Disponible sur l'adresse suivante :

<https://www.sac-marquage.com/comment-utiliser-impression-serigraphie/>.

[74] Direct industry by virtualexpo Group. Photo de la machine de sérigraphie. Screen printer XH STS. Disponible à l'adresse suivante : <https://www.directindustry.com/prod/asys-tecton-gmbh/product-110045-1834293.html>.

[75] TIFLEX marquer le monde. Sérigraphie. MATÉRIEL DE SÉCHAGE DES IMPRIMÉS. Disponible à l'adresse suivante :

https://www.tiflex.com/wp-content/uploads/tunnel_air_pulse.pdf.

[76] Rapid Thermal Process Plasma Asher Descum Etch RIE Sputter Desposition Equipment. Disponible à l'adresse suivante : <https://allwin21.com/accuthermo-aw-610/>.

[77] C. J. SWINDEMAN, R. D. SEALS, W. P. MURRAY, M. H. COOPER et R. L. WHITE, «An Investigation of the Electrical Behavior of Thermally Sprayed Aluminum Oxide», Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference – Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems, 7-11 octobre 1996, Cincinnati, Oh. USA ; (éd.) C. C. Berndt ; (pub.) ASM Int., Materials Park, Oh. USA ; p.793-797, 1996.

[78] Temperature-driven directional coalescence of silver nanoparticles Shi Yan, Dongbai Sun, Yu Gong, Yuanyuan Tan, Xueqing Xing, Guang Mo, Zhongjun Chen, Quan Cai, Zhihong Li, Hongying Yu and Zhonghua Wu J. Synchrotron Rad. (2016). 23, 718–728.

[79] l'explosion thermique des particules d'aluminium dans un flux d'air [A G Egorov 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 734 012189].

[80] Katharina Dressler, Martina Kratt, Philipp A. Voss, Stefanie Ebert, Axel Herguth, and

Giso Hahn Erschienen. Influence of Al Particle Size and Firing Profile on Void Formation in Rear Local Contacts of Silicon Solar Cells in : IEEE Journal of Photovoltaics ; 6 (2016), 1. - S. 68-73 disponible à l'adresse suivante :

<https://dx.doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2491610>.

[81] Takayuki Aoyama, Mari Aoki, Isao Sumita and Atsushi Ogura. Effects of particle size of aluminum powder in silver/aluminum paste on n-type solar cells.

[82] Sébastien Thibert. Etude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques en silicium. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2014. Français. <NNT : 2014GRENI025>. <tel-01127018> Disponible à l'adresse suivante :

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127018>.

[83] Influence of lead-free glass frit in the front contact paste on the conversion efficiency of polycrystalline silicon solar cells. RSC Adv., 2017, 7, 47500. [84] Shuai Yuan, Xuegong Yu, Xin Gu, Yan Feng, Jinggang Lu, Deren Yang, Aluminum-doped crystalline silicon and its photovoltaic application, Superlattices and Microstructures, Volume 99, 2016, Pages 158-164, ISSN 0749-6036. Disponible à l'adresse suivante :

<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.021>.

[85] <https://digitalfire.com/material/lead+bisilicate+frit>.

[86] Par C. Antoine, CEA, et D. Faye, Cnes | 1 janvier 2010 | Salles Propres n° 0066 : Quelles techniques analytiques choisir ? Disponible à l'adresse suivante :

<http://sallespropres.fr/Imprimer/fiche/?id=2from=actualitestype=archive>.

[87] JULIETTE - COOKSON CLAL 29 DÉCEMBRE 2014. Oxydation des Alliages. Disponible à l'adresse suivante : <https://www.cookson-clal.com/le-blog/oxydation-des-alliages/>

[88] Maxicours. L'aluminium est un métal léger et résistant. Contrairement au fer, il ne rouille pas. Pourquoi existe-t-il une différence de réactivité face à l'air entre ces deux métaux ? Disponible à l'adresse suivante :

<https://www.maxicours.com/se/cours/oxydation-de-l-aluminium/:text=L'aluminium%20s'oxyde%20lentement%20au%20contact%20du%20dioxyde%20d'aluminium%20est%20ainsi%20auto%20protégé>

[90] Jacques Pagetti – Pierre-Antoine Gay. Procédé d'argentage électrolytique pour retarder le noircissement d'un revêtement à base d'argent. Institut des Traitements de Surface de Franche-Comté. Université de Franche-Comté. Disponible à l'adresse suivante : <https://endirect.univ-fcomte.fr/publication/procede-dargentage-electrolytique-pour-retarder-le-noircissement-dun-revetement-a-base-dargent/>.

[91] Mariem Ben yousef. Fonctionnalisation de surface des oxydes métalliques par des SAMs dipolaires ; application aux cellules photovoltaïques. Autre. Université Sorbonne Paris Cité, 2018. Français. ffNNT : 2018USPCC157ff. fftel-02402641. Disponible à l'adresse suivante : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02402641>.

[92] Morgane Gillard. Furura planète. Publié le 07/08/2021. Disponible à l'adresse suivante : <https://www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/geologie-quest-ce-determine-forme-cristaux-15807/>.

[93] Xiang Feng, Li Biyuan, Li Yingfen, Zhou Jian, Gan Weiping. Preparation of silver-coated glass frit and its application in silicon solar cells. Chinese Physics B, 2016, 25(7) : 078110
Disponible à l'adresse suivante :

<http://cpb.iphy.ac.cn/article/2016/1836/cpb257078110.html>