

École Nationale Polytechnique
Département de métallurgie
Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs
pour l'Énergétique



**Mémoire de projet fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie des matériaux**

Présenté par :
ATTABI Khaoula et BENSABER Wafaa
Thème

Formation de l'alliage Ag-Al au cours de la métallisation des émetteurs p+ des
cellules solaires de type n

Encadré par :

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

Soutenu publiquement le : 02/07/2025
Composition du jury :

Dr. Mermoul Soumia : ENP - Présidente du jury

Dr. DJEMA Oussama : CRTSE - Examineur

École Nationale Polytechnique
Département de métallurgie
Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs
pour l'Énergétique



**Mémoire de projet fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie des matériaux**

Présenté par :
ATTABI Khaoula et BENSABER Wafaa
Thème

Formation de l'alliage Ag-Al au cours de la métallisation des émetteurs p+ des
cellules solaires de type n

Encadré par :

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

Soutenu publiquement le : 02/07/2025
Composition du jury :

Dr. Mermoul Soumia : ENP - Présidente du jury

Dr. DJEMA Oussama : CRTSE - Examineur

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu le Tout-Puissant, ce travail arrive enfin à son terme.

Je tiens à dédier cet accomplissement :

À mes chers parents :

Aucune parole ne saurait traduire toute ma reconnaissance ni l'intensité de mes sentiments. Leur patience inlassable, leur soutien indéfectible et leurs conseils avisés ont toujours été pour moi une source d'inspiration. Je leur témoigne mon profond amour et un respect sincère pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis.

À mes frères Samir et Adem, ainsi qu'à mes sœurs Ikram et Khadidja :

Toujours présents à mes côtés, dans les moments de joie comme dans les épreuves, leur présence et leur soutien constant ont été d'un grand réconfort et m'ont porté tout au long de ce parcours.

À ma binôme Wafaa :

Je lui exprime toute ma gratitude pour son engagement, sa rigueur et son esprit de collaboration, qui ont largement contribué à la réussite de ce travail. Je suis profondément reconnaissante d'avoir partagé cette expérience à ses côtés.

À tous mes professeurs :

Depuis les premières années de mon éducation jusqu'à aujourd'hui, leur enseignement, leur engagement et leur bienveillance ont profondément marqué mon chemin. Je leur suis infiniment reconnaissant.

À mes camarades de l'ENP et à la promotion 2023 :

Leur camaraderie, leur esprit d'équipe et leur amitié ont rendu cette aventure humaine et académique riche et inoubliable.

ATTABI Khaoula.

Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que Je dédie ce modeste travail :

À ma chère mère qui est pour mon corps mieux qu'un cœur,

Celle qui n'a cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, celle qui a œuvré pour ma réussite de par son amour et ses sacrifices

À mon cher père mon héros,

Sa patience sans fin, son amour et ses longues années de sacrifices sont pour moi le soutien indispensable qu'il toujours su m'apporter

À mon frère Abdenour, complice des bons moments et rempart dans les tempêtes

À ma grande-mère, qui m'a apporté tant d'amour et de soutien. Que Dieu la protège, lui procure une bonne santé et une longue vie.

À Toute ma grande famille Bensaber et Marmouze

À ma binôme Khaoula, partenaire de route, d'efforts et de rires dans cette belle aventure

À tous mes professeurs

À tous mes collègues et amis

À toutes les personnes qui m'ont encouragée à mener ce projet à son terme

Merci infiniment

BENSABER Wafaa.

Remerciements

Tout d'abord, nous rendons grâce à Allah le Tout-Puissant qui, grâce à ses bienfaits et sa force, nous a permis de mener à bien ce travail. Ce mémoire représente bien plus que de simples travaux. Ce mémoire est la finalité de cinq longues années d'études, C'est pourquoi nous souhaitons avant tout exprimer notre gratitude à tous ceux qui nous ont soutenu lors de la préparation de ce mémoire.

Nos premiers remerciements vont à notre encadrant, **Mr. Abdelghani BOUCHEHAM**, maître de recherche A au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs (CRTSE), pour sa disponibilité, ses orientations précieuses, ses conseils avisés et son soutien constant tout au long de la réalisation de ce mémoire. Nous remercions également l'ensemble du personnel du CRTSE pour leur accueil chaleureux, leur bienveillance et l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée. Nous exprimons tout particulièrement notre profonde reconnaissance à **Mr. Oussama DJEMA**.

Nous tenons ensuite à remercier notre encadrant académique et notre chef de département **Mr. Merzak LARIBI**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique. Nous profitons de cette occasion pour lui témoigner toute notre reconnaissance pour ses encouragements et ses précieux conseils.

Nous remercions chaleureusement les membres du jury de notre soutenance de mémoire pour avoir accepté de faire partie du jury, pour leur lecture attentive ainsi que pour les remarques constructives qu'ils nous adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer notre travail.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à la grande famille polytechnicienne, et plus particulièrement aux professeurs du département de Génie des Matériaux notamment **Mr. Kamel ABADLI**, **Mr. Mohamed CHITROUB**, **Mr. Nadir MESRATI**, **Mr. Choayb BOUHAFS**, **Mme Soumia MERMOUL**, **Mme Chafia ALOUANE** ainsi qu'à l'ensemble de nos enseignants depuis les classes préparatoires, pour leur engagement et leur contribution essentielle à notre formation d'ingénieurs.

Pour finir et avant tout, nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à nos familles : nos parents, nos frères et sœurs ainsi que tous nos proches et amis qui nous ont supportés, assistés, appuyés et encouragés tout au long de la rédaction de ce mémoire.

ملخص: تكوين سبيكة Ag-Al أثناء معالجة المعادن في باعثات p+ للخلايا الشمسية من النوع n

الخلايا الشمسية المصنوعة من السيليكون احادي البلورة من النوع n من المتوقع ان تمثل نسبة متزايدة من السوق العالمية للطاقة الكهروضوئية في المستقبل القريب. و ذلك بفضل كفاءتها المستقرة على مدى الطويل، والتي تفوق تلك الخاصة بخلايا السيليكون من النوع p. ومع ذلك، فإن استخدام الفضة وحدها في عملية تعدين الوصلات p⁺ يؤدي إلى مقاومة تماس عالية نسبياً، ولهذا، فقد تبين أن إضافة كمية صغيرة من الألمنيوم إلى معجون الفضة تحسن بشكل فعال من جودة التماس الكهربائي.

يهدف هذا العمل الى دراسة تكوين سبائك الفضة و الالمنيوم (Ag-Al) المترسبة على رقائق السيليكون، من خلال دمج تقنيات مختلفة، منها الطباعة بالشاشة الحريرية (السيرغرافيا) باستخدام معاجين الفضة والالمنيوم، ومعاجين الفضة المخلوطة بمسحوق الالمنيوم، بالإضافة إلى التبخير الحراري تحت الفراغ لترسيب الالمنيوم، متبوعاً بسيرغرافيا بمعجون الفضة. بعد ذلك، تخضع الطبقات المترسبة الى معالجة حرارية سريعة داخل فرن (RTP).

من اجل فهم الية تكون سبيكة الفضة-الالمنيوم وتحليل مورفولوجيا الطبقات المترسبة سيتم استخدام عدة تقنيات تحليل من بينها المجهر الالكتروني الماسح (MEB) و تقنية حيود الاشعة السينية (DRX) وغيرها من ادوات التوصيف.

الكلمات المفتاحية: الخلايا الكهروضوئية، السيليكون أحادي البلورة، المعدنة، الطباعة بالشاشة السيرغرافيا ، الفضة، الالمنيوم، رقاقة سيليكون من النوع n.

Abstract : Formation of Ag-Al alloy during metallization of p+ emitters of n-type solar cells.

Monocrystalline silicon solar cells of n-type are expected to represent a growing share of the global photovoltaic market in the near future, due to their long-term stable efficiency, which is higher than that of p-type cells. However, during the metallization of p⁺ junctions, the use of silver alone results in relatively high contact resistance; the addition of a small amount of aluminum to the silver paste has therefore proven effective in improving contact quality.

The objective of this work is to study the formation of silver-aluminum (Ag-Al) alloys deposited on silicon wafers by combining different techniques, including screen printing using silver and aluminum pastes, silver paste mixed with aluminum powder, as well as thermal evaporation under vacuum (for aluminum deposition), followed by screen printing with silver paste. The resulting layers will then be subjected to annealing in a Rapid Thermal Processing (RTP) furnace.

To understand the mechanism of silver-aluminum alloy formation and analyze the morphology of the deposits, various characterization methods will be employed, notably scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) ...

Keywords: Photovoltaic cells, Crystalline silicon, Metallization, Screen printing, Silver, Aluminum, N-type silicon wafer ...

Résumé : Formation de l'alliage Ag-Al au cours de la métallisation des émetteurs p+ des cellules solaires de type n.

Les cellules solaires en silicium monocristallin de type n devraient représenter une part croissante du marché mondial du photovoltaïque dans un avenir proche, grâce à leur rendement stable à long terme, supérieur à celui des cellules de type p. Toutefois, lors de la métallisation des jonctions p⁺, l'utilisation de l'argent seul entraîne une résistance de contact relativement élevée ; l'ajout d'une faible quantité d'aluminium à la pâte d'argent s'est donc révélé efficace pour améliorer la qualité du contact.

L'objectif de ce travail est d'étudier la formation d'alliages argent-aluminium Ag-Al déposés sur des plaquettes de silicium, en combinant différentes techniques, notamment la sérigraphie utilisant des pâtes d'argent et d'aluminium, des pâtes d'argent mélangées à la poudre d'aluminium, ainsi que l'évaporation thermique sous vide (pour le dépôt d'aluminium), suivie d'une sérigraphie à la pâte d'argent. Les couches obtenues seront ensuite soumises à un recuit dans un four à traitement thermique rapide (RTP).

Afin de comprendre le mécanisme de formation de l'alliage argent-aluminium et d'analyser la morphologie des dépôts, diverses méthodes de caractérisation seront mises en œuvre notamment le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) ...

Mots clés : Cellules photovoltaïques, Silicium cristallin, Métallisation, Sérigraphie, Argent, Aluminium, Plaquette de silicium type n ...

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Liste des abréviations

Introduction générale	17
1 Les cellules solaires photovoltaïques	19
1.1 L'énergie solaire photovoltaïque	20
1.1.1 L'énergie solaire	20
1.1.2 Effet photovoltaïque	21
1.2 Rappel sur les semi-conducteurs et la formation de la jonction	21
1.2.1 Définition d'un semi-conducteur	21
1.2.2 Types de Semi-conducteurs	22
1.3 Le silicium cristallin	23
1.3.1 Types de silicium cristallin	24
1.3.2 Cristallisation du silicium	25
1.4 Fabrication d'une cellule solaire	28
1.4.1 Procédé standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium cristallin	28
1.4.2 Fabrication d'une cellule photovoltaïque sur substrat de silicium de type n	31
1.4.3 Techniques de métallisation utilisées dans le domaine Photovoltaïque	33
1.4.4 Le meilleur métal pour la métallisation sous vide	40
1.5 Contact métal semi-conducteur	40
1.5.1 Les types de pertes	40

1.5.2 Contact Ohmique et Contact Schottky	42
1.6 Étude de la formation de contact sur émetteur p ⁺ et impact de l'aluminium	44
1.6.1 Formation du contact entre la pâte argent/aluminium et l'émetteur p ⁺	44
1.6.2 L'impact de l'ajout d'aluminium (Al) dans les pâtes de métallisation	47
2 Procédure expérimentale et techniques de caractérisation des matériaux	50
2.1 La métallisation des échantillons par sérigraphie	51
2.1.1 Préparation de la plaquette de silicium	51
2.1.2 Préparation des pâtes conductrices	53
2.1.3 La sérigraphie	55
2.1.4 Le séchage	56
2.1.5 Traitement thermique par recuit (RTP- Rapid Thermal Processing) .	58
2.2 La métallisation des échantillons par évaporation thermique sous l'effet Joule	60
2.3 Les techniques de caractérisation	61
2.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
2.3.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	62
2.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)	63
2.3.4 Spectroscopie Raman	65
3 Résultats expérimentaux et interprétations	67
3.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	68
3.1.1 Présentation des résultats	68
3.1.2 Interprétation	76
La série I	76
3.2 Analyse élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	80
3.2.1 Présentation des résultats	80
3.2.2 Interprétation	82
3.3 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons métallisés	84
3.3.1 Présentation des résultats	84
3.3.2 Interprétation	88

Interprétation	94
3.4 Analyse structurale par spectroscopie Raman	95
3.4.1 Présentation des résultats	95
3.4.2 Interprétation	96
Conclusion et perspectives	98

Tables des figures

1-1	L'énergie solaire.....	20
1-2	Conversion de l'énergie solaire en élasticité.....	21
1-3	Maille de type zinc-blende	22
1-4	Silicium dopé au Phosphore a) $T=0$ °K. b) $T\neq 0$ °K.....	23
1-5	Silicium dopé au Bore a) $T=0$ °K. b) $T\neq 0$ °K.....	23
1-6	Structure cristalline de silicium.....	24
1-7	Technique de Czochralski pour la fabrication de Si monocristallin.....	26
1-8	Lingots de silicium cristallin élaborés par la technique Czochralski.....	26
1-9	Schéma de principe du procédé FZ.....	27
1-10	Structure d'une cellule photovoltaïque industrielle en silicium.....	29
1-11	Cellule photovoltaïque élaborée au CRTSE.....	30
1-12	Schéma de la passivation d'un wafer dopé n par une couche de nitrure de silicium amorphe hydrogéné.....	32
1-13	Vue en coupe de la structure de base d'une cellule photovoltaïque sur substrat de silicium de type n à émetteur bore.....	32
1-14	Schéma des trois étapes principales lors de l'impression par sérigraphie.....	34
1-15	Schéma du four et profil de température utilisés lors du RTA des cellules	36
1-16	Images microscopiques des particules d'argent et de fritte de verre : (a) petites particules d'argent (HP-0702), (b) grandes particules d'argent (HP-0710), et (c) fritte de verre	38
1-17	Poudre d'Al.....	38
1-18	Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide	40
1-19	Représentation schématique des différents mécanismes de recombinaisons pouvant se produire dans une cellule photovoltaïque en silicium.....	42
1-20	Contact ohmique entre un métal et un SC.....	43
1-21	Structures de bandes d'un contact ohmique.....	43
1-22	Contact Schottky entre un SC et un métal.....	44
1-23	Schéma du processus de formation de contact Réimprimé de la thèse de doctorat de Susanne Fritz	45
1-24	(a),(b) Micrographies MEB en vue de dessus des contacts réalisés avec la pâte Ag/Al (a) et la pâte Ag2 (b), après attaque dans de l'acide fluorhydrique dilué. (c)–(f) Micrographies MEB de coupes transversales polies de la pâte Ag/Al (c, e) et de la pâte Ag2 (d,f).....	46
1-25	Comparaisons de la résistivité de contact mesurée des pâtes sans frit d'argent (Ag) et des pâtes sans frit d'argent avec l'ajout de poudre d'aluminium (Al), imprimées et frittées sur : (a) des tranches de silicium dopées au bore et polies ; (b) des tranches de silicium photovoltaïques dopées au bore et texturées, après gravure des couches diélectriques de la face avant.....	47

1-26 Dépendance du ρ_c en fonction de la teneur en poudre d'aluminium dans la pâte argent/aluminium aux températures de cuisson de (a) 820°C, (b) 865°C, et (c) 910°C.	48
2-1 Plaquette de silicium préparée au CRTSE.	52
2-2 Pâte d'argent et la pâte d'aluminium utilisées.	53
2-3 Préparation de la pâte en utilisant une pâte d'argent avec la poudre d'Al.	54
2-4 Micrographie MEB de la poudre d'Aluminium utilisée dans les mélanges poudre-pâte.	54
2-5 Boîte utilisée pour conserver les pâtes préparées.	55
2-6 L'écran de base.	55
2-7 L'application de la pâte sur l'écran.	56
2-8 Machine de sérigraphie utilisée (CRTSE).	56
2-9 Four de séchage utilisé au CRTSE.	57
2-10 Four RTP utilisé (CRTSE).	59
2-11 Illustration de l'échantillon métallisé par évaporation thermique sous l'effet de Joule.	60
2-12 Représentation des différents composants d'un MEB	61
2-13 Mécanismes d'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et les rayons x.	62
2-14 Microscope Électronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610F Plus (CRTSE).	62
2-15 Diffractomètre rayon x	63
2-16 Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin	64
2-17 Schéma d'un dispositif de diffraction des rayons X	64
2-18 La microscopie Raman	65
3-1 Micrographies MEB en vu transversale de l'échantillon I1.	69
3-2 Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon I1	69
3-3 Micrographie MEB en vue transversale de l'échantillon I2.	70
3-4 Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon I2.	70
3-5 Micrographie MEB en vue transversale de l'échantillon I3.	71
3-6 Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon I3.	71
3-7 Micrographie MEB en vue transversale de l'échantillon I4.	72
3-8 Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon I4.	72
3-9 Micrographie MEB en vue surfacique de l'échantillon II1.	73
3-10 Micrographies MEB en vue transversale de l'échantillon II1 obtenues à différents niveaux de grossissement.	73
3-11 Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon II2.	74
3-12 Micrographies MEB en vue transversale de l'échantillon II2.	74
3-13 Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon II3.	75
3-14 Micrographies MEB en vue transversale de l'échantillon II3.	75

3-15 Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon III1 métallisé par évaporation thermique.....	76
3-16 Micrographie MEB en vue transversale de l'échantillon III1.....	76
3-17 Analyse EDS de l'échantillon I1.....	81
3-18 Analyse EDS de l'échantillon I4.....	82
3-19 Diffractogramme DRX de l'échantillon I1.....	84
3-20 Diffractogramme DRX de l'échantillon I2.....	85
3-21 Diffractogramme DRX de l'échantillon I3.....	86
3-22 Diffractogramme DRX de l'échantillon I4.....	87
3-23 Comparaison des diffractogrammes RX des échantillons métallisés par sérigraphie selon différentes teneurs en aluminium.....	88
3-24 Diffractogramme DRX de l'échantillon II1.....	89
3-25 Diffractogramme DRX de l'échantillon II2.....	90
3-26 Diffractogramme DRX de l'échantillon II3.....	91
3-27 Diffractogramme DRX de l'échantillon III1.....	93
3-28 Spectres Raman des échantillons sérigraphiés avec différentes teneurs en aluminium.....	95
3-29 Spectres Raman comparatifs des échantillons.....	96

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Les propriétés de silicium cristallin (c-Si).....	24
Tableau 1.2 : Terminologie pour les différents types de silicium cristallin (c-Si)	25
Tableau 1.3 : Paramètres intervenants dans la sérigraphie.....	35
Tableau 1.4 : la composition d'une poudre de fritte de verre.....	37
Tableau 1.5 : Compositions typiques de la pâte de contact avant à base d'argent	38
Tableau 2.1 : Composition des pâtes utilisées.....	53
Tableau 2.2 : Composition des pâtes utilisées.....	54
Tableau 2.3 : données sur les échantillons et recuit RTP.....	59
Tableau 3.1 : Évolution de la porosité des échantillons de série I.....	78
Tableau 3.2 : Évolution de la porosité des échantillons (Admane & Bouabdellah)	78
Tableau 3.3 : Évolution de la porosité des échantillons de série II.....	79
Tableau 3.4 : Attribution des pics Raman pour les échantillons.....	96

Liste des symboles

T	:	Température [K].
E_c	:	Energie de la bande de conduction [eV].
E_v	:	Energie de la bande de valence [eV].
Q_f	:	Densité de charges fixes [cm ⁻²].
V_{oc}	:	Tension de circuit ouvert [V].
Φ	:	Travail de sortie [eV].
Φ_s	:	Travail d'extraction du semi-conducteur [eV].
Φ_m	:	Travail d'extraction du métal [eV].
I	:	Courant électrique [A].
E_{ph}	:	Energie du photon incident [eV].
E_g	:	Energie de la bande interdite (gap)[eV].
E_i	:	Niveau d'énergie intrinsèque [eV].
E_F	:	Niveau de Fermi[eV].
E_o	:	Niveau de référence /vide[eV].
ρ_c	:	Résistance de contact [mΩ cm ²].
FF	:	Facteur de forme.
D	:	Coefficient de diffusion [cm ² /s].
P	:	Pression [Pa, Torr, bar, atm].
n	:	Indice de réfraction.
m	:	Masse [g].
2θ	:	Angle de Bragg [°].
d_{hkl}	:	Distance interréticulaire de la famille de plan (hkl).
Λ	:	Longueur d'onde.
ν	:	Fréquence des rayons [Hz].
h	:	Constante de Planck [J.s].

EKE : Energies cinétiques des électrons.

EBE : Energies liaison des électrons

Liste des abréviations

- FZ** : Technique de la Zone Flottante.
- CZ** : Technique Czochralski.
- PECVD** : Dépôt Chimique en Phase Vapeur Plasmas.
- SRH** : Schockley-Read-Hall .
- ALD** : Atomic Layer Deposition.
- BSF** : Back Surface Field (solar cells).
- RTP** : Rapid Thermal Processing.
- SC** : Semi-conducteur.
- HF** : Acide fluorhydrique.
- TCE** : Trichloréthylène C_2HCl_3 .
- MEB** : Microscopie Électronique à Balayage
- DRX** : Diffraction des rayons X
- RMN** : Spectroscopie Raman

Introduction générale

La demande mondiale croissante en énergies renouvelables reflète une prise de conscience accrue face aux enjeux environnementaux, à l'épuisement des ressources fossiles et à la nécessité de limiter les émissions de gaz à effet de serre. De fait, les énergies renouvelables constituent aujourd'hui la solution énergétique la moins chère dans la plupart des régions du monde [1]. Dans ce contexte, la recherche scientifique et technologique s'oriente de plus en plus vers l'amélioration des performances et la réduction des coûts des systèmes de conversion d'énergie renouvelable, notamment les technologies photovoltaïques. Contrairement aux énergies non renouvelables, telles que le pétrole, le charbon ou le gaz naturel qui sont fortement dépendantes des conditions économiques et géopolitiques mondiales, les énergies renouvelables présentent de nombreux avantages : elles sont abondantes, propres, et permettent une contribuant ainsi à une plus grande sécurité énergétique [2]. Parmi ces sources, l'énergie solaire occupe une place de choix grâce à sa disponibilité quasi universelle et son évolution rapide. En effet, les progrès réalisés dans les matériaux, l'ingénierie des dispositifs et les procédés de fabrication ont permis de rendre les cellules photovoltaïques plus efficaces, plus stables et plus accessibles économiquement, ouvrant la voie à une adoption massive dans le monde entier.

Parmi les différentes technologies photovoltaïques, les cellules solaires au silicium cristallin de type n suscitent un intérêt croissant en raison de leur durée de vie plus longue des porteurs de charge, de leur faible sensibilité à la dégradation induite par la lumière (LID), ainsi que de leur potentiel de fonctionnement bifacial, ce qui les rend particulièrement attractives pour les applications à haut rendement [3][4]. L'un des défis majeurs dans l'optimisation de ces cellules réside dans la réalisation de contacts électriques ohmiques à faible résistance, notamment au niveau de l'émetteur p^+ dopé au bore. La métallisation par sérigraphie à l'aide de pâtes conductrices à base d'argent (Ag) reste une technique industrielle largement utilisée pour former ces contacts. Toutefois, l'interaction entre l'argent et l'aluminium (Al) que ce dernier soit présent comme dopant, alliage, ou élément structurant dans la pâte demeure encore peu étudiée, malgré son influence potentielle sur la morphologie, la résistance de contact, et la stabilité à long terme des jonctions [5].

Dans ce contexte, notre étude vise à analyser de manière approfondie la formation de l'alliage argent-aluminium lors de la métallisation des émetteurs p^+ de cellules solaires de type n.

Ce travail comporte trois chapitres organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre constitue une étude bibliographique portant sur les cellules photovoltaïques, leur principe de fonctionnement, ainsi que leur procédé de

fabrication standard. Une attention particulière est accordée au rôle du silicium cristallin, aux mécanismes de dopage, et aux procédés de métallisation adaptés aux substrats de type n. Enfin, ce chapitre examine les contacts métal-semi-conducteur (ohmiques et Schottky) et traite de l'alliage Ag–Al, en analysant son interaction avec le silicium et son impact sur les performances des cellules solaires.

Le deuxième chapitre décrit les étapes expérimentales réalisées, notamment la métallisation par sérigraphie et évaporation thermique, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.

Pour finir, le troisième et dernier chapitre regroupe et analyse les résultats expérimentaux obtenus à partir des différentes méthodes de caractérisation appliquées aux couches métalliques déposées. Les échantillons ont été examinés à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à dispersion d'énergie, la diffraction des rayons X (DRX) et enfin la spectroscopie Raman a été utilisée pour compléter l'analyse structurale et vibratoire des matériaux métallisés.

Le mémoire se conclura par une synthèse généralement tant en évidence les principaux résultats obtenus au cours de cette étude. Enfin, des perspectives de recherche seront proposées en vue de prolonger ce travail

1 Les cellules solaires photovoltaïques

Introduction

Ce premier chapitre présente le principe de fonctionnement des cellules solaires à travers l'effet photovoltaïque. Il examine les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs, en particulier le dopage et la formation de la jonction p-n, qui sont cruciales pour la transformation de l'énergie lumineuse en électricité. Un accent particulier est mis sur l'importance primordiale du silicium cristallin, qu'il soit monocristallin ou multicristallin, dans le processus de production des cellules. Le chapitre détaille les principales étapes du procédé de fabrication, en mettant l'accent sur les techniques classiques ainsi que les procédés spécifiques de métallisation adaptés aux substrats de type n. Finalement, il examine les liaisons métal-semi-conducteur (Ohmique, Schottky) ainsi que l'alliage Ag-Al, qui est utilisé pour optimiser la conductivité électrique et minimiser les coûts. Il étudie leur interaction avec le silicium et leur impact sur l'efficacité des cellules solaires.

1.1 L'énergie solaire photovoltaïque

1.1.1 L'énergie solaire

Face à l'accroissement de la population et des progrès, l'humanité a un besoin grandissant d'énergie pour améliorer les conditions de vie [6]. Toutefois, L'usage de combustibles fossiles pour la génération d'électricité provoque une hausse des polluants et des gaz à effet de serre. Cela engendre des soucis pour l'environnement [7]. Il est donc très important de progresser dans les technologies d'énergie renouvelable pour répondre aux enjeux économiques et écologiques associés à la génération d'électricité [6].

L'énergie solaire fait référence à l'énergie produite par les rayons solaires. Le soleil, en tant que source d'énergie la plus puissante et gratuite, doit simplement être exploitée. En Algérie, l'énergie solaire est encore à ses débuts, mais le gouvernement a parié sur son potentiel dans son projet ambitieux et sa stratégie énergétique visant le développement durable (2015-2030). De plus, les réserves solaires du pays sont particulièrement propices à l'exploitation de cette énergie, notamment dans le sud où la plupart des projets seront mis en œuvre. En 2014, Condor (société spécialisée dans l'investissement en technologies innovantes) a lancé des panneaux solaires à la fois mono et poly-cristallins, avec une gamme de puissance s'étendant de 70 W à 320 W [8].



Figure 1-1 : L'énergie solaire.

1.1.2 Effet photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » a été créé en combinant le mot grec « photo », qui signifie lumière, avec le nom de l'inventeur italien Alessandro Volta, connu pour avoir développé la pile électrochimique en 1800 [9]. L'effet photovoltaïque, découvert par Becquerel en 1839, entraîne l'émission d'une faible quantité d'électricité par certains matériaux lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Pour ce faire, il est nécessaire que l'énergie des photons incident soit transférée à des porteurs de charge (électrons ou trous) dans le matériau [10].

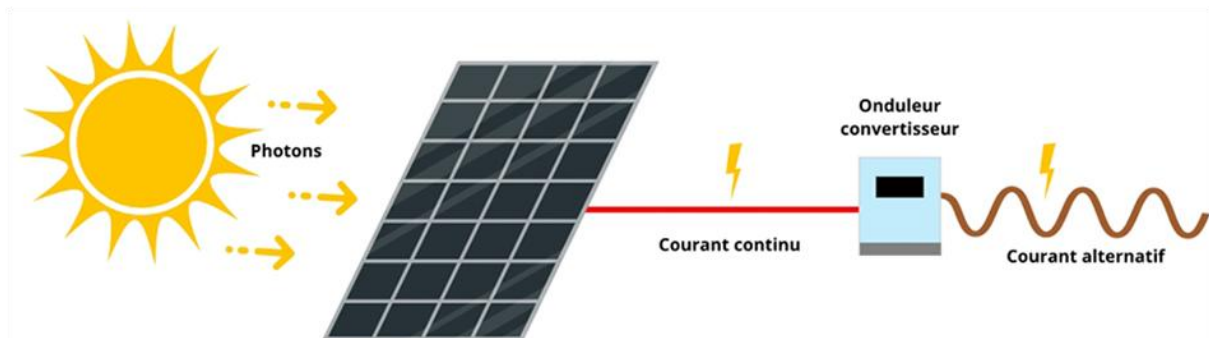


Figure 1-2 : Conversion de l'énergie solaire en électricité [11].

1.2 Rappel sur les semi-conducteurs et la formation de la jonction

p-n

1.2.1 Définition d'un semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont des substances dont la résistivité diminue avec l'augmentation de la température, passant de $10^{+20} \Omega \cdot \text{cm}$ à basse température à $10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ à haute température. En revanche, la résistivité des métaux s'étend de 10^{-10} à $10^{+3} \Omega \cdot \text{cm}$ et celle des isolants dépasse $10^{+3} \Omega \cdot \text{cm}$. Sous des conditions ambiantes, la conductivité des semi-conducteurs varie entre 10^{-10} et $10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. La plupart de ces matériaux possèdent une structure cristalline sphalérite, également connue sous le nom de zinc-blende (structure similaire au diamant figure 2), avec un paramètre de maille approximativement de 0,6 nm [12]. Les composants principalement semi-conducteurs proviennent de la colonne IV du tableau périodique (Si, Ge), mais incluent également des composés de III-V (GaAs, GaN, AlAs, AlP, InP) ou II-VI (ZnS, CdS, CdSe, CdTe)[13].

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus couramment utilisé sur le plan commercial, grâce à ses excellentes caractéristiques et à sa disponibilité naturelle, même si d'autres semi-conducteurs tels que le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium sont également employés [13].

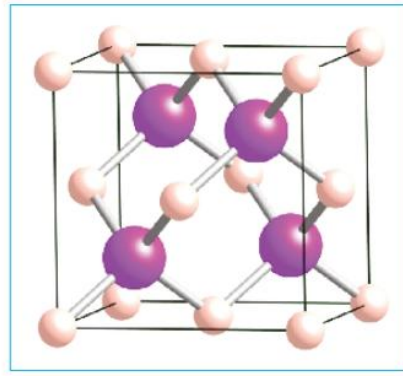


Figure 1-3 : Maille de type zinc-blende [4].

1.2.2 Types de Semi-conducteurs

1.2.2.1 Semi-conducteur intrinsèque

On dit qu'un semi-conducteur est intrinsèque lorsque le nombre d'électrons correspond au nombre de trous. La présence d'impuretés y est extrêmement minimale (inférieure à un atome pour 10^{13} atomes du matériau semi-conducteur).

1.2.2.2 Semi-conducteur extrinsèque

On qualifie un semi-conducteur d'extrinsèque lorsqu'il présente un niveau d'impuretés considérablement supérieur à celui du semi-conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi-conducteur). En fonction de la nature des impuretés. On distingue deux catégories de semi-conducteurs extrinsèques :

1.2.2.2.1 Semi-conducteur extrinsèque type n

Prenons par exemple des semi-conducteurs tétravalents comme le silicium ou le germanium. Ils se cristallisent dans une structure où chaque atome est lié à quatre atomes adjacents par des liaisons covalentes. Introduisons un atome possédant cinq électrons de valence (tels que le phosphore, l'arsenic, l'antimoine...). Il remplace un atome dans le cristal.

Sur les électrons de l'impureté, quatre s'engageront dans des liaisons avec leurs proches, tandis que le cinquième demeurera sans partenaire. L'atome d'impureté est lié à un niveau d'énergie, désigné comme niveau donneur, qui se positionne juste en dessous de la bande de conduction. Dans cette situation, on dit que le semi-conducteur est de type n.

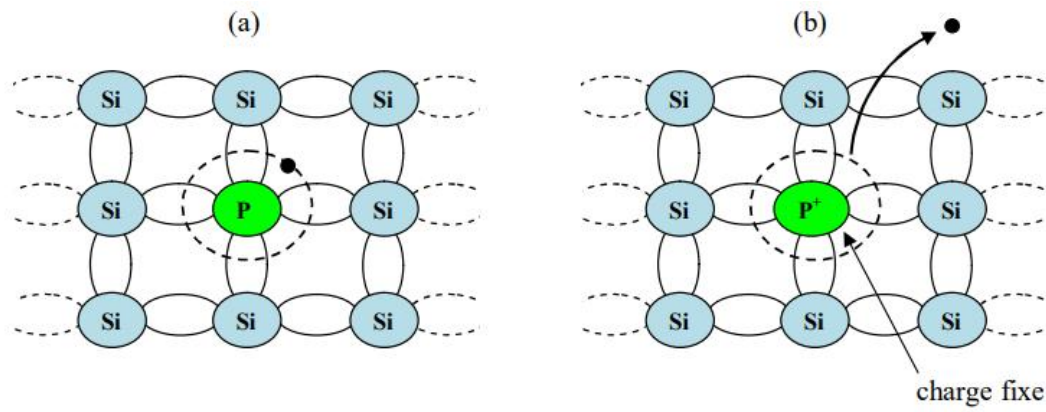


Figure 1-4 : Silicium dopé au Phosphore a) $T=0$ °K. b) $T \neq 0$ °K.

1.2.2.2.2 Semi-conducteur extrinsèque type p

Si l'on insère un atome d'impureté possédant trois électrons de valence, comme le bore, l'aluminium ou le gallium. Cet atome peut se lier de manière saturée uniquement à trois autres atomes. Par conséquent, l'absence d'une connexion par un atome d'impureté correspond à un niveau d'énergie situé au-dessus de la bande de valence, appelé niveau accepteur. On parle de semi-conducteur de type p[13].

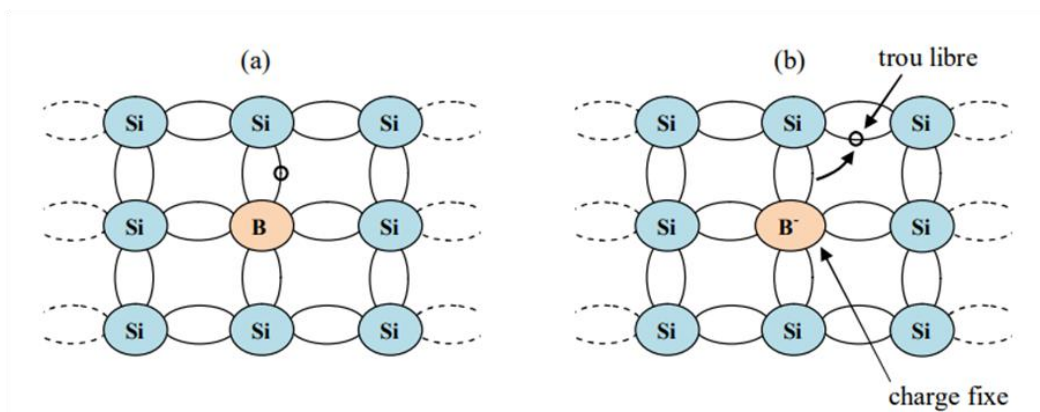
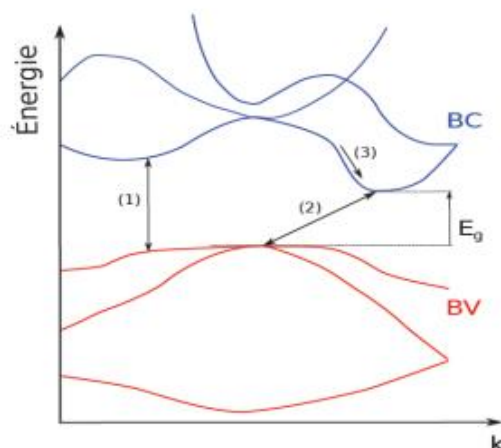


Figure 1-5 : Silicium dopé au Bore a) $T=0$ °K. b) $T \neq 0$ °K

1.3 Le silicium cristallin

Après l'oxygène (O), le silicium est l'élément le plus présent dans la croûte terrestre. Cela représente 26% de son poids. Il se trouve dans la colonne IV du tableau périodique des éléments, entre le carbone (C) et le germanium (Ge), ainsi qu'à la troisième ligne, entre l'aluminium (Al) et le phosphore (P). Il s'agit d'un semi-conducteur à bande interdite de 1,12 eV à la température ambiante (Figure3). À la même température, sa densité intrinsèque des porteurs s'élève à $8.56 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ [14].



Le silicium a une structure cubique en diamant, et seules les réflexions pour lesquelles les indices h, k, l sont de même parité et satisfont soit $h + k + l = 2n + 1$ ou $h + k + l = 4n$, sont visibles [15].

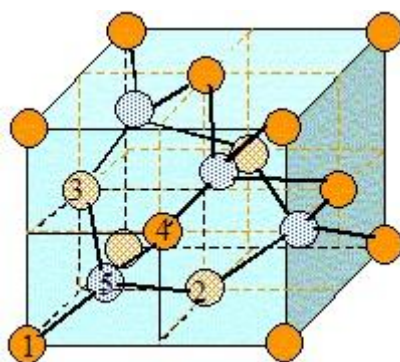


Figure 1-6 : Structure cristalline de silicium.

Les différentes propriétés thermiques et mécaniques sont rapportées dans le Tableau ci-dessous [14] :

Tableau 1.1: Les propriétés de silicium cristallin (c-Si).

Propriété	Valeur
Masse atomique	28.085
Densité atomique (atomes / cm^3)	5.0×10^{22}
Densité (g / cm^3 à 25 °C)	2.329
Point de fusion (°C)	1414
Point d'ébullition (°C)	3270
Chaleur de fusion (kJ/g)	1.8
Chaleur de vaporisation (kJ/g) (au point de fusion)	16
Volume de contraction à la fusion (%)	9.5

La différenciation des divers types de silicium cristallin est basée sur la dimension de leurs grains, en particulier entre le silicium multi-cristallin et le silicium polycristallin. Le Tableau 1.2 fournit une description détaillée de ces types.

Tableau 1.2: Terminologie pour les différents types de silicium cristallin (c-Si) [16].

Description	Symbole	Taille des grains	Techniques de croissance
Monocristallin	sc-Si	> 10 cm	Cz, FZ
Multicristallin	mc-Si	1 mm-10 cm	Moulage, sphéral, feuille, ruban
Polycristallin	pc-Si	1 μ m-1 mm	Dépôt chimique en phase vapeur
Microcristallin	μ c-Si	< 1 μ m	Dépôt par plasma

1.3.2 Cristallisation du silicium

Une fois que le silicium est purifié, il est cristallisé. Plusieurs techniques de cristallisation des lingots de silicium existent selon la qualité du cristal souhaitée. On distingue deux principaux types de lingot : les lingots monocristallins (c-Si), les lingots multi-cristallins (mc-Si). Le choix de la technique de cristallisation sera motivé par le budget thermique et influera sur la qualité électrique des lingots réalisés[17].

1.3.2.1 Silicium monocristallin

Il existe deux méthodes pour produire des lingots de silicium monocristallin : la technique Cz (Czochralski) et la technique FZ (méthode de fusion en zone) [17].

- La technique Czochralski

Le processus de croissance du silicium monocristallin CZ s'effectue en milieu sous vide, et les étapes principales sont les suivantes :

- Le silicium poly-cristallin est fondu dans un creuset en présence d'un gaz inerte.
- Maintenir la température du bain au-dessus de celle à laquelle le silicium fond.
- Introduire un cristal monocristallin en contact avec le bain (afin de favoriser la nucléation des atomes provenant du bain de silicium sur ses points cristallographiques).
- Faire monter verticalement le germe à une vitesse déterminée tout en le faisant tourner autour de son axe sans briser l'interface liquide-solide.
- Ralentir progressivement la température du germe pendant sa germination afin de le rendre solide sans briser l'interface entre la phase solide et la phase liquide[18].

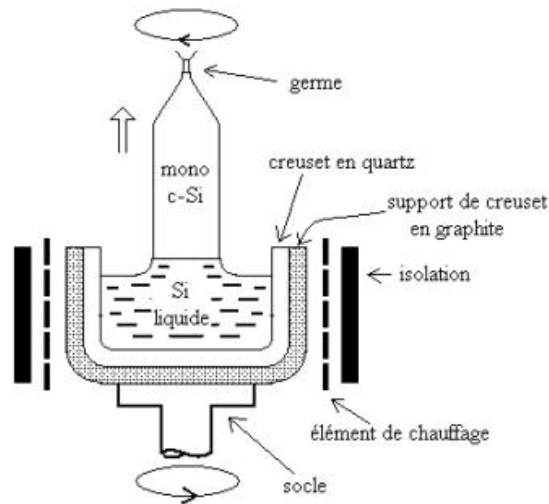


Figure 1-7: Technique de Czochralski pour la fabrication de Si monocristallin.

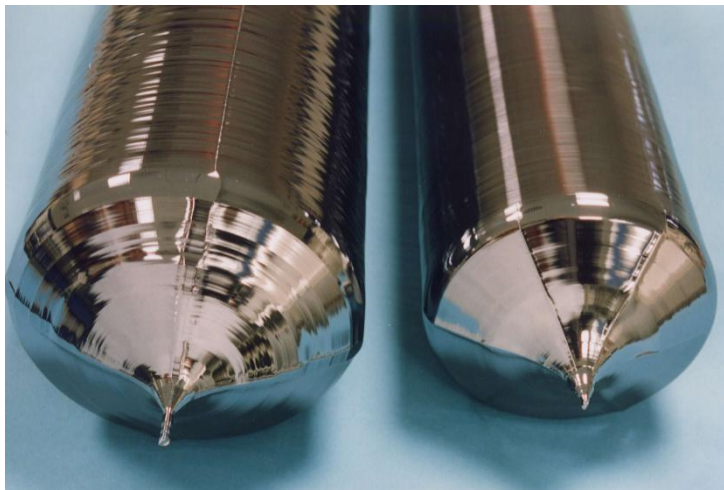


Figure 1-8 : Lingots de silicium cristallin élaborés par la technique Czochralski.

- La technique de la Zone Flottante (Fz)

La principale caractéristique de la technique FZ est d'éviter la contamination du silicium liquide par un creuset.

Un barreau poly-cristallin est utilisé comme matériau initial, positionné à la verticale. L'une de ses extrémités est chauffée par induction, et la zone fondue entre en contact avec le germe. On déplace par la suite la zone à une vitesse approximative de quelques millimètres par minute ; cette dernière est soutenue par la tension superficielle significative du liquide (720mN.m^{-1}) et par la masse volumique relativement basse du silicium liquide ($2,55\text{ g.cm}^{-3}$). Pour garantir sa stabilité, sa largeur est limitée à 30mm. Elle génère du silicium poly-cristallin à partir de son côté avant, tandis qu'elle produit du monocristal sur son côté arrière. Une rotation lente diminue les inégalités de chauffage. La croissance a lieu en atmosphère argon [19].

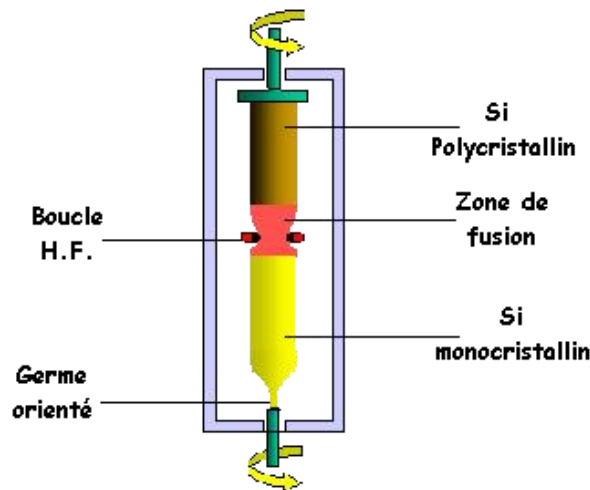


Figure 1-9 : Schéma de principe du procédé FZ.

1.3.2.2 Silicium multi-cristallin

Actuellement, la technologie du silicium multi-cristallin est la plus couramment utilisée, représentant près de la moitié du marché. Ces cellules sont fabriquées en combinant plusieurs cristaux de silicium, ce qui confère à leur structure un caractère hétérogène [20].

La technique de solidification directionnelle a permis la production de silicium multi-cristallin (mc-Si), largement privilégié pour ses avantages en termes de coût et de facilité de mise en œuvre. L'industrie photovoltaïque cherche constamment à produire des plaquettes de silicium multi-cristallin de haute qualité. Le lingot est cristallisé par solidification contrôlée, de manière à obtenir une structure à grains colonnaires.

Le procédé consiste à refroidir de manière directionnelle, de bas en haut, une masse de silicium fondu dans un récipient en quartz pur, ce qui permet d'obtenir des lingots parallélépipédiques. Le silicium, dopé par des impuretés, est d'abord fondu dans un creuset en silice. Ensuite, la chaleur est extraite par la base du creuset, ce qui entraîne la formation des premiers cristaux au fond. L'interface solide-liquide remonte progressivement jusqu'à ce que la cristallisation soit complète.

À la fin du processus, le lingot est façonné en retirant 2 à 3 cm de chaque côté. En général, la contamination du lingot provient de la diffusion de carbone issu du graphite entourant le creuset sur les côtés et la base. Quant à la partie supérieure du lingot, elle est enrichie en éléments métalliques (Fe, Cr, Mn, Cu, etc.) à cause du phénomène de ségrégation à l'interface solide-liquide durant la cristallisation.

Enfin, les lingots cristallisés sont découpés en briques. Cette méthode permet de produire des lingots pouvant atteindre 800 kg, tout en nécessitant beaucoup moins d'énergie par kilogramme de silicium comparé aux procédés Czochralski (Cz) et Float Zone (FZ)[17].

1.4 Fabrication d'une cellule solaire

Les cellules solaires et les modules photovoltaïques sont des dispositifs de conversion d'énergie qui génèrent de l'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière. On se réfère souvent à l'énergie solaire photovoltaïque, étant donné que le soleil est la source de lumière la plus puissante sur notre planète, et la majorité des applications se font en extérieur. Toutefois, on parle parfois d'énergie lumineuse pour souligner que toute source de lumière, y compris artificielle (ampoules, tubes fluorescents...), peut produire de l'électricité via une cellule solaire [21].

1.4.1 Procédé standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium cristallin

Le processus de fabrication d'une cellule photovoltaïque standard comporte les étapes suivantes :

- Production de lingots de silicium

Les cellules photovoltaïques en silicium se basent sur des substrats de silicium cristallin dopé au bore de type p ou dopé au phosphore de type n. En outre, on emploie du silicium monocristallin ou poly-cristallin pour les deux variantes de silicium. La méthode de fabrication des lingots de silicium poly-cristallin consiste à le couler à partir de silicium fondu, tandis que celle des lingots monocristallins s'effectue généralement grâce à la technique dite de « Czochralski (Cz) » [22].

- Découpe des lingots en plaquettes

La découpe des lingots de silicium en plaquettes d'environ 200 micromètres d'épaisseur est réalisée à l'aide d'une scie dotée de plusieurs fils. Pour cette coupe, une scie à fil avec boue abrasive a été utilisée. Cependant, de nos jours, la scie à fil diamanté est fréquemment employée pour le découpage des lingots de silicium monocristallin du fait de sa vitesse de coupe supérieure. La scie à fil avec boue abrasive se compose d'un liquide de refroidissement porteur d'abrasifs (slurry) et d'un fil de piano lisse [22].

- Nettoyage, élimination des dommages de sciage et texturation

La découpe des plaquettes de silicium génère des dommages de surface appelés "dommages de sciage", qui doivent être éliminés lors du traitement humide. Pour le silicium monocristallin, on fait appel à une solution alcaline (hydroxyde de sodium ou de potassium) mélangée à de l'isopropanol. Cette méthode permet non seulement d'éliminer les imperfections, mais aussi de générer une texture pyramidale aléatoire en tirant parti de la disparité dans la vitesse de gravure entre les plans cristallins (100), (110) et (111). Par contre, pour le silicium poly-cristallin qui présente diverses orientations cristallines, on utilise une solution acide (un mélange d'acide nitrique et de fluorhydrique), car elle produit un effet isotrope. Suite à cette phase, les dépôts métalliques sont ôtés avec de l'acide chlorhydrique. Ensuite, une mince couche

d'oxyde de silicium est enlevée à l'aide d'acide fluorhydrique dilué, ce qui prépare la surface pour les prochaines étapes de production des cellules solaires [22].

- Formation de la jonction p-n

De nombreux dispositifs à semi-conducteurs, tels que les photopiles, reposent sur la structure fondamentale des jonctions P-N pour leur fonctionnement. On effectuera des jonctions homogènes qui sont des jonctions P-N au sein d'un même matériau semi-conducteur (silicium).

Par l'introduction d'impuretés de type N ou P, ou par la création de jonctions hétérogènes à partir de différents semi-conducteurs. Cette connexion s'effectue grâce à l'ajout de dopants (phosphore pour le dopage de type N et bore pour le dopage de type P) par des méthodes chimiques ou de diffusion [18].

- Formation de la couche de passivation

Un matériau isolant a été utilisé pour passiver la surface de l'émetteur dans le but d'éliminer la recombinaison des porteurs à cette surface, agissant aussi comme un revêtement antireflet. La plupart des cellules solaires conventionnelles de type p utilisent un émetteur n^+ qui est généralement passivé par une couche de nitrure de silicium (SiN_x) déposée grâce au dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), une technique développée par Texas Instruments Inc. dans les années 70 [1]. En revanche, l'émetteur p^+ est passivé par des couches superposées d'oxyde de silicium ou d'oxyde d'aluminium et de nitrure de silicium, puisque le nitrure de silicium n'est pas capable de passiver l'émetteur p^+ . L'oxyde de silicium est généralement produit par le biais d'une oxydation thermique, tandis que l'oxyde d'aluminium est déposé grâce au dépôt en couches atomiques (ALD) [22].

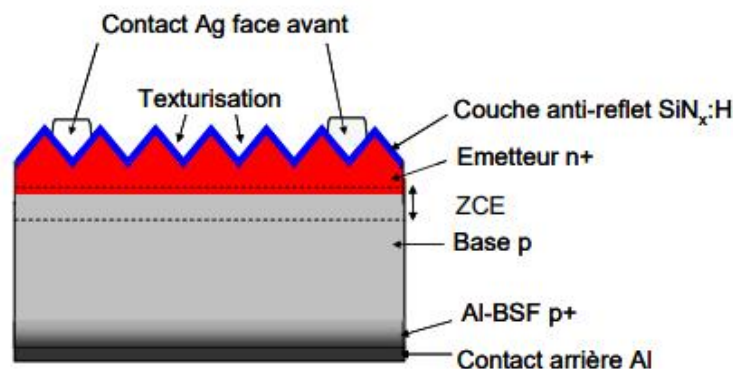


Figure 1- 10 : Structure d'une cellule photovoltaïque industrielle en silicium[23].

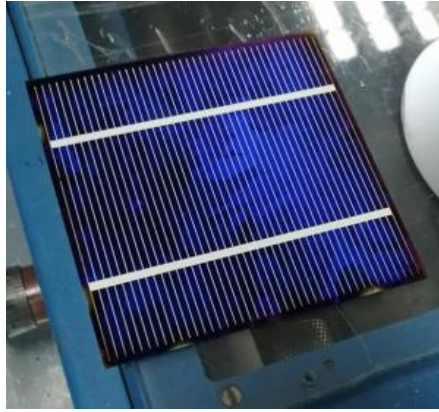


Figure 1- 11 : Cellule photovoltaïque élaborée au CRTSE[24].

1.4.1.1 Architectures des cellules solaires :

- Les cellules solaires de type N:

Différentes techniques de production existent pour les cellules solaires de type N, comme TOPCon (Contact Passivé par Oxyde Tunnel), HJT (Hétérojonction avec Couche Mince Intrinsèque), PERT/PERL (Émetteur Passivé Arrière Totalement Diffusé/Émetteur Passivé Arrière Diffusé Localement), IBC (Contact Arrière Interdigité) et d'autres. Elles utilisent toutes des plaquettes de silicium de type N en tant que matériau de base. Le dopage de la plaquette avec du phosphore crée une région chargée négativement en silicium cristallin massif dans un panneau solaire de type N. Du fait de la dopage au bore, la couche émettrice supérieure de l'appareil possède une charge négative.

- Les cellules solaires de type P:

Elles sont habituellement fabriquées en employant les techniques traditionnelles Al-BSF (Arrière Aluminium) et PERC (Contact Arrière Passivé) à partir de wafers de silicium de type P comme ressource fondamentale. Du fait du dopage au bore, une charge négative significative est associée à la zone de silicium cristallin en vrac des panneaux solaires de type P. À cause du dopage au phosphore, la couche émettrice supérieure de l'appareil possède une charge positive. La technologie PERC est de plus en plus couramment utilisée par les experts en marketing.

Pour synthétiser, les distinctions majeures entre les wafers de silicium monocristallin de type N et de type P sont :

Différentes types de conductivité : le type N fait appel à la conductivité électronique, alors que le type P se base sur la conductivité par trous.

Pour le silicium monocristallin de type N, on utilise le phosphore pour la dopage, alors que le type P fait appel au bore pour le même processus [17].

- En 2024, une transition est observée sur le marché du photovoltaïque entre les cellules solaires de type N (TOPCon, HJT) et de type P (PERC). Tandis que les

cellules PERC étaient autrefois prédominantes, les technologies de type N progressent sur le marché grâce à leur rendement supérieur, leur performance améliorée dans des conditions difficiles (températures élevées, faible éclairage) et la réduction de leurs coûts.

- En 2023, les cellules de type N constituaient 30 % de la production et leur proportion est prévue pour se développer davantage. Les projections suggèrent qu'elles pourraient surpasser les cellules de type P entre 2025 et 2026. Il est possible que, face à cette compétition technologique, les PERC (type P) soient amenés à se retirer du marché sur le long terme[25].

1.4.2 Fabrication d'une cellule photovoltaïque sur substrat de silicium de type n

Grâce à la technologie homojonction, on distingue deux types d'architecture majeurs sur substrat de silicium de type n

- la structure à émetteur inversé.
- la structure à émetteur bore.

Cette partie se concentre uniquement sur la structure à émetteur bore. Cette structure suit le modèle de la cellule standard sur silicium de type p, possédant un émetteur en façade et un BSF à l'arrière. Dans ce contexte, l'émetteur est constitué d'un dopage p+ au bore sur la face avant, tandis que le BSF résulte d'un dopage n+ au phosphore sur la face arrière. L'avantage de cette structure comparée à la structure à émetteur inversé découle du fait qu'elle s'avère plus appropriée pour les substrats de moindre qualité, en particulier pour les substrats mc-Si purifiés par processus métallurgique. Toutefois, le processus de production demande plus d'énergie que la procédure classique, car deux diffusions de gaz à haute température : BCl_3 et POCl_3 sont indispensables pour créer l'émetteur et le BSF. Il existe des méthodes simplifiées, telles que la co-diffusion ou la création simultanée de l'émetteur et du BSF en une seule étape de diffusion gazeuse. L'émission de bore nécessite passivation avec un oxyde thermique à haute température. Cependant, d'autres options sont disponibles, telles que l'usage d' Al_2O_3 ou la fabrication d'un oxyde chimique[26].

1.4.2.1 Formation de l'émetteur bore

Dans ce genre de structure, l'émetteur est fabriqué en diffusant du bore à haute température, à partir de précurseurs gazeux tels que le BBr_3 ou le BCl_3 . Cette diffusion s'effectue à des températures dépassant les 900°C , contrairement à la diffusion du phosphore qui a lieu près de 850°C . Pour obtenir des dopages d'émetteurs comparables, il est nécessaire de hausser la température de diffusion du bore par rapport à celle du phosphore, étant donné que le coefficient de diffusion (D) du bore est de $2.64 \text{ cm}^2/\text{s}$ alors que celui du phosphore se chiffre à $3.19 \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette

phase de diffusion du bore peut affecter la performance électrique ou la longévité des porteurs minoritaires du silicium multicristallin en entraînant le réarrangement d'impuretés dans le matériau qui étaient à l'origine présentes sous forme de dépôts aux joints de grains [26].

1.4.2.2 Passivation de l'émetteur bore

La passivation de la surface fortement dopée p+ (bore) est une étape critique dans la fabrication des cellules photovoltaïques en silicium de type N. Elle est généralement réalisée par dépôt d'une couche de SiO₂ (oxyde de silicium) ou de SiN (nitrure de silicium), formée par croissance thermique à 800 °C, afin de minimiser la recombinaison en surface des porteurs de charge [19]. Des recherches menées par Petres et al. ont démontré que la passivation d'un émetteur dopé p+ par du SiN ne convient pas et entraîne une passivation médiocre. Cela est dû au fait que le SiN a une densité importante de charges fixes positives ($Q_f = 2.31012 \text{ cm}^{-2}$), ce qui crée une couche d'inversion négative sous le SiN et favorise la recombinaison des trous. En effet, les travaux de Petres montrent une diminution du Voc induit de 596 mV à 575 mV lorsque du SiN est utilisé pour passiver une surface dopée p+, en comparaison à une surface non dopée. Lors de cette étude, il a été constaté que l'utilisation de SiO₂ ou de SiC est la meilleure option pour passiver une surface dopée p + [26].

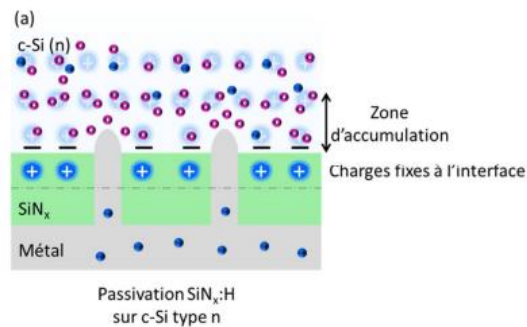


Figure 1- 12 : Schéma de la passivation d'un wafer dopé n par une couche de nitrure de silicium amorphe hydrogéné[27].

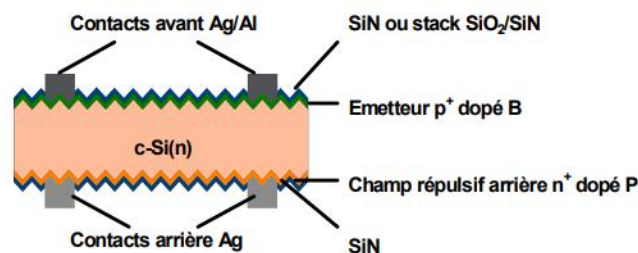


Figure 1- 13 : Vue en coupe de la structure de base d'une cellule photovoltaïque sur substrat de silicium de type n à émetteur bore.

1.4.2.3 Dépôt des métallisations

Les contacts électriques ont été imprimés avec des pâtes argentées (Ag) sur le devant et des pâtes aluminium/argent (Al/Ag) à l'arrière. Pour chaque type de

cellule, la température de cuisson des pâtes a été optimisée. La métallisation par sérigraphie est une méthode couramment utilisée pour fabriquer des cellules solaires à grande échelle, mais elle requiert une optimisation minutieuse pour minimiser les pertes résistantes et la recombinaison aux contacts[28].

1.4.3 Techniques de métallisation utilisées dans le domaine Photovoltaïque

L'élaboration des contacts est une phase cruciale dans le processus de production des cellules solaires, surtout pour les structures à haute efficacité. La sélection de la méthode de métallisation et du métal employé est cruciale et repose sur plusieurs facteurs, incluant les aspects électriques (résistance de contact, conductivité des lignes), mécaniques (adhérence adéquate, capacité de soudage) ainsi que les considérations économiques [23].

1.4.3.1 La technique de métallisation : la sérigraphie

La sérigraphie est considérée parmi les techniques d'impression les plus anciennes. De nombreux secteurs, comme la production de textiles et de verre, font également appel à la technique de sérigraphie. Le secteur des cellules solaires exige une impression plus complexe et précise que d'autres domaines industriels [29].

Elle peut être divisée en différentes étapes, comme l'indique le schéma de la figure :

- a. L'étape de pré-impression ou de remplissage : pendant laquelle l'écran est enduit de la pâte adéquate, favorise une élévation à température ambiante associée à une réduction de sa viscosité.
- b. L'étape d'impression ou phase de contact pendant laquelle la pâte est déposée sur la cellule photovoltaïque, grâce à la compensation de l'écart vertical écran-substrat dû à la pression appliquée par une raclette (en polyuréthane ou en métal). Une autre réduction de la viscosité de la pâte (détérioration de sa structure due aux contraintes de cisaillement provoquées par le mouvement de la raclette) finit par entraîner son passage à travers l'écran.
- c. La post-impression qui vise à solidifier le dépôt en rétablissant la structure de la pâte (recouvrance) et grâce aux forces d'adhésion qui se manifestent entre celle-ci et le substrat une fois qu'elle a été détachée de l'écran. C'est à ce stade que se mettent en action les processus qui entraînent un effondrement des dépôts.

Ensuite, la cellule est vite acheminée vers un four à tapis roulant (à approximativement 250 °C) pour dessécher la pâte déposée et empêcher son effondrement avant la cuisson finale [30].

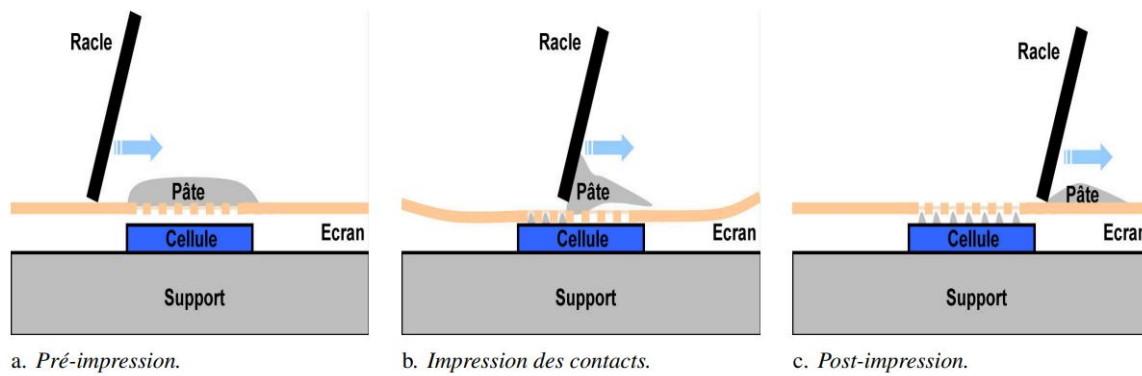


Figure 1-14 : Schéma des trois étapes principales lors de l'impression par sérigraphie[30].

C'est grâce à ses multiples avantages que la sérigraphie est mise en œuvre dans le secteur photovoltaïque depuis les années 1970 pour l'application des contacts sur la face avant et la face arrière.

La sérigraphie a été largement adoptée par l'industrie photovoltaïque en raison des nombreux bénéfices qu'elle offre [30]:

- Vitesse : production à grande vitesse permettant de métalliser entre 1000 et 3000 cellules par heure.
- Longévité de l'équipement.
- Taux de rejet minimisé.
- Pas besoin de pré-nettoyage des cellules.
- Procédé utilisé, particulièrement en microélectronique, qui est simple, fiable et rapide.

Néanmoins, elle présente plusieurs limitations qui peuvent devenir particulièrement problématiques si l'on envisage de l'utiliser dans des structures à haute performance. On peut mentionner :

- l'ampleur significative des contacts : la largeur minimale courante des contacts sérigraphiés est habituellement entre 120 et 150 μm . Comme nous l'avons déjà mentionné, cela entraîne un taux d'ombre élevé sur la face avant.
- La grande résistivité des lignes sérigraphiées comparativement à un métal solide est due à la porosité des contacts.
- le besoin d'un dopage d'émetteur important : la densité des dopants à la surface doit effectivement dépasser 10^{20}cm^{-3} pour garantir une résistivité de contact inférieure ρ_c à $10^{-2}\Omega.\text{cm}^2$. les valeurs standards de ρ_c pour l'Ag sérigraphié sur émetteur n+ contenant 10^{20} dopants en surface varient entre 0,3 et 3 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$.
- le danger d'un court-circuit de l'émetteur si la pâte de sérigraphie pénètre trop profondément dans le Si lors du recuit
- le recuit à haute température, susceptible de causer des tensions mécaniques notamment en présence d'une métallisation totale en Al sur la face arrière et entraîner la courbure des plaques [16].

Le tableau résume les divers facteurs influençant la qualité de la sérigraphie[31].

Tableau 1.3 : Paramètres intervenants dans la sérigraphie.

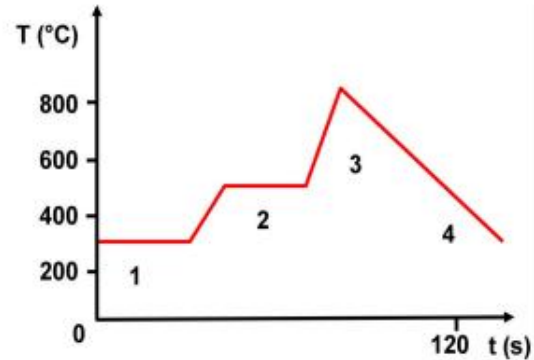
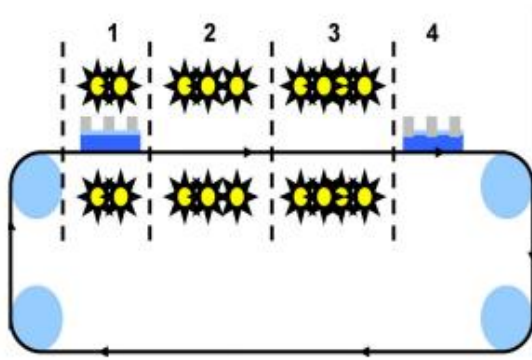
ELEMENTS	PARAMETRES
Raclette	Vitesse
	Pression
	Angle d'attaque
Encre	Viscosité (température de la pièce)
	Comportement thixotrope
Ecran de sérigraphie	Distance écran/cellule
	Hauteur de l'émulsion
	Ouverture des lignes

- **Le recuit thermique rapide**

Le processus de recuit rapide, également connu sous l'acronyme RTA en anglais [32]. Il s'agit d'un dispositif permettant de réaliser des cycles thermiques extrêmement rapides, impossibles à accomplir avec des fours traditionnels [17]. C'est une méthode de production qui élève la température du wafer de silicium à des niveaux élevés (pouvant atteindre 1200 °C ou plus) en une durée de temps particulièrement courte, souvent quelques secondes. Il est nécessaire de diminuer progressivement la température des wafers, sinon ils se cassent en raison du choc thermique [32]. Le RTA facilite l'apparition de plusieurs phénomènes essentiels. Toutefois, l'un de ses rôles majeurs demeure la création des contacts en face avant [30].

Il peut être divisé en quatre étapes :

1. De 0 à 300 °C : évaporation des solvants organiques qui pourraient se transformer en gaz et provoquer une rupture des contacts (en raison de bulles de gaz) s'ils demeuraient présents par la suite.
2. De 300 à 500 °C : combustion des agents liants organiques restants.
3. Entre 500 °C et 700/800 °C : la poudre d'argent subit un frittage assisté par la fritte de verre devenue liquide, entraînant la formation des contacts lors du pic de température, qui demeure en dessous de la température eutectique AgSi (835 °C). À l'inverse du contact sur face arrière où un alliage AlSi est constitué, ici se crée une liaison directe entre l'Ag et le Si [30].



a. Schéma d'un four à lampes infrarouges.

b. Profil de température lors du RTP

Figure 1- 15 : Schéma du four et profil de température utilisés lors du RTA des cellules [30].

• Les pâtes

La pâte conductrice est un élément clé dans la production des cellules photovoltaïques à base de silicium [33]. L'utilisation de l'argent et l'aluminium pour la métallisation est le choix le plus répandu en raison de la forte conductivité électrique et de la durabilité à long terme de l'argent, ainsi que de la disponibilité et du tarif avantageux de l'aluminium pour le revêtement arrière [34].

Généralement, la pâte d'argent (Ag) est employée pour créer les contacts métalliques à l'arrière de l'appareil, alors que la pâte argent/aluminium (Ag/Al) est mise en œuvre à l'avant, dans le but d'améliorer l'efficacité de la collecte des porteurs de charge [35]. L'émetteur p^+ dans les cellules solaires de type n est souvent créé en utilisant la pâte d'argent/aluminium, qui est enrichie en aluminium [33].

La composition de la pâte d'argent utilisée pour les cellules photovoltaïques en silicium cristallin se base sur trois composants majeurs : des particules d'argent, des poudres de frittage de verre et un liant organique [36]. Quant à la pâte Ag/Al, elle est composée d'un assemblage de poudre d'argent, de poudre d'aluminium, de frites de verre et d'un agent liant organique. Ces frites de verre, qui contiennent différents oxydes utilisés comme additifs fonctionnels, sont essentielles pour créer l'interface entre le métal et le semi-conducteur [35] et éliminer la couche antireflet sur le wafer et établir un contact direct entre le silicium et l'argent contenu dans la pâte. Par ailleurs, 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 [37].

En ce qui concerne la fritte de verre, bien qu'elle ne constitue qu'une petite partie de la pâte, elle joue un rôle crucial dans l'établissement du contact. Elle a un effet non seulement sur la résistivité de contact, la gravure du silicium et sur la couche

antireflet, le frittage de la poudre d'argent, l'adhérence finale du contact, la diffusion des impuretés, etc [30].

Toutefois, le tableau ci-dessous indique un exemple standard de la composition d'une poudre de verre frittée :

Tableau 1.4 : la composition d'une poudre de fritte de verre.

Ingrédient	Concentration (%m)
Al_2O_3	14,6
B_2O_3	2,1
CdO	0,6
CaO	0,2
CuO	0,6
P_2O_5	4,4
PbO	51,8
SiO_2	25
ZnO	0,8

Les particules sont de taille similaire à celle des particules d'argent (à l'échelle du μm) mais elles puissent occasionnellement atteindre plusieurs millimètres. Dans le processus de gravure de la couche antireflet et de formation du contact avec l'émetteur, seuls les oxydes de plomb et de bismuth sont directement impliqués parmi les composants. D'autres composés facilitent le contact mécanique à la cellule et permettent de moduler les caractéristiques de la fritte de verre. Par exemple, on sait que la silice, ainsi que les oxydes de bore et de phosphore, contribuent à la formation de la structure du verre. Les autres ingrédients sont des modificateurs qui réorganisent les liaisons atomiques dans le réseau.

Il est important de souligner que l'intégration de SiO_2 et Bi_2O_3 dans le verre borate de plomb peut réduire la corrosion excessive de l'émetteur de silicium, ce qui a été favorable pour permettre à la cellule d'atteindre une valeur V_{oc} plus élevée. L'ajout de ZnO et Li_2O permet au verre d'éroder totalement la couche de passivation, entraînant un contact direct entre les émetteurs d'Ag et de Si, ce qui améliore la valeur FF de la cellule. Pour améliorer l'efficacité cellulaire, il est essentiel d'optimiser la composition du verre afin d'obtenir un meilleur équilibre entre les V_{oc} et FF. Il a également été observé que les éléments SiO_2 et Bi_2O_3 peuvent renforcer la stabilité chimique du verre, alors que les éléments ZnO et Li_2O produisent l'effet contraire [38].

En outre, pour les pâtes d'impression sérigraphique Ag sur des émetteurs P, l'ajout de friture de verre et/ou de plomb dans le verre est indispensable pour réduire la température de fusion de l'Ag en dessous du point eutectique du système Ag-Si (836 °C) et favoriser la croissance du cristal Ag. Ainsi, on se demande si le rôle de la friture du verre et/ou du Pb est comparable pour les pâtes sérigraphiques qui contiennent de l'Ag. Les éléments en verre pourraient avoir une influence sur le processus de création de contact en interagissant ou en se combinant avec l'Ag ou

l'Al, et la présence du verre pourrait s'avérer indispensable pour rompre la couche d'oxyde des particules d'Al présentes dans la pâte [39].

Tableau 1.5: Compositions typiques de la pâte de contact avant à base d'argent [36]

Composants	Particules d'argent	Fritte de verre	Liant organique	Solvants
(wt.%)	70-85	2-5	3-15	5-15

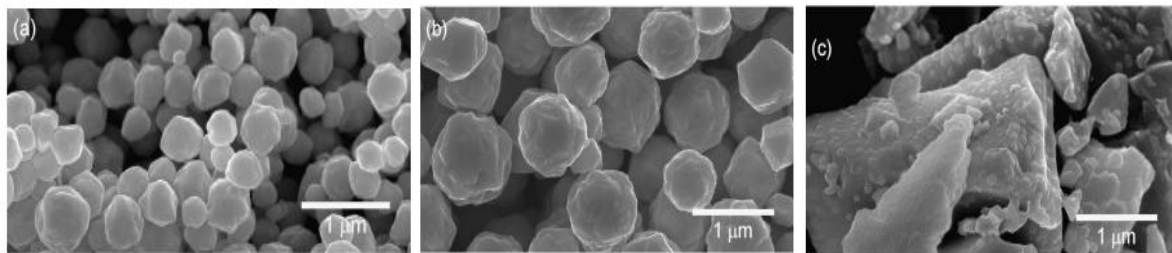


Figure 1- 16 : Images microscopiques des particules d'argent et de fritte de verre : (a) petites particules d'argent (HP-0702), (b) grandes particules d'argent (HP-0710), et (c) fritte de verre [40]

• La poudre d'aluminium

Poudre d'aluminium, une forme finement divisée d'aluminium métallique, trouve de nombreuses applications dans diverses industries, notamment la pyrotechnie, les peintures, la métallurgie, construction et la synthèse chimique. Grâce à ses caractéristiques distinctives comme une large surface spécifique, une densité réduite et une conductivité thermique supérieure, ce matériau s'avère précieux dans ces domaines[41].



Figure 1- 17 : Poudre d'Al

Le processus de fabrication de la poudre d'aluminium est une opération complexe et hautement contrôlée, conçue pour garantir la production d'un matériau de haute qualité, homogène et sûr. Voici les principales méthodes :

1. Atomisation

L'atomisation est la technique la plus courante pour produire de la poudre d'aluminium. Elle comprend deux variantes principales :

Atomisation à l'air : Des lingots d'aluminium sont fondus à haute température puis projetés à travers des buses spéciales grâce à un flux d'air haute pression. L'aluminium fondu se disperse en minuscules gouttelettes qui se solidifient en particules de poudre

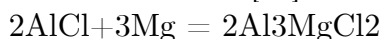
Atomisation à l'azote : Une amélioration de la méthode précédente qui utilise l'azote gazeux comme agent d'atomisation, créant une atmosphère protectrice qui réduit l'oxydation.

2. Broyage à Boulets

Cette méthode consiste à placer des blocs d'aluminium ou de la poudre grossière dans un broyeur à boulets avec des billes d'acier et des lubrifiants. Les impacts répétés des billes réduisent progressivement l'aluminium en poudre fine

3. Réduction Chimique

La méthode de réduction chimique utilise des réactions chimiques pour convertir les composés d'aluminium en poudre d'aluminium. Par exemple, les halogénures d'aluminium (par exemple, le chlorure d'aluminium) peuvent être réduits en poudre d'aluminium en utilisant le magnésium comme agent réducteur. La réaction peut être représentée ainsi [41] :



1.4.3.2 La technique de métallisation : l'évaporation thermique sous vide sous l'effet Joule

L'effet Joule se réfère à la génération de chaleur qui a lieu lorsque le courant électrique traverse un conducteur doté d'une résistance. Cela se traduit par une hausse de l'énergie thermique du conducteur et de sa température. Cette notion tire son nom du physicien britannique James Prescott Joule qui l'a analysée aux alentours de 1860[42].

Cette méthode utilise un courant électrique puissant qui, par effet joule, va réchauffer un creuset ou filament habituellement composé de métaux réfractaires (comme le tungstène, le tantale, le molybdène...) dans une chambre sous vide affichant généralement une pression de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} Torr [34].

Cette méthode présente plusieurs avantages notables. Elle permet un dépôt rapide, Avec des vitesses pouvant aller de 1 nm/min à 10 µm/min, elle se révèle particulièrement efficace pour les applications qui réclament un gain de temps. Elle se démarque aussi par sa simplicité d'utilisation et la grande pureté des matériaux obtenus, caractéristiques cruciales dans les secteurs de l'électronique et de l'optique. En outre, elle propose une capacité de couverture remarquable, garantissant une couche uniforme même sur des surfaces dotées d'irrégularités complexes [42]. Cependant, cette méthode a aussi quelques restrictions. Un des défis majeurs est la

complexité d'atteindre les températures d'évaporation extrêmement hautes nécessaires pour les métaux réfractaires. De plus, des impuretés peuvent être introduites au cours du processus, en particulier à cause de la chauffe des nacelles et des creusets employés pendant le dépôt [44].

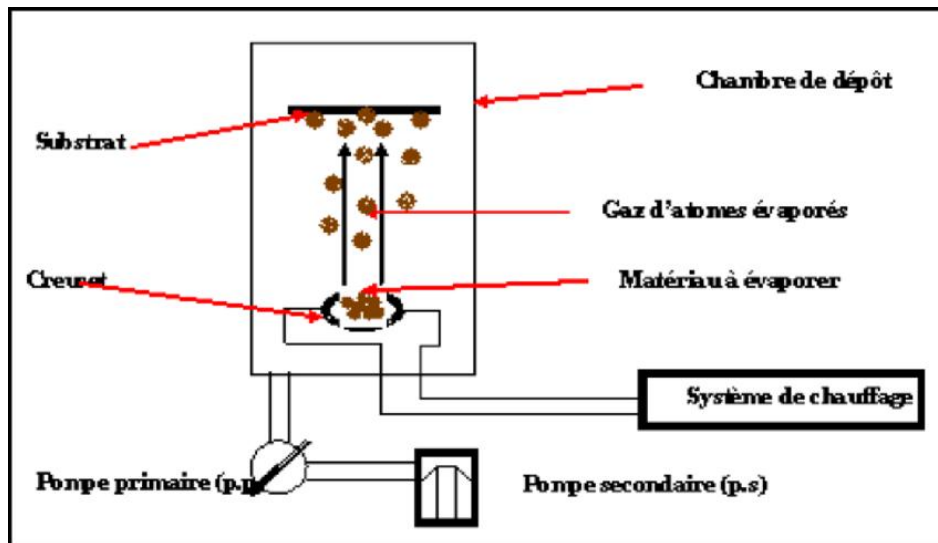


Figure 1- 18 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation sous vide [45].

1.4.4 Le meilleur métal pour la métallisation sous vide

Comparés à l'aluminium, le cuivre et l'argent présentent une meilleure conductivité électrique, mais le cuivre est sensible à l'oxydation et à la corrosion, tandis que l'argent est plus coûteux. En raison de son coût relativement faible et de ses meilleures propriétés réfléchissantes, l'aluminium reste le matériau le plus adapté à la métallisation sous vide [46].

1.5 Contact métal semi-conducteur

Pour limiter les pertes résistives dans la collecte des électrons photo-générés, il est essentiel d'avoir des contacts ohmiques entre le métal et le semi-conducteur, caractérisés par une relation linéaire $I=f(V)$. Ces contacts, situés à l'émetteur et au substrat, permettent une collecte efficace du courant photogénéré. Il est essentiel d'avoir une faible résistance de contact, car une résistance élevée augmente la résistance série de la cellule solaire, ce qui altère le facteur de forme et le rendement global. Les propriétés physiques à l'interface métal-semi-conducteur jouent un rôle crucial dans la qualité du contact, notamment en assurant l'alignement des niveaux d'énergie et en minimisant les barrières potentielles [34][47].

1.5.1 Les types de pertes

Il existe deux types de pertes qui limitent le rendement :

1.5.1.1 a. Pertes fondamentales

Il existe tout d'abord des pertes fondamentales qui sont inévitables. Ces pertes limitent le rendement théorique de la cellule solaire silicium à 29,8%.

Les quatre principales causes de pertes physiques sont les suivantes :

- L'absorption incomplète : les photons dont l'énergie est inférieure à celle du gap du silicium ($E_{ph} < E_g \sim 1,12 \text{ eV}$) ne sont pas absorbés et ne permettent pas la génération de paires électron/trou.
- L'excès d'énergie : l'excès d'énergie des photons dont l'énergie est supérieure à celle du gap ($E_{ph} > E_g \sim 1,12 \text{ eV}$) est dissipé sous forme de chaleur[23].
- Facteur de tension : la tension de court-circuit V_{co} ne peut dépasser l'énergie du gap, soit E_g/q . à cela s'ajoute les recombinaisons Auger, qui limitent le V_{co} à 0,65 V pour une cellule solaire épaisse, et à 0,72V pour une cellule de 20 μm d'épais.
- Facteur de forme : dans l'idéal, le facteur de forme serait égal à 1, si la courbe $I(V)$ était carrée. Cependant, la forme exponentielle de la caractéristique $I(V)$, due à la statistique de Boltzmann, limite le facteur de forme FF à 0,89 [48].

1.5.1.2 b. Pertes technologiques

Même dans une cellule solaire idéale, certaines pertes sont inéluctables. Toutefois, quelques facteurs continuent de réduire l'efficacité, principalement en raison des limitations technologiques sur lesquelles des améliorations sont faisables. On distingue ces pertes additionnelles en trois catégories : optiques, par recombinaison et résistives.

1. Pertes optiques

Les pertes optiques sont les pertes technologiques dues à la non absorption d'un photon dans le matériau :

La face avant de la cellule solaire est recouverte par une grille en métal (elle recouvre environ 10 % de la surface avant dans le cas d'une cellule industrielle standard), qui empêche les photons de pénétrer dans le matériau.

Le silicium a un indice de réfraction extrêmement haut (environ 3,5), ce qui provoque une réflexion importante à la surface.

Il existe des photons qui, malgré l'énergie suffisante, traversent l'épaisseur de la cellule sans être absorbés. L'importance de ce terme se manifeste lorsque la cellule est extrêmement fine ($< 100\mu\text{m}$) [48][49].

2. Pertes par recombinaison

La recombinaison (annihilation) est à l'opposé de la génération. Cela se réfère aux mécanismes qui mènent à la perte de paires électron-trou, avec l'énergie excédentaire émise sous forme de phonons ou de photons. En pratique, cela représente la durée de vie des porteurs minoritaires τ_n qui peut être mesurée. Celle-ci correspond au temps moyen au bout duquel une paire électron-trou générée se recombine [50].

a) Les recombinaisons radiatives correspondent à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, avec émission d'un photon d'énergie voisine de celle de la bande interdite (gap) du semi-conducteur. Ce processus est relativement rare dans les semi-conducteurs à gap indirect comme le silicium (Si) et le germanium (Ge) [51].

b) La recombinaison Auger est un mécanisme à trois particules : un électron de la bande de conduction, se recombinant avec un trou de la bande de valence, transfère l'énergie excédentaire à une troisième particule, ou dans la bande de conduction, ou dans la bande de valence [48].

c) Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) : Recombinaison assistée par un défaut (impureté, dislocation...) du matériau créant un niveau d'énergie discret à l'intérieur de la bande interdite du semi-conducteur. Les porteurs ont ainsi la possibilité de se relaxer vers ce niveau intermédiaire et de se recombiner sur ce niveau ou sur la bande de valence ou de conduction[52].

d) La recombinaison en surface (et aux joints de grains dans le cas du silicium multicristallin), due à la présence d'une grande densité de défauts, notamment des liaisons pendantes, et donc de niveaux pièges dans la bande interdite. Le mécanisme de recombinaison est de type SRH [23] .

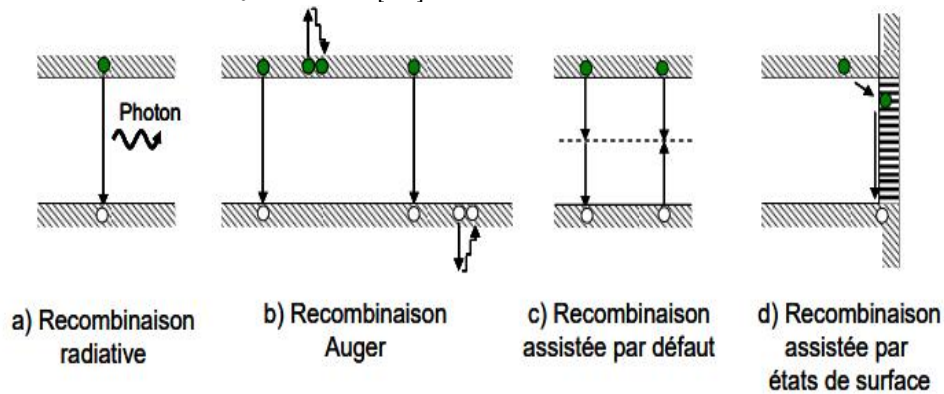


Figure 1- 19 : Représentation schématique des différents mécanismes de recombinaisons pouvant se produire dans une cellule photovoltaïque en silicium[23].

3. Pertes résistives

L'impact des pertes résistives sur l'efficacité d'une cellule photovoltaïque est notable. Ces dernières sont majoritairement issues de deux origines : les résistances en parallèle, dues à des fuites aux extrémités de la cellule ou à un court-circuit entre le métal de la face avant et l'émetteur, et les résistances en série, associées à la résistivité des divers éléments de la cellule, ce qui engendre des pertes de puissance. Ces phénomènes diminuent l'efficacité globale de la cellule en dissipant une partie de l'énergie générée [48].

Ces différentes pertes doivent donc être réduites pour maximiser le rendement des cellules.

1.5.2 Contact Ohmique et Contact Schottky

Le travail de sortie d'un matériau représente l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi vers le niveau du vide [53].

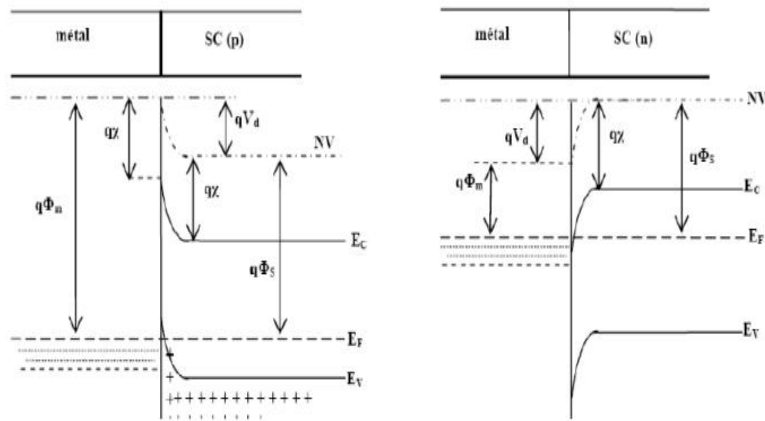
$$\Phi = E_0 - E_F$$

- Travail d'extraction du semi-conducteur : $\Phi_s = E_0 - E_{Fs}$
- Travail d'extraction du métal : $\Phi_m = E_0 - E_{Fm}$

1.5.2.1 Contacts Ohmiques

Le contact Métal-Semi-conducteur est ohmique si sa résistance est négligeable devant celle du volume du semi-conducteur lui-même

Le contact ohmique agit comme un réservoir de charges et la conduction des porteurs de charges est contrôlée par l'impédance du semi-conducteur et limitée par son volume. Lorsque le travail de sortie du SC (Φ_{SC}) est plus élevé que le travail de sortie du métal (Φ_M), $\Phi_M < \Phi_{SC}$, un semi-conducteur de type n peut établir un contact ohmique avec un métal. Une fois que la liaison est établie, les électrons migrent de la BV du métal vers le semi-conducteur jusqu'à ce que les niveaux de Fermi soient égaux [54].



a.cas d'un SC-p

b.cas d'un SC-n

Figure 1- 20:Contact ohmique entre un métal et un SC.

Afin d'assurer un fonctionnement optimal, le contact métal/semi-conducteur doit présenter un caractère ohmique. Cela signifie que l'interface ne bloque pas le potentiel des porteurs minoritaires et ne modifie pas leur concentration. Le modèle théorique de l'effet tunnel, montre que l'obtention de l'ohmicité est réalisée en créant une zone surdopée au voisinage de l'interface favorisant ainsi le transport des charges par effet tunnel, comme nous le montre la figure ci-dessous.

Pour le surdopage du semi-conducteur, on utilise généralement l'alliage, la diffusion, l'implantation et l'épitaxie.

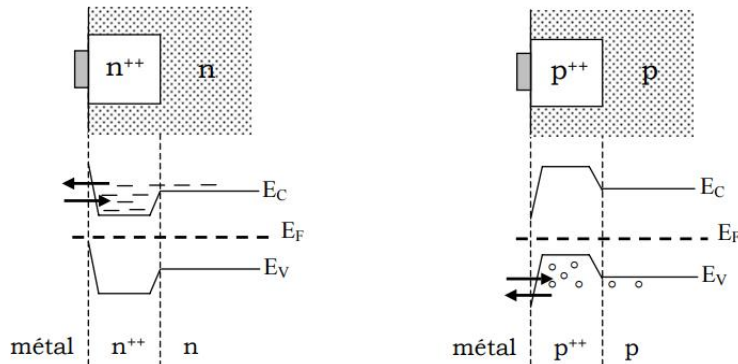


Figure 1- 21 : Structures de bandes d'un contact ohmique.

Finalement, un contact ohmique doit répondre aux critères d'un bon contact [31].

- bonne stabilité mécanique;
- bonne stabilité électrique ;
- Pas de dégradation par électromigration ;
- bonne tenue en température;

1.5.2.2 Contact Schottky

La zone de déplétion des porteurs majoritaires (zone d'accumulation des porteurs minoritaires) dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur définit le contact Schottky.

Le contact M-SC est Schottky lorsque :

- Pour un semi-conducteur de type p : si le travail de sortie du SC (Φ_{SC}) est supérieur à celui de métal Φ_M , la courbure des bandes vers le bas d'où l'existence d'une zone de déplétion des porteurs majoritaires comme présenter sur le diagramme des bandes.
- Pour un semi-conducteur de type n : si Φ_{SC} est inférieur à Φ_M , la courbure des bandes vers le haut d'où l'existence d'une zone de déplétion des porteurs majoritaires comme présenter sur le diagramme des bandes [54].

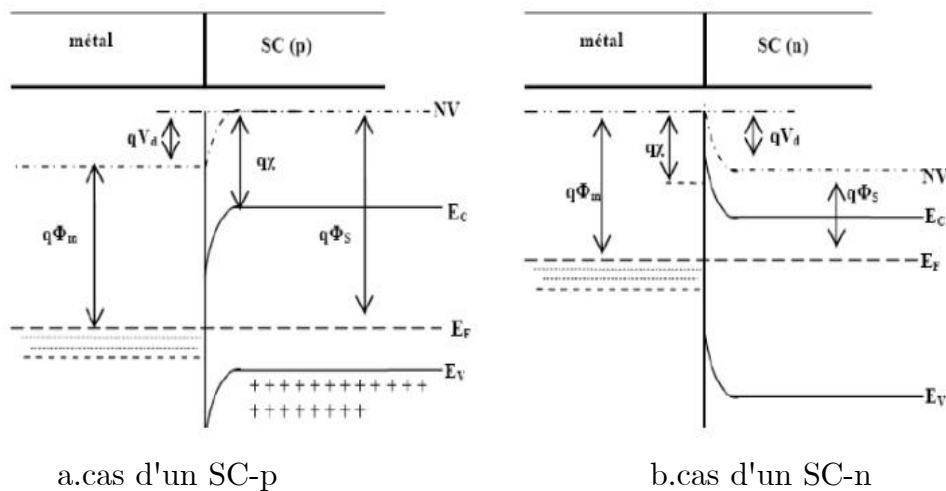


Figure 1-22 : Contact Schottky entre un SC et un métal.

1.6 Étude de la formation de contact sur émetteur p^+ et impact de l'aluminium

1.6.1 Formation du contact entre la pâte argent/aluminium et l'émetteur p^+

Durant les dernières années, le contact entre des surfaces p^+ et des pâtes métalliques sérigraphiées a gagné en importance pour les cellules solaires fabriquées à partir de silicium cristallin [39].

L'une des principales difficultés dans l'industrialisation des concepts de cellules solaires de type n réside dans la métallisation des surfaces p^+ par sérigraphie [55]. Jusqu'à présent, pour établir un contact avec les émetteurs dopés au bore à l'aide de pâtes métalliques sérigraphiées, il était nécessaire d'ajouter une petite quantité d'aluminium (Al) à la pâte d'argent (Ag), afin d'obtenir une résistivité de contact acceptable. Toutefois, l'intégration d'Al dans la pâte d'Ag a conduit à la formation de pointes profondes d'Ag/Al, qui peuvent pénétrer suffisamment pour atteindre l'émetteur. Cela influence alors la zone de charge de l'émetteur ainsi que la région de l'espace de charge, ce qui pourrait, à terme, impacter l'efficacité de la cellule solaire[56].

Afin de surmonter ces défis, l'émetteur p^+ des cellules solaires de type n utilise aujourd'hui une pâte conductrice spécifique, qui diffère considérablement de celle employée pour les cellules traditionnelles de type p. Cette pâte doit assurer un contact électrique avec l'émetteur p^+ tout en maintenant une résistance de contact aussi faible que possible. Néanmoins, la résistance de contact de la pâte d'argent traditionnelle avec l'émetteur p^+ reste souvent trop élevée pour garantir un bon coefficient de remplissage. C'est pourquoi l'ajout d'aluminium dans la pâte d'argent a été proposé, cet ajout permettant de réduire considérablement la résistance de contact sur l'émetteur p^+ . Actuellement, des mélanges d'argent et d'aluminium sont employés pour la métallisation des émetteurs p^+ des cellules de type n[22].

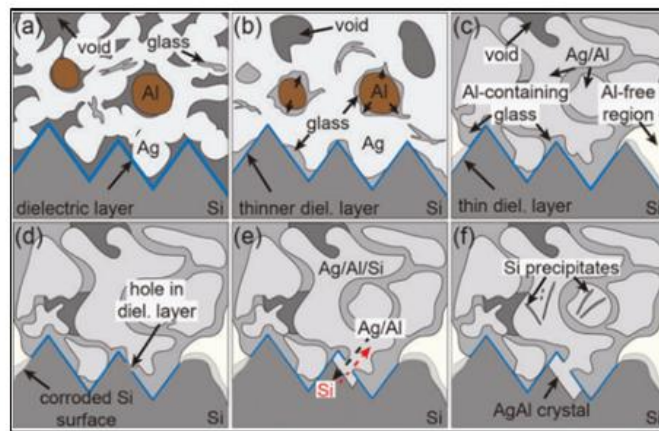


Figure 1- 23:Schéma du processus de formation de contact Réimprimé de la thèse de doctorat de Susanne Fritz [39].

Afin d'approfondir l'analyse de l'interaction entre les pâtes d'impression et le substrat de silicium, une étude comparative de la formation du contact entre des pâtes contenant de l'Al et celles sans Al a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). La figure 1 présente les micrographies MEB obtenues : les images du haut correspondent à un point de contact utilisant une pâte Ag/Al (contenant de l'aluminium), tandis que les images du bas concernent un point de contact sans aluminium (pâte Ag2)[57].

Les photos (a) et (b) montrent des contacts soumis à un traitement à l'acide fluorhydrique dilué. Pour la pâte Ag/Al, on observe de grands cristaux d'Ag/Al

intégrant du silicium (Si) et de l'aluminium (Al), ayant des diamètres supérieurs à 2 μm et répartis localement sur la surface du contact. À l'inverse, la surface de silicium en contact avec la pâte Ag2 révèle des cristaux d'Ag plus petits, uniformément dispersés sur toute la zone de contact [57].

Par ailleurs, concernant la pâte Ag/Al, deux types de zones peuvent être distingués au sein du contact (image c) : des zones homogènes composées d'Ag et de verre, et des zones hétérogènes contenant de l'Al. L'image (d) illustre, quant à elle, un contact sans Al, présentant une structure homogène sur l'ensemble de la surface. Enfin, l'image amplifiée (image f) met en évidence la croissance de minuscules cristaux d'Ag au sein du silicium[57].

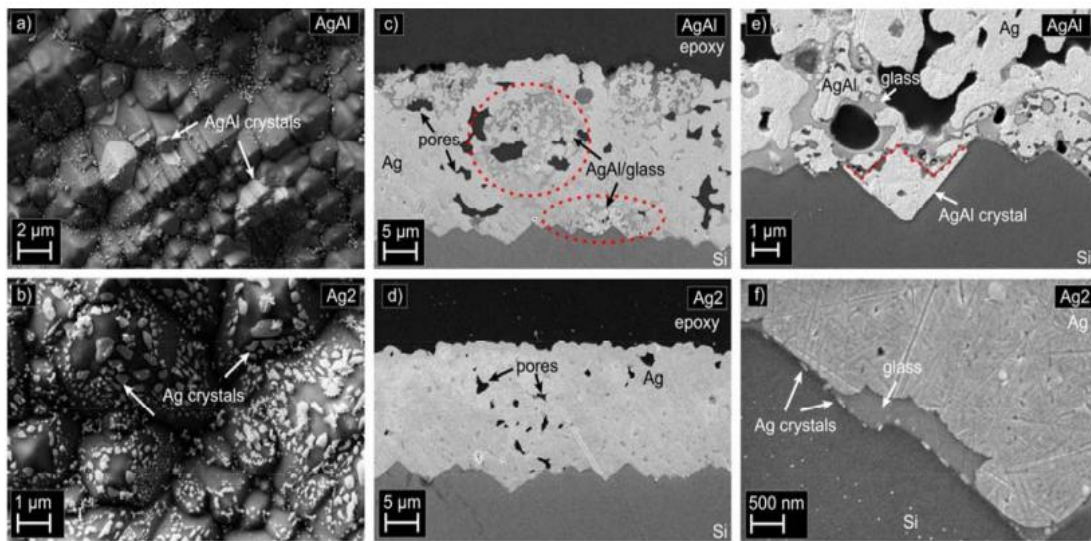


Figure 1- 24:(a),(b) Micrographies MEB en vue de dessus des contacts réalisés avec la pâte Ag/Al (a) et la pâte Ag2 (b), après attaque dans de l'acide fluorhydrique dilué. (c)–(f) Micrographies MEB de coupes transversales polies de la pâte Ag/Al (c, e) et de la pâte Ag2 (d,f)

L'observation par MEB indique que la formation de contact des pâtes d'Ag sans Al sur des émetteurs dopés au bore est radicalement différente de celle des pâtes qui contiennent de l'Al. Les cristaux d'Ag sur la surface du Si s'infiltrent moins profondément dans le wafer, diminuant ainsi le danger de court-circuit et l'altération de la région de charge d'espace [57].

Un des désavantages d'une métallisation Ag-Al appliquée par sérigraphie est la possibilité de formation de pics de composés intermétalliques, qui pourraient s'infiltrer à plus de 1 μm dans la surface du silicium et engendrer ainsi des soucis pour la cellule. Effectivement, ces pics peuvent présenter des caractéristiques électriques distinctes de celles du silicium et créer des jonctions de type p-n à l'interface Si/métal, ce qui pourrait provoquer des conséquences négatives sur le rendement de la cellule. En outre, ces pics peuvent aussi induire des dommages mécaniques au substrat, accroissant par conséquent le risque de fissure ou de rupture [34].

Il est intéressant de noter que l'utilisation de pâtes argent/aluminium n'est pas une innovation récente. En effet, dans les années 1970, des pâtes similaires étaient déjà utilisées sous forme de pastilles de brasage sur la face arrière des cellules solaires traditionnelles de type p. À cette époque, l'argent était incorporé à la pâte d'aluminium afin d'améliorer la stabilité du contact en aluminium. M. B. Field et ses collaborateurs ont ainsi montré que l'ajout d'argent favorisait la formation de contacts ohmiques de bonne qualité sur le silicium de type p [22].

1.6.2 L'impact de l'ajout d'aluminium (Al) dans les pâtes de métallisation

L'introduction de l'aluminium dans les pâtes de métallisation argentées a permis de réduire la résistivité de contact d'une métallisation à argent sur des émetteurs en silicium dopé au bore pour les cellules photovoltaïques. Si de type n. Toutefois, l'incorporation d'aluminium favorise aussi la recombinaison en surface et la résistivité linéaire des motifs en argent, ce qui limite finalement l'efficacité de la cellule.

Des analyses microstructurales approfondies montrent que, lorsqu'elles sont en présence d'aluminium, des pointes métalliques microscopiques composées d'un alliage Al-Ag et des pointes nanométriques constituées d'un alliage Ag-Si pénètrent la surface des émetteurs en silicium dopé au bore. Ces observations soulignent l'importance de l'aluminium dans la diminution de la résistivité de contact par le biais de la création de pointes métalliques à une échelle micro et nanométrique, facilitant un lien direct avec les émetteurs [58].

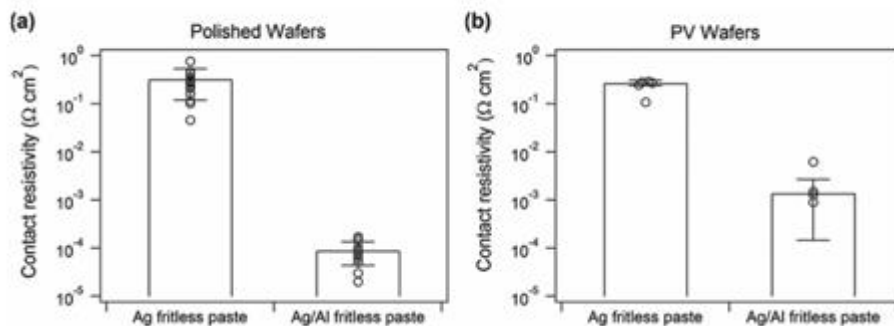


Figure 1-25 : Comparaisons de la résistivité de contact mesurée des pâtes sans frit d'argent (Ag) et des pâtes sans frit d'argent avec l'ajout de poudre d'aluminium (Al), imprimées et frittées sur : (a) des tranches de silicium dopées au bore et polies ; (b) des tranches de silicium photovoltaïques dopées au bore et texturées, après gravure des couches diélectriques de la face avant.

La diminution de la résistance de contact spécifique (ρ_c) est observée aussi avec l'accroissement de la taille des particules d'aluminium (D50) et du contenu en aluminium dans la pâte. Par exemple, à 910 °C, le ρ_c évolue de 50 m $\Omega\cdot\text{cm}^2$ (D50 = 1,7 μm) à 1 m $\Omega\cdot\text{cm}^2$ (D50 = 7,3 μm) dans le cas d'une forte concentration en aluminium[22].

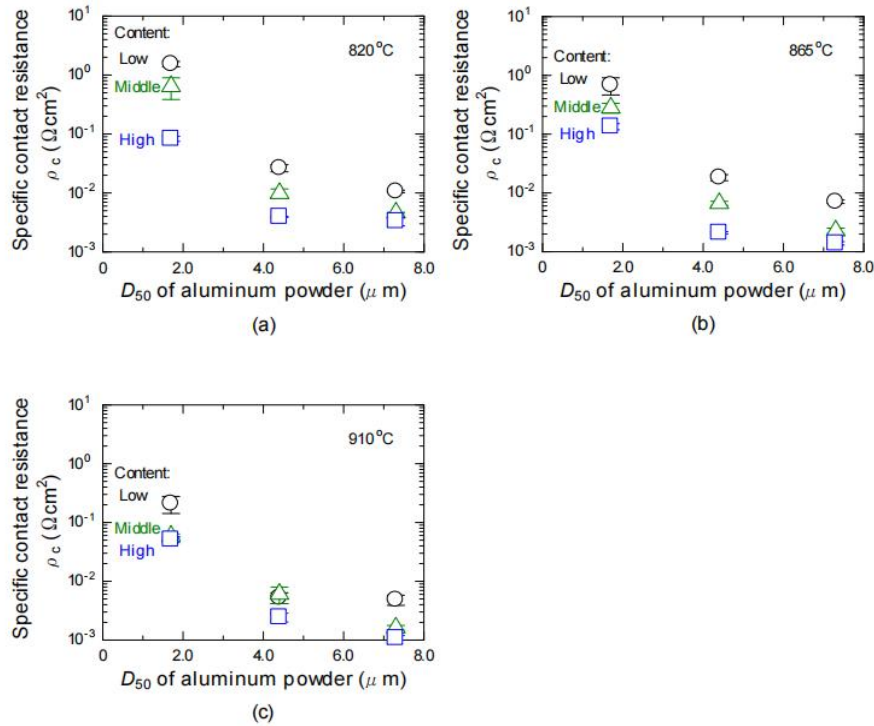


Figure 1-26 : Dépendance du ρ_c en fonction de la teneur en poudre d'aluminium dans la pâte argent/aluminium aux températures de cuisson de (a) 820°C, (b) 865°C, et (c) 910°C.

L'augmentation de la teneur en aluminium favorise la formation d'alliages Ag-Al à point de fusion réduit. Cela facilite une fusion partielle localisée lors du traitement thermique, favorisant ainsi la formation de pics métalliques (spikes) plus profonds à l'interface avec le silicium[59].

Ces spikes, en pénétrant dans l'émetteur p^+ , peuvent améliorer le contact ohmique. Toutefois, s'ils deviennent trop profonds ou mal contrôlés, ils peuvent également entraîner des pertes par recombinaison.

Il convient donc de souligner qu'une surformation de pointes métalliques, par exemple en raison d'une teneur en aluminium trop élevée dans la pâte d'argent, peut endommager l'émetteur. Cela conduit à une diminution de la tension à circuit ouvert (Voc), annulant ainsi les gains obtenus en résistivité de contact[58].

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a exposé les bases des cellules solaires, en soulignant l'importance du silicium cristallin, le dopage, la jonction p-n et les types de contacts métal-semi-conducteur. Il a également introduit les étapes clés de fabrication, notamment les techniques de métallisation et l'intérêt de l'alliage Ag-Al pour améliorer la performance des cellules de type n.

2 Procédure expérimentale et techniques de caractérisation des matériaux

Introduction

Ce chapitre décrit en détail les différentes étapes expérimentales menées dans le cadre de l'étude, en particulier les procédés de métallisation appliqués aux échantillons de silicium, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour évaluer les propriétés des matériaux obtenus. La première partie est consacrée à la métallisation par sérigraphie, incluant la préparation des plaquettes de silicium, des pâtes conductrices, ainsi que les étapes de dépôt, de séchage et de recuit thermique rapide (RTP). Ensuite, il aborde la métallisation par évaporation thermique sous effet Joule, en précisant les conditions de dépôt. Enfin, il expose les méthodes de caractérisation appliquées pour étudier la morphologie, la microstructure et la structure cristalline des échantillons, à l'aide de la microscopie optique, du MEB et de la DRX ...

2.1 La métallisation des échantillons par sérigraphie

2.1.1 Préparation de la plaquette de silicium

Pour notre recherche, nous avons fait appel à des wafers de silicium monocristallin de type N orientés (100), avec une surface polybasique, dépourvus de texture et dopés au bore. Ces plaquettes ont d'abord été traitées avec de l'acide fluorhydrique (HF) dilué à 10%, puis immergées dans de l'eau déionisée (EDI) et enfin séchées à l'aide d'azote sec.

Après le processus de nettoyage, l'utilisation de pincettes en téflon propres est nécessaire pour manipuler les échantillons afin d'éviter toute contamination supplémentaire.

Une attaque chimique passe généralement par trois phases : un dégraissage, un amincissement et un décapage.

L'objectif de cette phase est de retirer la couche d'oxyde de silicium SiO_2 qui se forme sur les plaquettes lors de la diffusion du Bore (B) pour établir la jonction PN.

2.1.1.1 Le dégraissage des substances organiques

L'étape vise à éliminer les résidus tels que les huiles, les graisses ou la photorésine présents à la surface des plaquettes de silicium. Pour ce faire, les échantillons sont d'abord plongés dans un bain de trichloréthylène (TCE) chauffé à 80 °C pendant 10 minutes, suivi d'une immersion dans de l'acétone pendant 2 minutes, puis dans de l'alcool isopropylique pendant 1 minute, le tout à température ambiante. Après ce traitement, les plaquettes sont soigneusement rincées à l'eau déionisée de très haute résistivité (18 M Ω) pour éliminer toute trace de solvants, puis séchées à l'aide d'un flux d'azote sec afin d'éviter toute contamination ou formation d'oxydes résiduels.

2.1.1.2 Amincissement : Élimination des défauts de surface

L'étape d'amincissement a pour objectif d'éliminer une fine couche de silicium afin de supprimer les défauts superficiels induits par la découpe, tels que les rayures à

l'échelle millimétrique, les dislocations et les micro-fissures à l'échelle micrométrique, tout en lissant la surface. Pour ce faire, les plaquettes sont immergées dans un bain de NaOH/H₂O à 80 °C pendant 10 à 12 minutes, ce qui permet d'éliminer environ 15 à 20 µm de silicium sur chaque face. Ensuite, une neutralisation est réalisée dans un bain de HCl/H₂O (1:1) afin d'éliminer les ions Na⁺ résiduels, dont la présence pourrait nuire aux performances électroniques en favorisant la recombinaison des porteurs de charge. Après cette étape, un rinçage abondant à l'eau déionisée est effectué pour éliminer toute trace chimique, suivi d'un séchage sous flux d'azote sec pour éviter toute oxydation ou contamination ultérieure.

2.1.1.3 Décapage de l'oxyde natif

Cette étape vise à éliminer la fine couche d'oxyde de silicium (SiO₂) qui se forme naturellement à la surface des plaquettes après les traitements précédents. Pour ce faire, les échantillons sont immergés dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) à 10% pendant 1 minute, ce qui dissout sélectivement l'oxyde sans attaquer le silicium massif. Après le traitement chimique, les plaquettes sont soigneusement rincées à l'eau déionisée pour éliminer toute trace d'acide, puis séchées sous un flux d'azote sec afin d'éviter la reformation immédiate de l'oxyde ou toute contamination résiduelle.

2.1.1.4 Dépôt de la couche antireflet et de passivation

Le nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x:H) est ensuite déposé par PECVD à basse température (300 – 400°C). Elle permet de passiver efficacement un wafer de silicium cristallin dopé n.

la couche de nitrure de silicium SiN joue le rôle de barrière de diffusion contre les impuretés, réduisant la recombinaison des porteurs (électrons et trous) en neutralisant les défauts de surface du silicium. De plus, les contacts métalliques lors de leur recuit pénètrent moins profondément dans l'émetteur, réduisant aussi les pertes par réflexion de la lumière incidente à la surface de la cellule, ce qui augmente l'absorption de la lumière dans le silicium.

Toutefois, la qualité de passivation de surface de cette couche est grandement influencée par les conditions de dépôt (pourcentage de silicium dans la couche a-SiN_x:H, gaz utilisés), ainsi que par le type de réacteur PECVD (direct ou indirect). L'indice de cette couche varie en fonction des variations des taux d'azote et d'hydrogène, ce qui explique également son utilisation comme couche anti-réflexion.



Figure 2-1 : Plaquette de silicium préparée au CRTSE.

2.1.2 Préparation des pâtes conductrices

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'impact de la composition sur les propriétés des pâtes conductrices à base d'Ag-Al et pour cela nous avons étudié deux types de mélanges :

- Pâte d'argent préalablement mélangée avec pâte d'aluminium Al.
- Pâte d'argent mélangée avec la poudre d'aluminium avec différents pourcentages.

Il faut noter que la composition exacte des pâtes commerciales d'argent et d'aluminium ainsi que celle de la poudre d'aluminium est une propriété exclusive des fournisseurs.

2.1.2.1 pâte argent/ pâte aluminium

Nous avons mélangé la pâte d'Argent avec des petites quantités de la pâte d'aluminium manuellement à l'aide d'une spatule métallique et à la fin nous avons pu avoir quatre combinaisons de concentration d'Al différentes. (Tableau 2.1).

Tableau 2.1: Composition des pâtes utilisées.

échantillon	masse de la pâte argent	masse de la pâte d'aluminium	composition
I1	50g	5g	Ag-9.09% Al
I2	51g	7.74g	Ag-13.17% Al
I3	60g	12.47g	Ag-17.27% Al
I4	51g	12.83g	Ag-20.1% Al



a. La pâte d'argent.



b. la pâte d'aluminium.

Figure 2-2: Pâte d'argent et pâte d'aluminium utilisées.

2.1.2.2 pâte argent/poudre aluminium

Pour cette étape, nous avons fait presque la même chose avec l'étape précédente et donc nous avons mélangé la pâte d'Argent avec la poudre d'aluminium manuellement à l'aide d'une spatule métallique pour obtenir les différents échantillons de composition (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Composition des pâtes utilisées.

échantillon	composition
II1	Ag-1% Al
II2	Ag-4% Al
II3	Ag-7% Al



a. Pesée de la pâte d'Ag.



b. Poudre d'aluminium.

Figure 2-3 : Préparation de la pâte en utilisant une pâte d'argent avec la poudre d'Al.

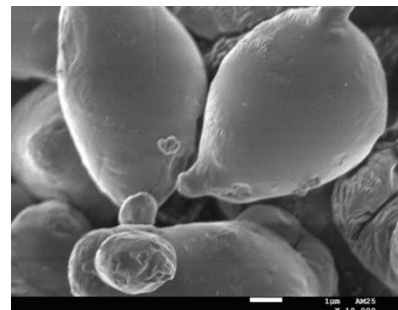
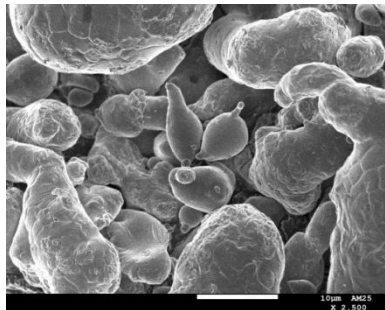
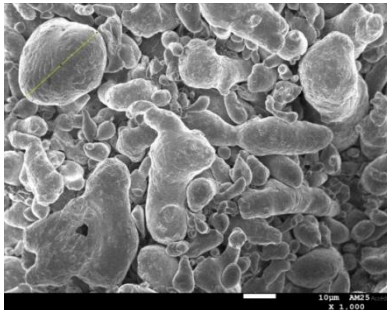


Figure 2-4 : Micrographie MEB de la poudre d'Aluminium utilisée dans les mélanges poudre-pâte.

Après que nous terminons la préparation des pâtes, nous les mettons dans des boîtes propres pour éviter tout contact avec milieux extérieur et surtout avec la lumière.



Figure 2-5: Boîte utilisée pour conserver les pâtes préparées.

2.1.3 La sérigraphie

Comme nous avons dit précédemment la métallisation par sérigraphie est une des étapes cruciales dans la technologie d'élaboration des cellules solaires au silicium et actuellement c'est la technique la plus couramment utilisée.

Dans le contexte de notre étude, nous avons mis l'accent sur la réalisation de dépôts par sérigraphie. La première phase a impliqué l'élaboration et la production d'un écran de sérigraphie personnalisé selon nos exigences particulières, y compris pour ce qui est de motif, de la grille et de la tension du tissu. Cet écran est crucial pour déterminer les zones où l'encre sera déposée. L'écran est montré dans la figure ci-dessous :

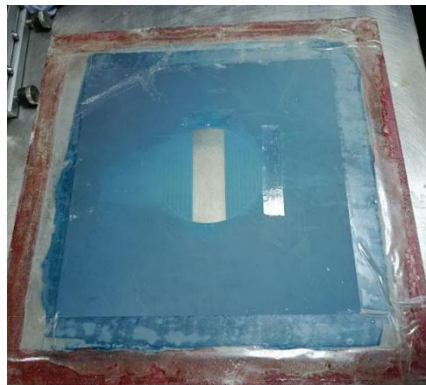


Figure 2-6 : L'écran de base.

Par la suite, nous avons placé une plaquette de silicium monocristallin sous la zone d'impression. L'étape suivante a consisté à faire glisser une raclette sur la surface de l'écran, à une vitesse et une pression soigneusement contrôlés par la tête d'impression. Cette procédure simplifie le passage de l'encre à travers les parties non imprimées de l'écran, en appliquant une pression ciblée sur celui-ci en opposition à la surface de la plaque. Une fois l'impression terminée, l'écran se redresse automatiquement et regagne sa position initiale, se mettant en ordre pour une nouvelle impression. La figure suivante montre comment faire glisser l'encre sur toute la longueur de l'écran :



Figure 2-7 : L'application de la pâte sur l'écran.

La machine utilisée pour le dépôt des pâtes par sérigraphie est illustrée dans la Figure ci-dessous :



Figure 2-8: Machine de sérigraphie utilisée (CRTSE).

2.1.4 Le séchage

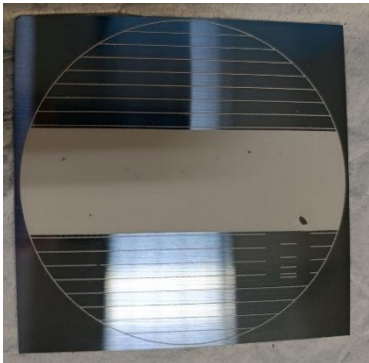
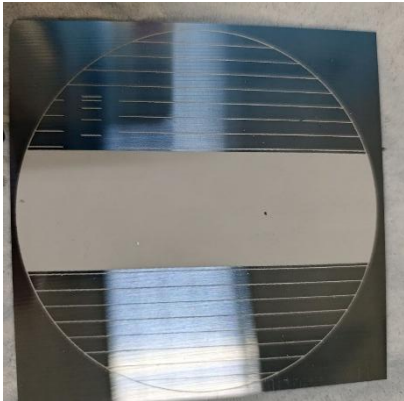
Le processus de séchage des plaquettes sérigraphiées se fait à l'aide d'un four à bande transporteuse, à une température de 250°C sur une durée de 5 minutes. Cela est réalisé grâce à 10 lampes émettant dans le proche infrarouge, avec une longueur d'onde de 1.2 mètre, ces radiations pénètrent profondément, dans la pâte de façon à ce que le solvant de chaque couche soit éliminé. Le séchage favorise l'évaporation des solvants et diluants organiques contenus dans la pâte.

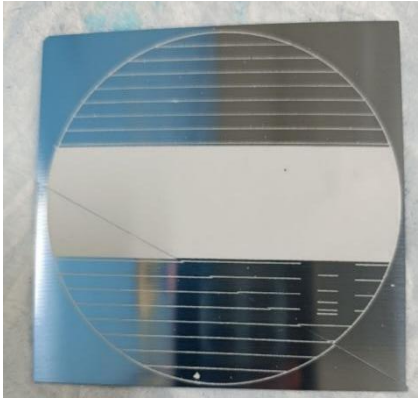
Le four de séchage à tunnel fait appel à la bande transporteuse pour transporter le produit vers l'unité de séchage, et supporte l'utilisation de la lumière infrarouge ainsi que le mouvement d'air forcé en circulation. On peut généralement modifier la température et la vitesse de transport dans les tunnels et les fours de séchage pour obtenir des propriétés de séchage appropriées à divers produits [60].



Figure 2-9 : Four de séchage utilisé au CRTSE.

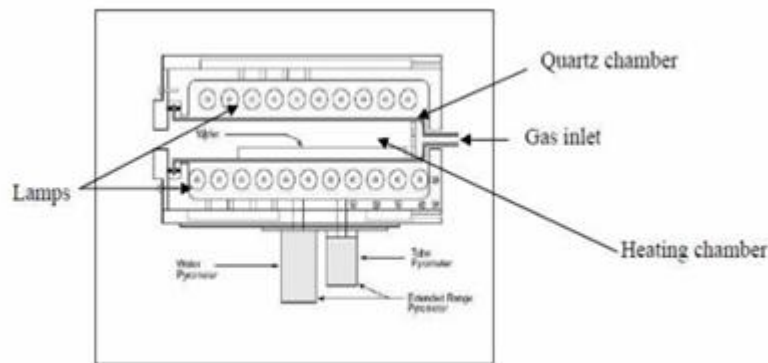
À ce stade, les échantillons issus du mélange de pâte d'argent et de poudre d'aluminium sont prêts et sont illustrés dans le tableau ci-après.

L'échantillon après séchage	La composition
	Ag-1% Al
	Ag-4% Al

	Ag-7% Al
---	-----------------

2.1.5 Traitement thermique par recuit (RTP- Rapid Thermal Processing)

La technique de recuit RTP facilite l'établissement d'un contact ohmique métal-semi-conducteur sur la face avant, ce qui réduit significativement la résistance de contact. De plus elle favorise la passivation de l'émetteur et du bulk grâce à l'hydrogène contenu dans la couche antireflet SiNx:H. Par ailleurs, elle contribue à la création du BSF. Tous ces facteurs contribuent de manière efficace à l'amélioration du rendement de la cellule ainsi que du facteur de forme [61]. La figure ci-dessous est une représentation schématisée du four RTP AllWin21 Accu Thermo AW610 utilisé dans cette expérience.



Le recuit RTP est réalisé en déposant l'échantillon sur un porte substrat en quartz pour ensuite l'introduire dans la chambre de chauffe. C'est une étape clé après la sérigraphie. Il facilite l'évaporation des solvants organiques restants, la fusion de l'aluminium et du plomb présents dans les pâtes, ainsi que le frittage des particules d'argent. Ces modifications favorisent une forte adhérence des dépôts, améliorent leur conductivité électrique et permettent la formation de contacts efficaces entre le métal et le silicium.

Le tableau ci-dessous récapitule les données du traitement RTP appliqué aux échantillons étudiés :

Tableau 2.3: données sur les échantillons et recuit RTP.

Échantillons	Températures du pic	Rampes
I1	740°C	15s
I2		
I3		
I4		
II1		
II2		
II3		
III1		

La figure ci-après présente le four à traitement thermique rapide (RTP) employé au sein du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs :



Figure 2-10 : Four RTP utilisé (CRTSE).

2.2 La métallisation des échantillons par évaporation thermique sous l'effet Joule

Dans notre recherche, nous avons effectué le dépôt d'aluminium par évaporation thermique sous vide (10^{-5} bar) sur des cellules solaires en silicium monocristallin non texturé, qui avaient été précédemment couvertes d'une couche antireflet. Ce dépôt a été réalisé en utilisant une source de tungstène chauffée par effet Joule à une tension de 5 V.

Selon un protocole en quatre phases, de l'aluminium de haute pureté (99,9999 %) a été évaporé de manière à obtenir des épaisseurs croissantes sur une seule et même plaquette. Lors de la première phase, une couche uniforme a été déposée sur toute la surface. Dans les phases suivantes, un quart, puis deux quarts, puis trois quarts de la plaquette ont été recouverts, aboutissant à la formation de quatre zones distinctes comportant respectivement une, deux, trois et quatre couches d'aluminium.

Une fois ce dépôt réalisé, une couche de pâte d'argent a été appliquée sur l'ensemble de la plaquette par sérigraphie, suivie d'un séchage à 250 °C puis d'un traitement thermique rapide (RTP) sous atmosphère contrôlée N_2 .

Cette méthode permet d'étudier l'impact de l'épaisseur de la couche d'aluminium sur les propriétés électriques et morphologiques de la cellule solaire, notamment l'interaction entre l'aluminium et l'argent lors du recuit.

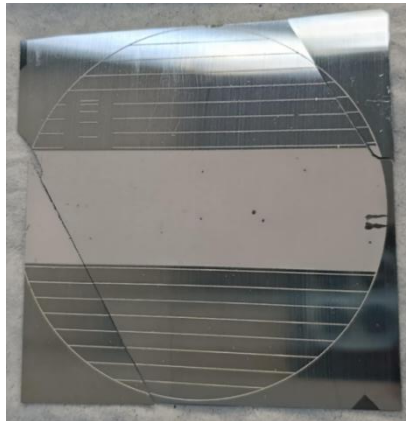


Figure 2-11 : Illustration de l'échantillon métallisé par évaporation thermique sous l'effet de Joule.

2.3 Les techniques de caractérisation

2.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) génère des images en balayant l'échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé. Celui-ci pénètre à une profondeur de quelques microns, en fonction de la tension d'accélération et de la densité de l'échantillon [62].

La figure présente un schéma explicatif des différents composants du MEB

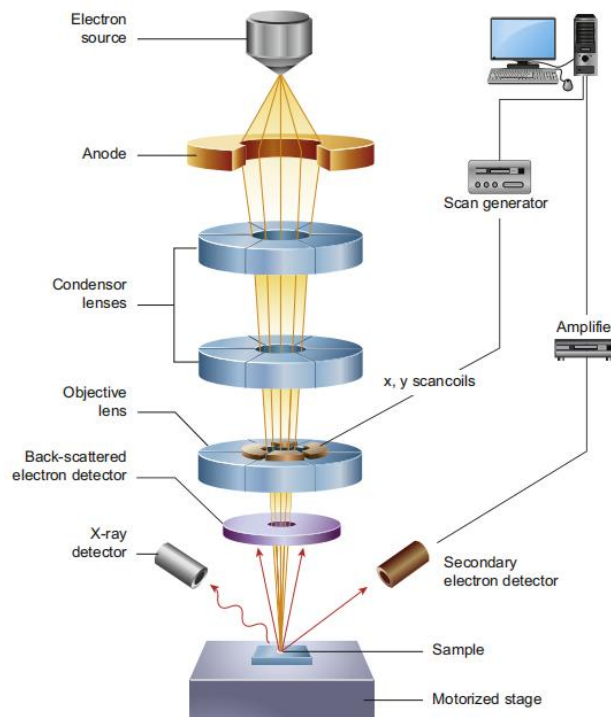


Figure 2-12 : Représentation des différents composants d'un MEB [63].

2.3.1.1 Principe de MEB

- 1) La production d'électrons se fait par l'émission thermique d'un filament chauffant en tungstène. Ensuite, les électrons se mettent à accélérer sous l'effet d'une haute tension allant jusqu'à 40KV.
- 2) Les électrons sont dirigés à travers le canal du vide du microscope, puis ils sont concentrés par un groupe de lentilles électromagnétiques pour gérer la trajectoire des électrons.
- 3) Les trous le long du canal servent à réguler la largeur du faisceau d'électrons.
- 4) Dans la chambre MEB sous vide, les électrons entrent en collision avec la surface de l'échantillon, ce qui entraîne l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Ceci permet d'obtenir une représentation tridimensionnelle de la surface. De plus, les rayons X jouent un rôle crucial dans l'analyse qualitative et quantitative.

5) Chaque signal sera capté par un détecteur qui procédera à une analyse et un traitement, et l'image résultante pour les deux signaux (électrons secondaires et de diffusion d'électrons) ainsi qu'un spectre avec les rayons X [64].

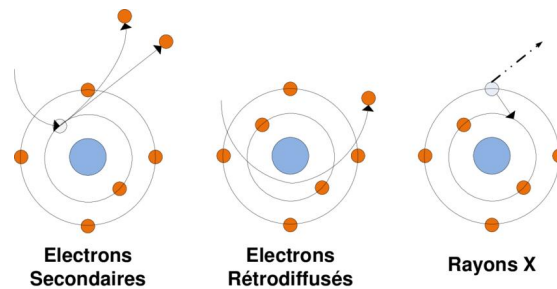


Figure 2- 13 : mécanismes d'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et les rayons x.



Figure 2- 14 : Microscope Électronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610F Plus (CRTSE).

2.3.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDXS) est souvent utilisé en conjonction avec le MEB ou le MET. Lorsque le faisceau d'électrons du MEB frappe l'échantillon, il excite les atomes, les amenant à émettre des rayons X caractéristiques. L'analyse de ces rayons X facilite l'identification des éléments chimiques dans l'échantillon et, dans certaines situations, offre aussi une analyse quantitative [65].

Aujourd'hui, l'EDS tient une position dominante parmi les méthodes de caractérisation employées dans divers domaines : sciences physiques et biologiques, ingénierie, technologie et applications médico-légales [66].

2.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX ou XRD en anglais) est une technique non destructive puissante pour caractériser les matériaux cristallins. Telle que les minéraux, les métaux, les céramiques et les produits organiques cristallisés. Cependant, cette méthode ne peut pas être appliquée à la matière amorphe, telle que les liquides, les polymères et les verres [34][67].

Dans le domaine de la science des matériaux, on utilise la diffraction pour analyser la taille des cristaux, évaluer la microdéformation, définir la densité de dislocations, mesurer l'orientation privilégiée cristallographique, quantifier la fraction volumique des phases présentes dans un spécimen et aussi identifier la structure cristalline d'échantillons qui sont inconnus, comme les produits de corrosion ou les matériaux récents [68].

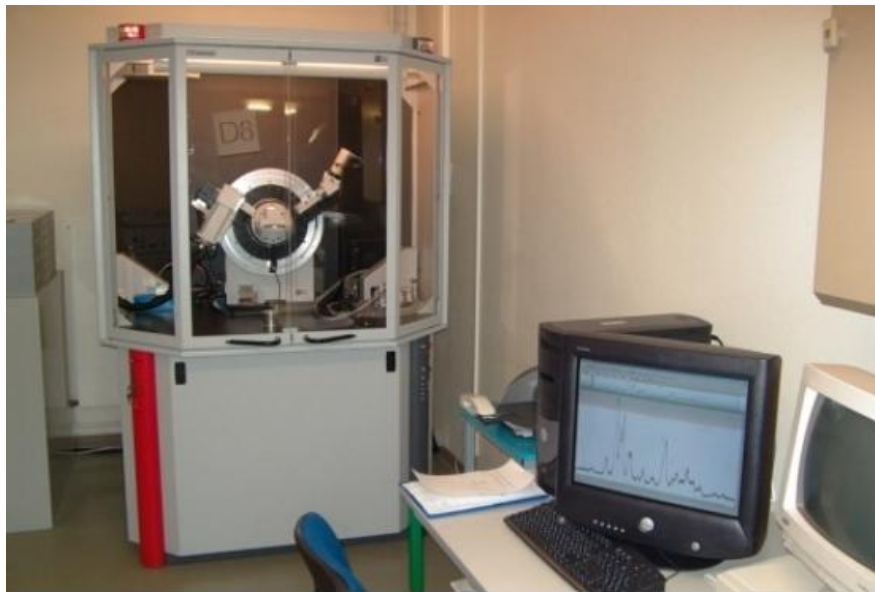


Figure 2- 15 : diffractomètre rayon x [69].

2.3.3.1 Principe

Les rayons X en tant qu'ondes électromagnétiques, interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les différentes interactions possibles, la 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 degré) pour chaque raie, ensuite les convertir en distances réticulaires d_{hkl} .

La loi de Bragg permet de convertir l'angle 2θ en distance interréticulaire d_{hk} :

$$2d_{hkl} \sin(\vartheta) = n.\lambda$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire de la famille de plan (hkl), l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon (en radian), la longueur d'onde du faisceau incident et n l'ordre de diffraction.

Par la suite, l'identification des plans (hkl) et la détermination des paramètres de maille sont possibles une fois le mode de réseau connu (cubique, quadratique...). Sachant que les spectres X du diffractomètre à compteur sont enregistrés en fonction de l'angle de Bragg 2θ et pour une anticathode de cuivre dont $\lambda = 1.540\ 598\ \text{\AA}$ [34][66].

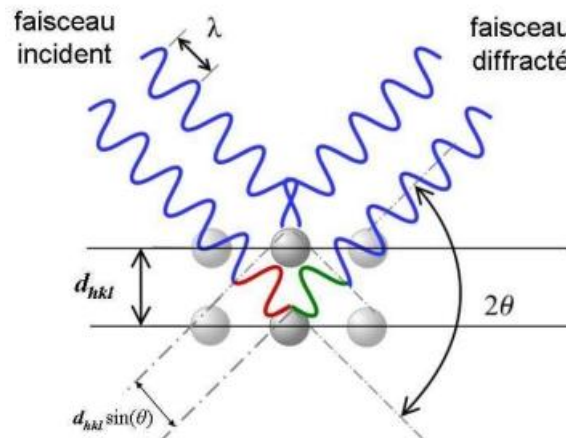


Figure 2- 16 : principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin [66].

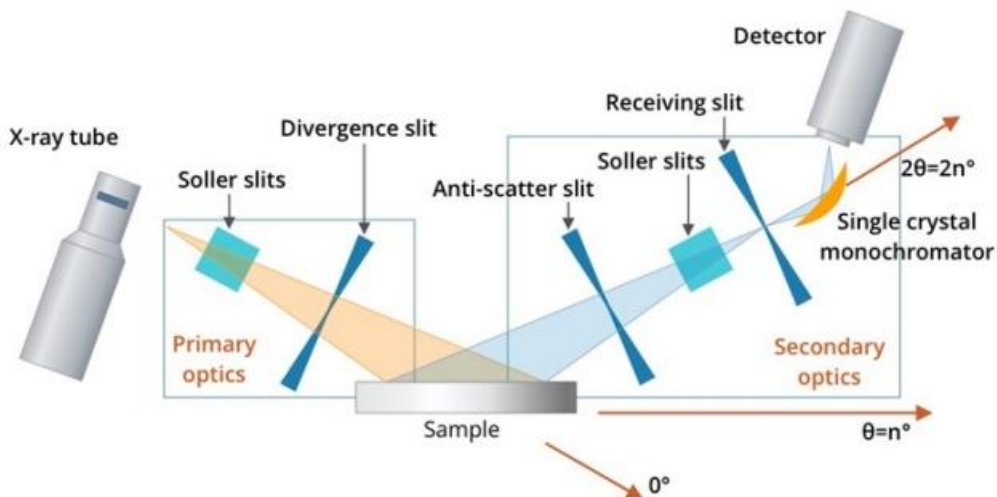


Figure 2- 17 : Schéma d'un dispositif de diffraction des rayons X [68].

2.3.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive permettant de fournir des informations précises sur la structure chimique, identification de phases ou de composés chimiques, caractérisation des matériaux, détermination de la structure cristalline, étude des systèmes amorphes et cristallins le polymorphisme, la cristallinité et la dynamique moléculaire [70].

La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette méthode s'ajoute à la spectroscopie infrarouge qui offre également une approche pour examiner les modes de vibration d'un matériau. La méthode « Raman » implique de concentrer un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon en question à l'aide d'une lentille, puis d'examiner la lumière qu'il diffuse. Cette lumière est captée par une autre lentille (ou par la même lentille dans le cas d'une rétro-diffusion) et étudiée à l'aide d'un spectromètre. Les intensités sont mesurées avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multicanal type CCD). C'est une des rares méthodes qui permettent d'obtenir une caractérisation chimique d'un matériau dans de larges gammes de températures. En outre, elle nécessite uniquement une quantité minimale de matière et sans préparation préalable. On peut aussi, si on dispose d'une référence, évaluer les concentrations des espèces chimiques qui composent un composé [71].



Figure 2-18 : La microscopie Raman [70].

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a exposé les étapes expérimentales de notre étude , en se concentrant sur les techniques de métallisation par sérigraphie et évaporation thermique sous vide , ainsi que sur les conditions d'application. Il a également présenté les méthodes de caractérisation utilisées pour analyser la structure et la morphologie des échantillons métallisés.

3 Résultats expérimentaux et interprétations

Introduction :

Dans ce chapitre, différentes méthodes de caractérisation ont été employées pour examiner les caractéristiques des couches métalliques déposées sur les substrats. Deux techniques de métallisation ont été utilisées : la sérigraphie et l'évaporation thermique sous vide. Les échantillons recueillis ont par la suite été examinés grâce à diverses méthodes complémentaires :

- L'analyse plus précise de la morphologie des couches déposées se fait à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) .
- Analyse élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).
- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases cristallines .
- La spectroscopie Raman, complémentaire à la DRX.

3.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour approfondir l'analyse morphologique des dépôts métalliques. Cette méthode fournit une résolution nettement plus haute que la microscopie optique.

Les figures 3.1 à 3.17 présentent les images obtenues par microscopie électronique à balayage des échantillons I1 à III3.

À l'aide du logiciel ImageJ, nous avons pu calculer la répartition des pores.

ImageJ est un logiciel Java de traitement d'images et d'analyse d'images scientifiques qui est dans le domaine public. Il permet de dénombrer des particules, de mesurer diverses grandeurs (distances, surfaces), d'extraire des coordonnées de contours. Dans notre cas on utilise ce logiciel pour avoir la taille moyenne des grains. A chaque application correspond un programme d'analyse d'images, qui comporte quatre étapes essentielles :

- L'acquisition de l'image.
- La sélection des zones d'intérêt.
- La mesure.
- L'interprétation des résultats [72]

3.1.1 Présentation des résultats

- L'échantillon I1 : Avec 9.09 % d'aluminium ajouté, la pâte présente une structure globalement homogène. Les observations en microscopie électronique à balayage mettent en évidence un phénomène de frittage entre les particules d'argent, induit par le traitement thermique, ce qui favorise la cohésion de la structure.

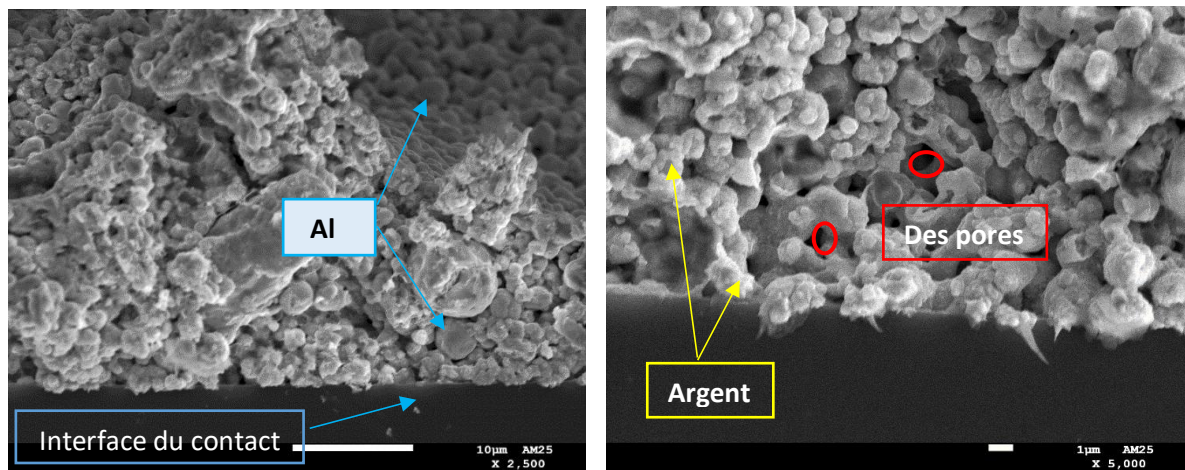


Figure 3-1 : Micrographies MEB en vu transversale de l'échantillon I1.

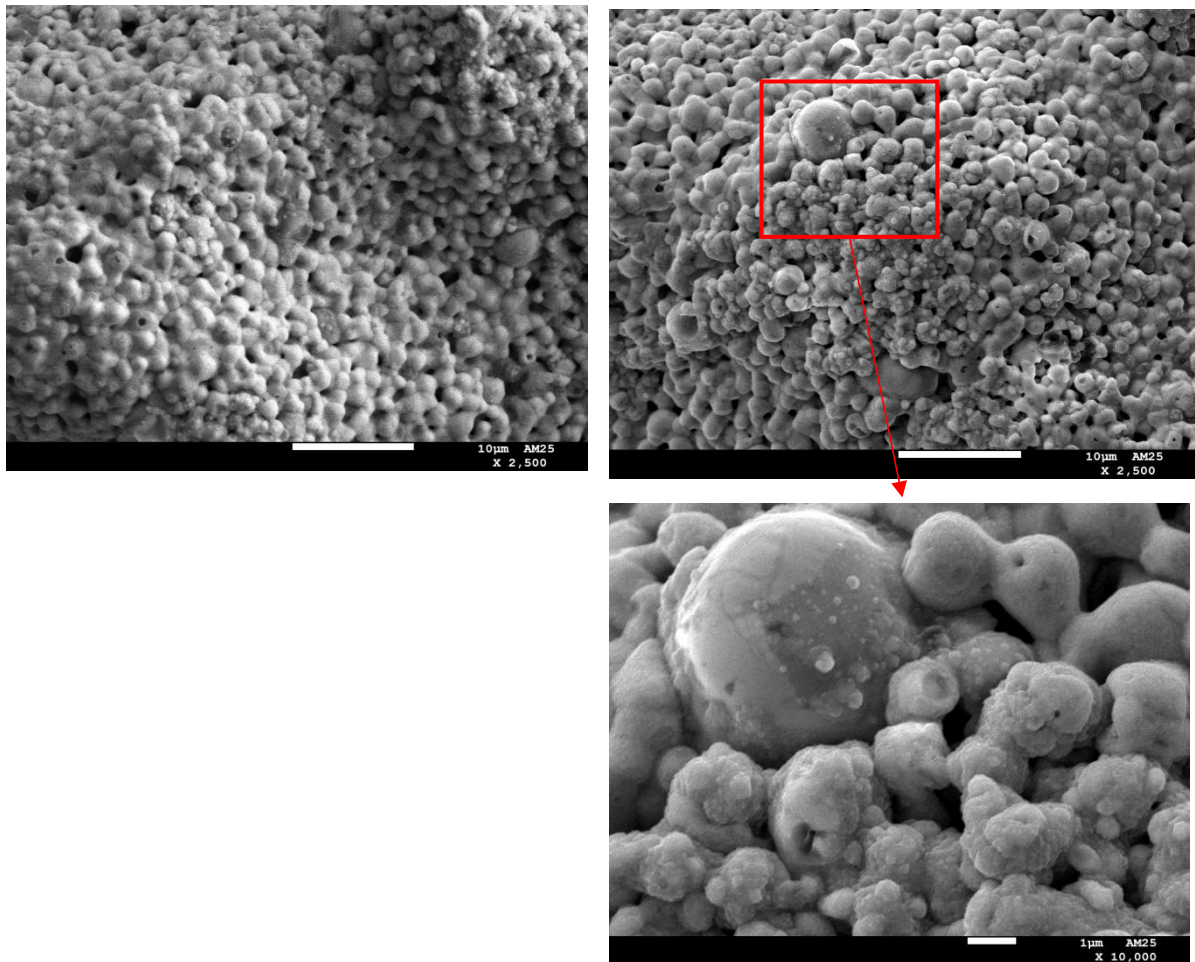


Figure 3-2 : Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon I1

- L'échantillon I2 : En passant de 9.09 % (I1) à 13.17 % d'Al (I2), la pâte devient moins homogène. L'ajout d'aluminium au-delà d'un certain seuil commence à perturber le frittage des particules d'argent.

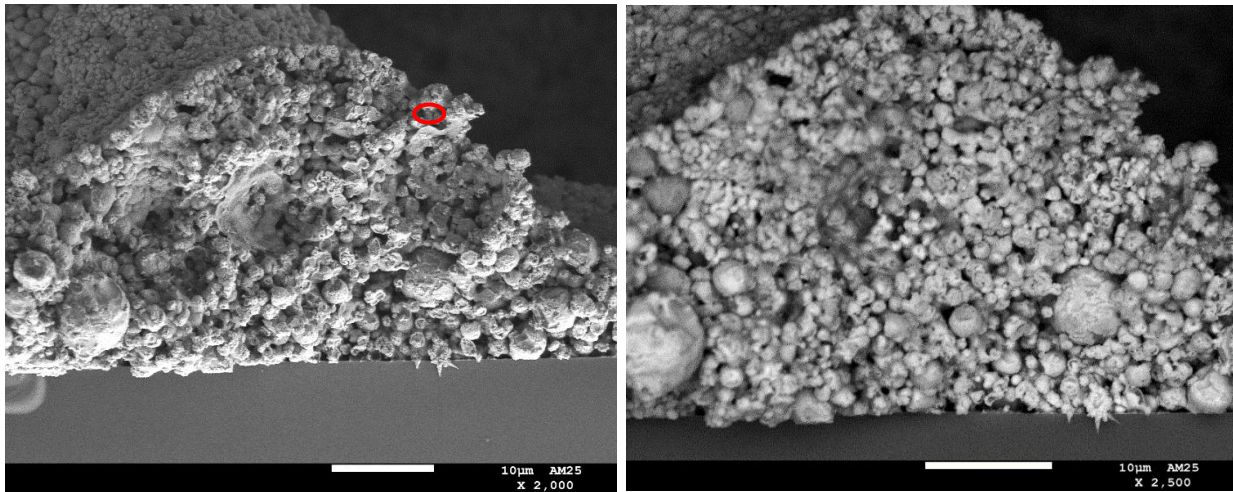


Figure 3-3 : Micrographie MEB en vue transversale de l'échantillon I2.

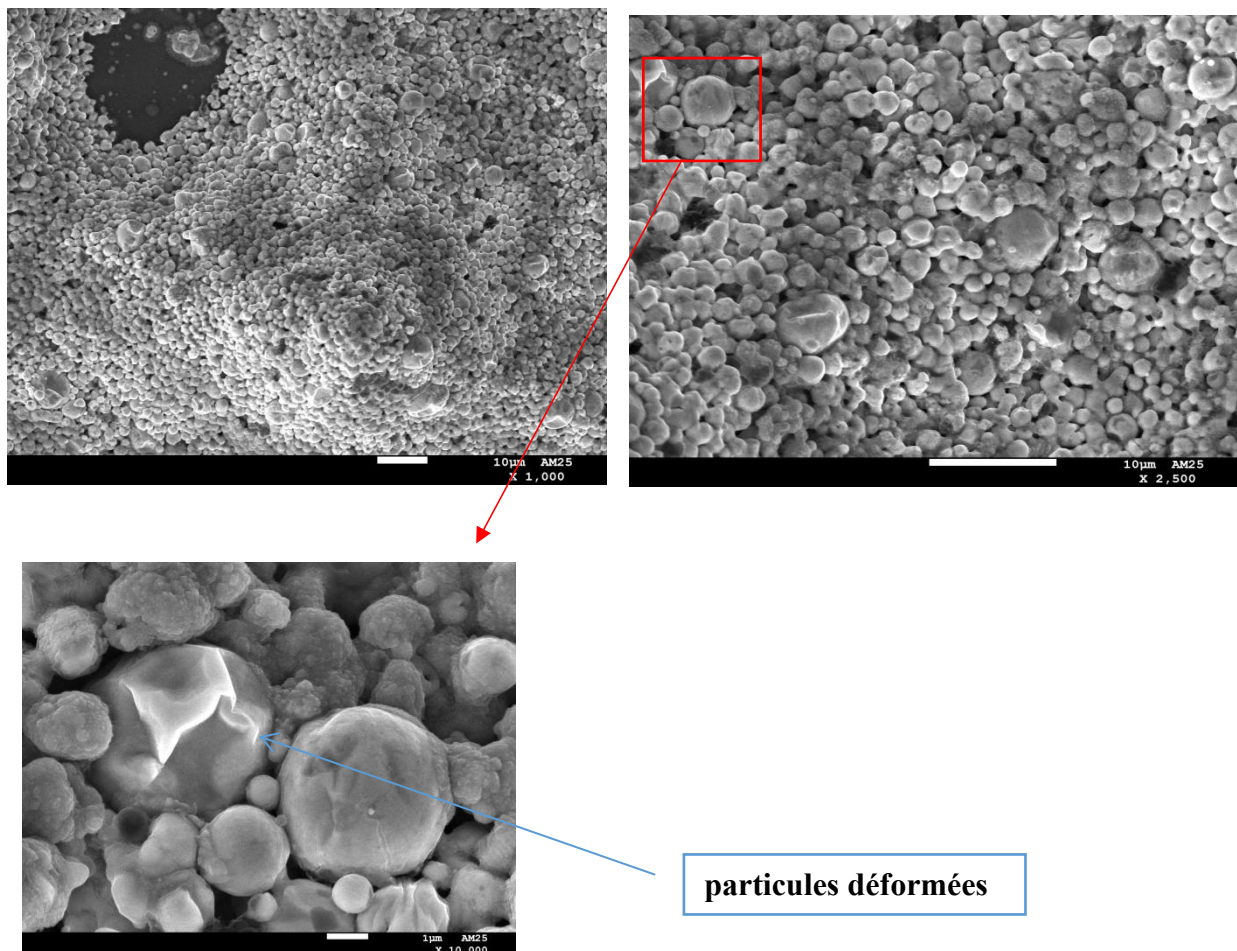


Figure 3-4 : Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon I2

- L'échantillon I3 : Avec une teneur en aluminium de 17,27 %, les particules d'aluminium deviennent plus nombreuses, ce qui entrave le frittage des particules d'argent. La microstructure observée montre une cohésion réduite et une augmentation de la porosité, indiquant un frittage moins efficace.

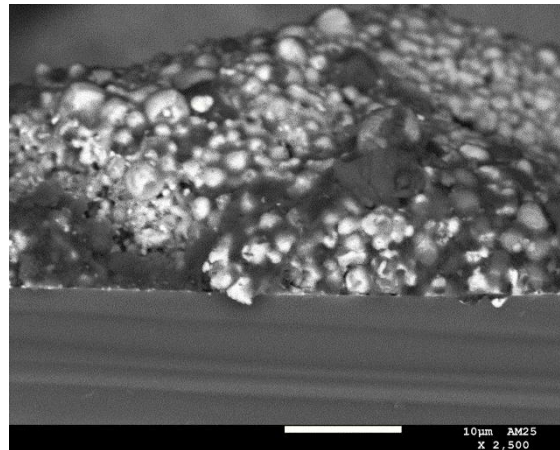


Figure 3- 5 : Micrographie MEB en vue transversale de l'échantillon I3.

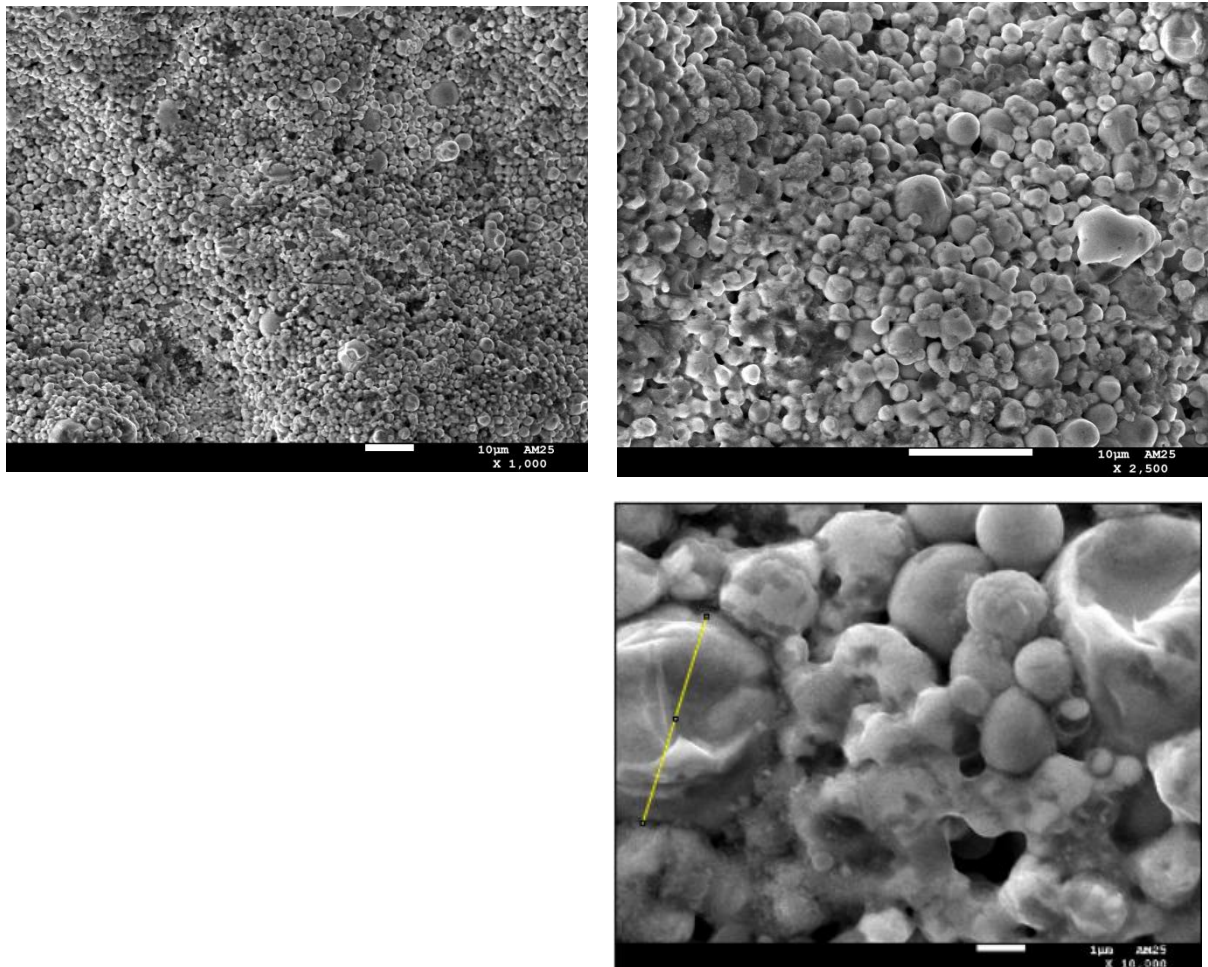


Figure 3- 6 : Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon I3

- L'échantillon I4 : les particules d'aluminium sont plus nombreuses que dans les échantillons précédents, ce qui modifie significativement la structure du dépôt. Certaines particules sont nettement plus grandes que d'autres, conférant à la microstructure un aspect granuleux, hétérogène et irrégulier.

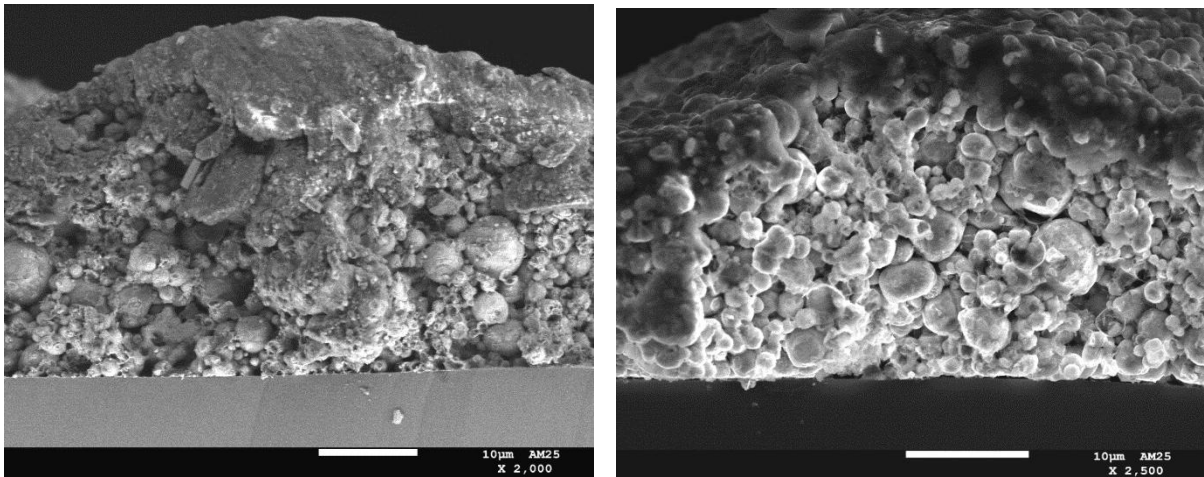


Figure 3-7 : Micrographie MEB en vue transversale de l'échantillon I4.

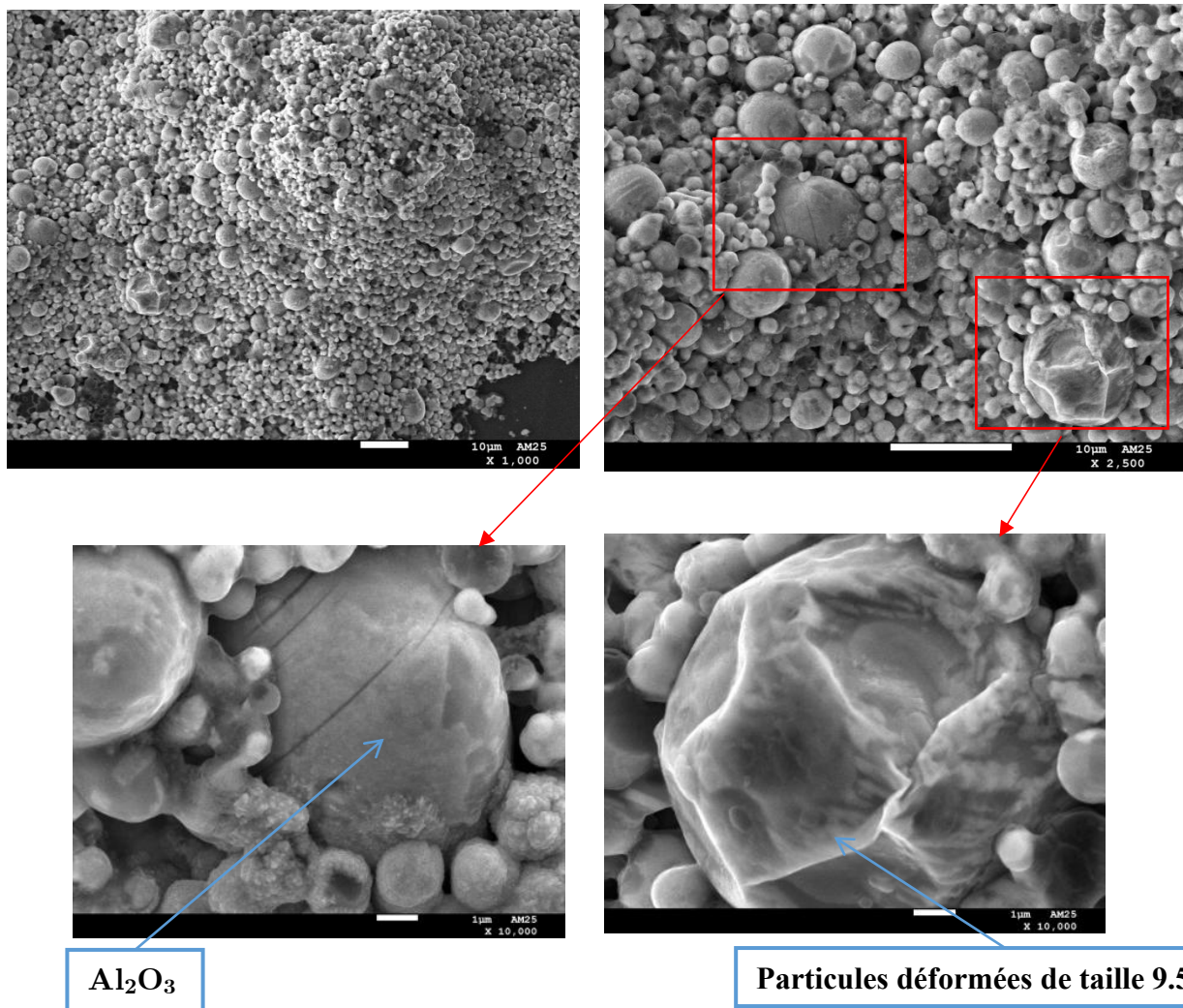


Figure 3-8 : Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon I4

- L'échantillon II1 : L'observation de la figure 3-9 montre que les particules d'argent sont bien soudées entre elles ; cependant, la structure demeure poreuse, avec une fraction surfacique de porosité pouvant atteindre 18,373 %

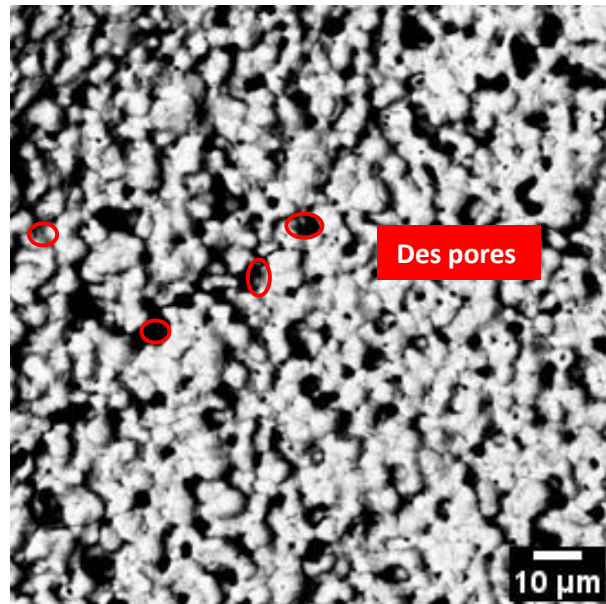


Figure 3- 9 : Micrographie MEB en vue surfacique de l'échantillon II1.

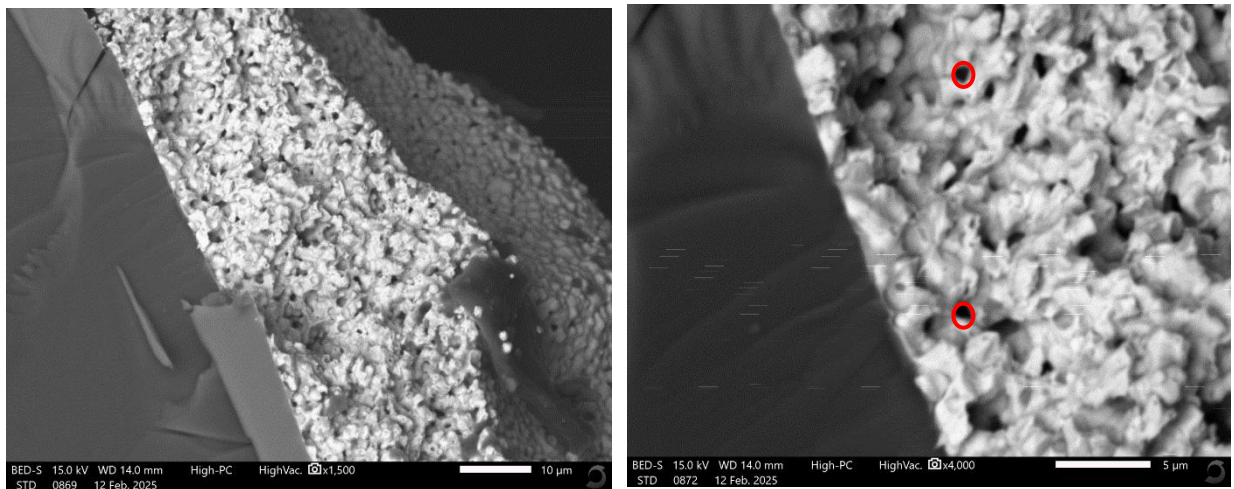


Figure 3- 10 : Micrographies MEB en vue transversale de l'échantillon II1 obtenues à différents niveaux de grossissement.

- L'échantillon II2 : L'observation de la figure 3-11 montre que les particules d'argent sont bien soudées entre elles et que la structure reste poreuse, avec une augmentation notable de la fraction des pores, atteignant 21,30 %.

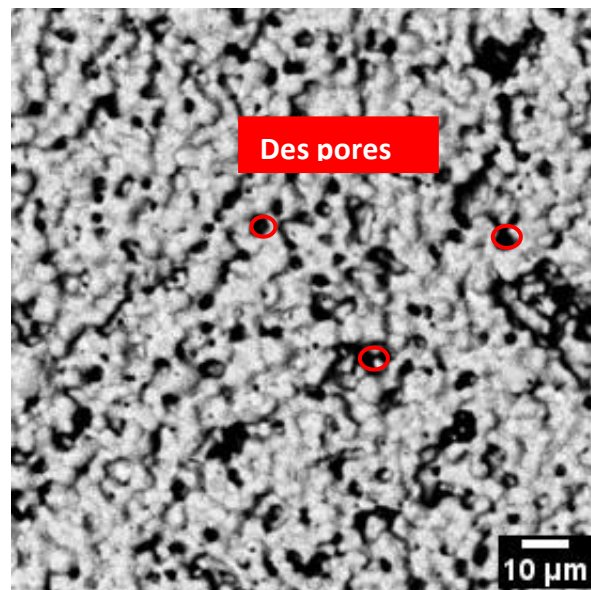


Figure 3- 11 : Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon II2.

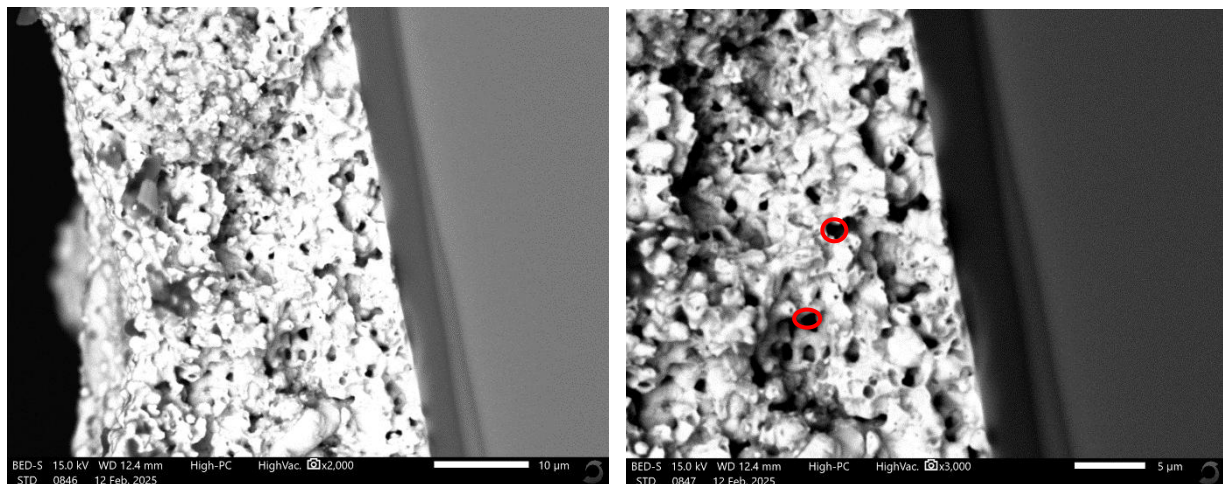


Figure 3- 12: Micrographies MEB en vue transversale de l'échantillon II2.

- L'échantillon II3 : En observant la figure 3-13 , les particules d'Ag ne sont pas soudées entre elles et la structure est très poreuse. Ainsi qu'une augmentation de la fraction des pores jusqu'à atteindre 23.348%

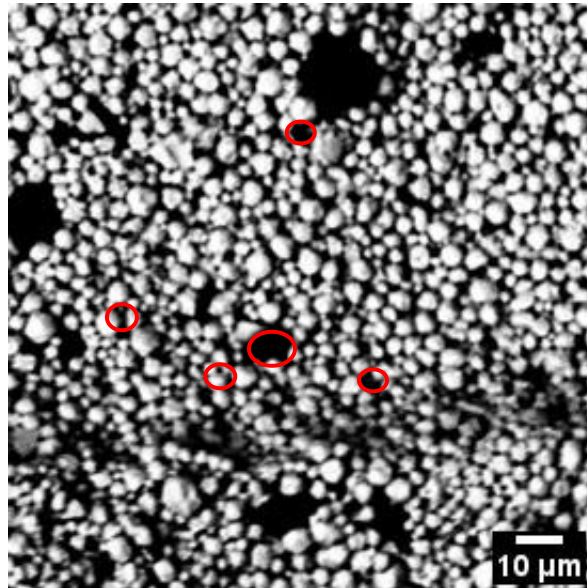


Figure 3- 13 : Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon II3.

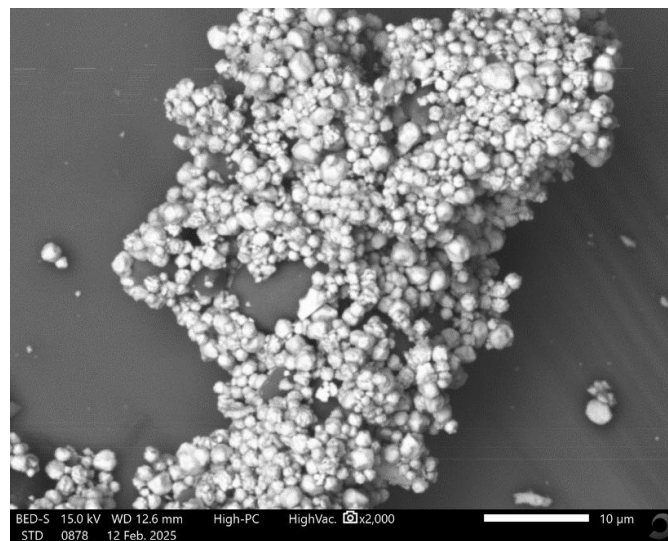


Figure 3- 14 : Micrographies MEB en vue transversale de l'échantillon II3.

- L'échantillon III1 :

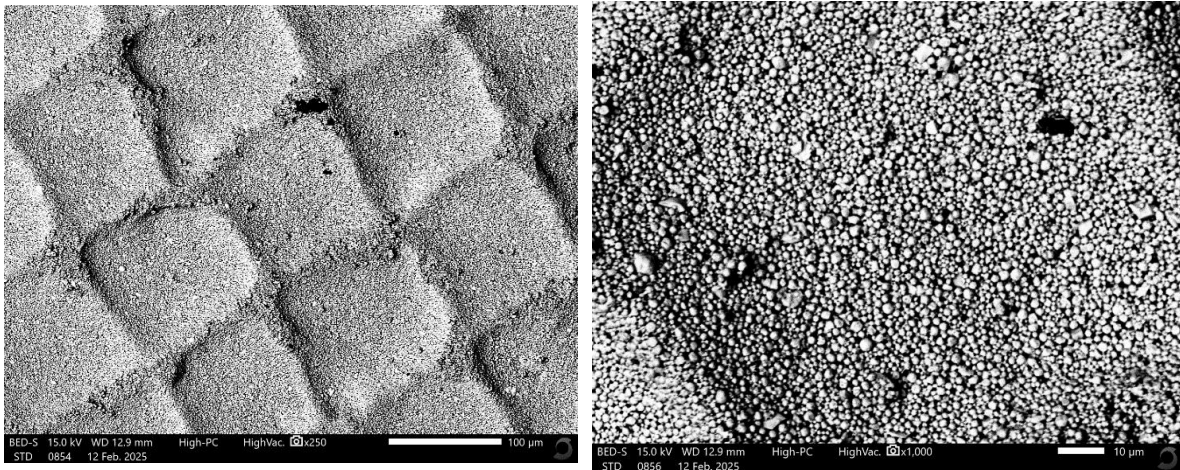


Figure 3-15: Micrographies MEB en vue surfacique de l'échantillon III1 métallisé par évaporation thermique.

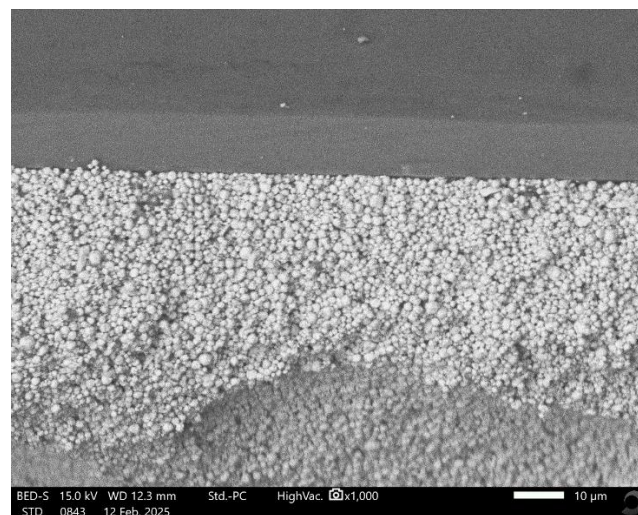


Figure 3-16: Micrographie MEB en vue transversale de l'échantillon III1.

3.1.2 Interpétation

La série I

- Les mesures de taille des particules déformées ont été réalisées à partir des images MEB, à l'aide du logiciel ImageJ. Les résultats obtenus indiquent que la taille moyenne des particules déformées est de $4,95\text{ }\mu\text{m}$ pour l'échantillon I2, $4,28\text{ }\mu\text{m}$ pour I3, et $6,6\text{ }\mu\text{m}$ pour I4. Ces résultats suggèrent qu'à partir d'une taille critique, généralement supérieure à $4\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$, les particules d'aluminium deviennent sensibles à la déformation lors du traitement thermique.

Il est important de noter que cette déformation n'est pas liée à la présence de pâte d'argent, car elle a également été observée dans les travaux du binôme Goudjil et Gheddou [37], sur des échantillons métallisés uniquement avec une pâte d'aluminium pure.

On peut en conclure que ce comportement de la pâte d'aluminium pourrait être lié à plusieurs facteurs, notamment la taille critique des particules ($d > 4 \mu\text{m}$), la pression à l'intérieur du four, la pression des flux gazeux utilisés ou encore la présence d'un film d'oxyde (Al_2O_3) à la surface, qui limite la fusion et entraîne des contraintes mécaniques internes.

- Les échantillons I1 à I4 présentent des morphologies dissemblables. Elle se développe progressivement en fonction de la quantité d'aluminium. Tandis que l'échantillon I1 démontre une structure homogène et bien frittée, les échantillons suivants révèlent une dégradation croissante, marquée par une augmentation de la porosité, une hétérogénéité granulométrique et une perte de cohésion. Cette évolution démontre que l'ajout croissant d'aluminium perturbe la microstructure du dépôt et altère les propriétés fonctionnelles du matériau.
- On observe que certaines particules d'aluminium sont entourées d'une mince couche légèrement plus claire. Cette couche pourrait correspondre à un film d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) formé à la surface des particules. Ce film d'oxyde pourrait agir comme barrière à la diffusion lors du frittage, limitant la réactivité entre l'aluminium et la matrice d'argent, ce qui influencerait de manière locale la densité et l'accrochage du dépôt.

Ce phénomène est cohérent avec les observations de Popovich et al [73], qui décrivent une couche d' Al_2O_3 de 150–200 nm formée naturellement à la surface des particules d'aluminium, affectant la cohésion du dépôt et la densification lors du frittage.

Les résultats du tableau concernent la série I, correspondant à un mélange de pâte d'argent et de pâte d'aluminium. L'évolution du pourcentage surfacique des pores montre une augmentation progressive avec la teneur en aluminium : de 7,24 % pour I1 (Ag–9,09 % Al) à 8,48 % pour I4 (Ag–20,1 % Al).

Tableau 3.1 : Évolution de la porosité des échantillons de série I

Échantillons	Compositions	Pourcentage surfacique des pores
I1	Ag-9.09% Al	7.24%
I2	Ag-13.17% Al	7.46%
I3	Ag-17.27% Al	8.16%
I4	Ag-20.1% Al	8.48%

En comparant nos résultats à ceux du binôme précédent, Admane & Bouabdellah [34], qui ont utilisé un mélange de pâte d'argent et de pâte d'aluminium , on observe une tendance similaire d'augmentation de la porosité avec la teneur en aluminium.

Tableau 3.2 : Évolution de la porosité des échantillons (Admane & Bouabdellah)

Échantillons	Compositions	Pourcentage surfacique des pores
3	Ag - 1.34%Al	4.914%
4	Ag - 4.1%Al	5.569%
5	Ag-7.8%AL	8.143%
6	Ag- 9.81%	9.479%

La série II

- La morphologie des échantillons II1 à II3 de pâte d'argent/poudre d'aluminium varie d'un échantillon à l'autre. On observe une évolution nette de la microstructure en fonction de la teneur en aluminium. L'échantillon II1,

contenant 1 % de poudre d'aluminium, présente une porosité élevée de 18,37 %, indiquant une structure peu densifiée. l'échantillon II2 atteint une porosité encore plus importante (21,30 %), traduisant une structure plus ouverte malgré une concentration intermédiaire. Enfin, l'échantillon II3, avec 7 % d'aluminium, présente la porosité la plus élevée de la série (23,35 %) et une désorganisation marquée, révélant un frittage insuffisant et une répartition non homogène des particules. Cette diversité morphologique montre que l'effet de la poudre d'aluminium est très sensible à la concentration, influençant directement la qualité de la microstructure finale.

Afin d'améliorer la cohésion microstructurale et réduire la porosité des dépôts Ag-Al, il serait pertinent d'envisager l'utilisation d'une poudre d'aluminium modifiée en surface (traitement oxydatif, revêtement polymère ou pré-alliage Ag-Al). Selon Zhou et al. [59], cette méthode assurerait un frittage plus uniforme, une densité supérieure et un contact ohmique plus stable. De plus, l'amélioration des performances du dépôt pourrait également être favorisée par l'optimisation de la dimension des particules d'aluminium et du profil thermique lors du co-frittage.

- la taille et l'irrégularité des particules de poudre d'aluminium ont une influence directe sur la morphologie du dépôt. Les particules fines contribuent à une densification partielle, tandis que les particules plus grandes, mal intégrées dans la matrice, subissent une déformation ou un retrait thermique, provoquant une augmentation de la porosité. Ce comportement est particulièrement marqué à forte teneur en aluminium (échantillon II3), où l'on observe une perturbation de la structure et une diminution de la cohésion.

Tableau 3.3 : Évolution de la porosité des échantillons de série II

Échantillons	Compositions	Pourcentage surfacique des pores
II1	Ag-1%Al	18.37 %
II2	Ag - 4%Al	21.30 %
II3	Ag-7%AL	23.348 %

L'analyse comparative entre les échantillons 3, 4, 5 et 6 et ceux de la série II (aluminium en poudre) révèle l'influence cruciale de la forme physique de l'aluminium sur la porosité du dépôt. Les échantillons avec de la pâte d'aluminium affichent une porosité bien moins importante et plus constante, même en présence d'une forte

proportion d'Al (jusqu'à 7.8 %) ,tandis que ceux contenant de la poudre d'aluminium montrent une porosité excessive dès 1 %, avec une forte dégradation morphologique. Cela confirme que l'utilisation de pâte d'aluminium permet un meilleur contrôle de la microstructure, favorable à des propriétés fonctionnelles plus stables. La poudre d'Al est très réactive à l'air et se couvre naturellement d'une fine couche d'alumine (Al_2O_3).

- L'analyse comparative entre les séries I (pâte/pâte) et II (pâte/poudre) révèle que la morphologie finale est grandement déterminée par l'état physique de l'aluminium. Dans la série I, l'aluminium sous forme de pâte est mieux intégré dans la matrice, permettant une structure relativement homogène à faible concentration. En revanche, la série II montre que la poudre d'aluminium perturbe rapidement la microstructure, avec une porosité plus marquée et une cohésion plus faible, même à faible teneur. Ainsi, l'ajout d'aluminium sous forme de poudre est plus critique et moins favorable à la stabilité morphologique du dépôt.

3.2 Analyse élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

Pour identifier la composition élémentaire des couches métalliques appliquées sur les émetteurs p+ des cellules solaires de type n, une analyse a été effectuée à l'aide de la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS). Cette méthode, intégrée au microscope électronique à balayage (MEB), s'appuie sur la détection des rayons X spécifiques émis par les éléments présents dans l'échantillon à la suite d'une excitation électronique.

3.2.1 Présentation des résultats

- Échantillon I1 : Selon l'analyse EDS, et d'après les pourcentages de masse normalisée (Mass Norm. %), l'échantillon est majoritairement constitué d'argent (74,57 %), suivi d'aluminium (7,84 %), de silicium (6,90 %), d'oxygène (6,47 %), de soufre (2,37 %) et de plomb (1,86 %).

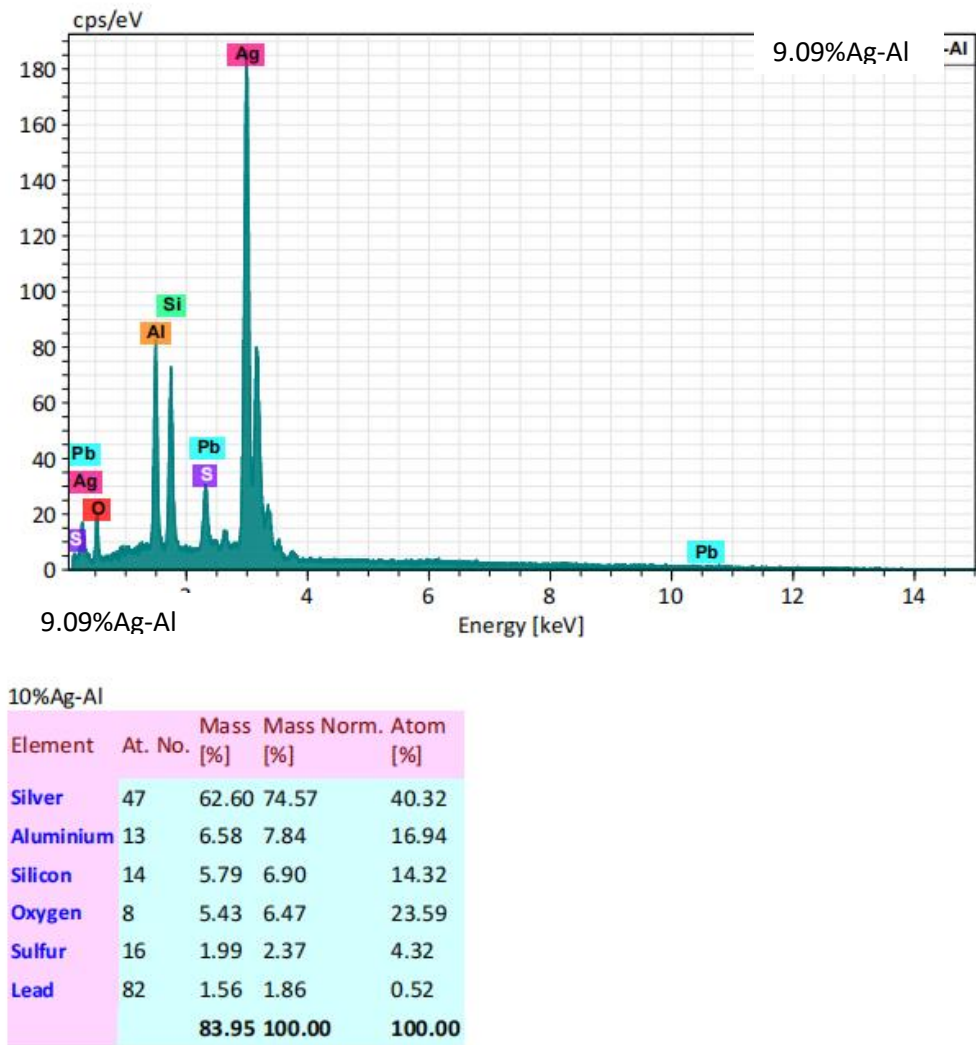


Figure 3-17 : Analyse EDS de l'échantillon I1.

- **L'échantillon I4** : L'analyse EDS, basée sur les pourcentages de masse normalisée (Mass Norm. %), montre une prédominance de l'argent (55,75 %), accompagnée d'aluminium (16,78 %), d'oxygène (15,28 %), de silicium (9,76 %) et de plomb (2,43 %).

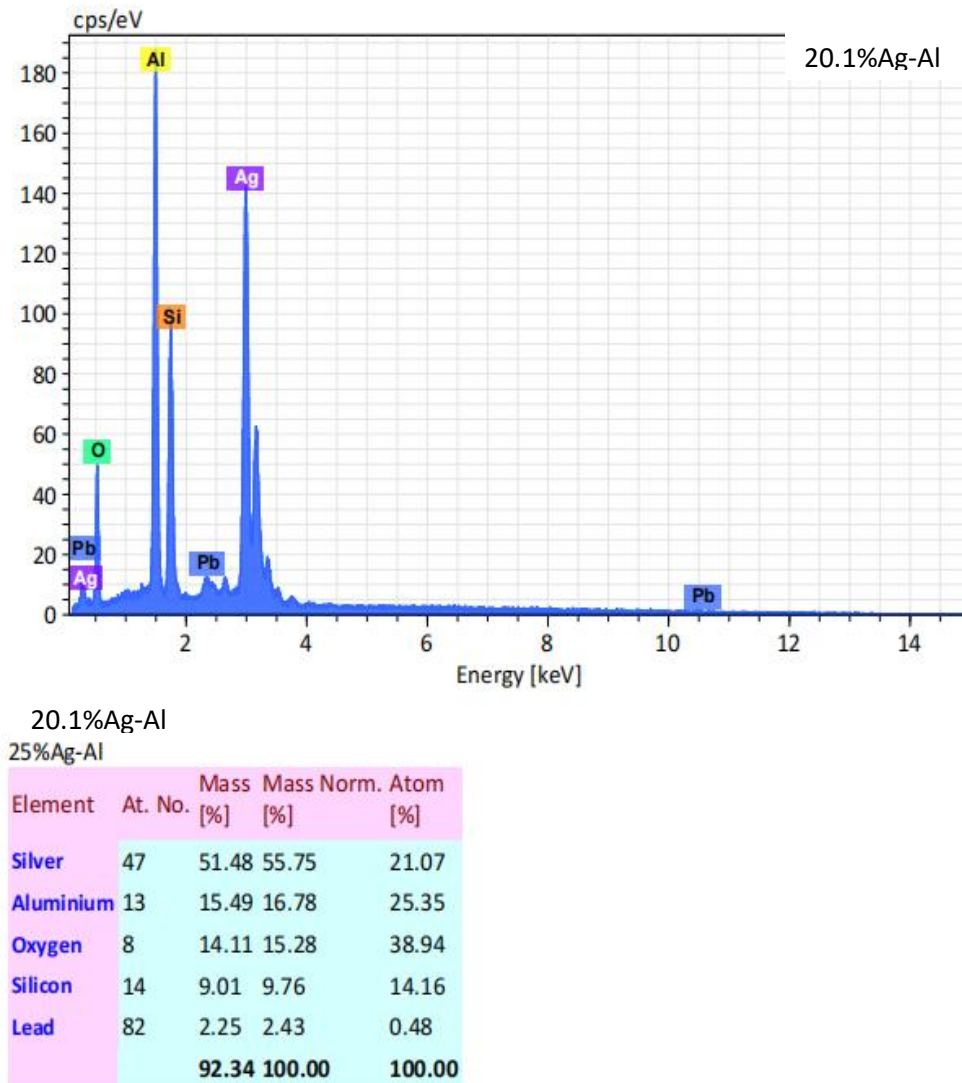


Figure 3-18 : Analyse EDS de l'échantillon I4

3.2.2 Interprétation

Les analyses EDS effectuées sur les deux échantillons montrent une évolution significative de la composition chimique en fonction du taux d'aluminium ajouté dans le mélange Ag/Al.

L'analyse de l'échantillon I1 à 9.09 %Al montre une forte présence d'argent (74,57 %), traduisant sa prédominance dans la pâte conductrice utilisée. L'aluminium (Al) est présent à 7,84 %, confirmant son incorporation dans la matrice.

Les teneurs non négligeables en silicium (6,90 %) et oxygène (6,47 %) peuvent indiquer une interaction avec le substrat en silicium ou que la plupart des compositions de fritte de verre contiennent une quantité importantes d'SiO₂ [74].

Concernant l'échantillon I4 , On observe une baisse du taux d'argent à 55,75 %, au profit d'une augmentation de l'aluminium à 16,78 %, ce qui est cohérent avec l'augmentation du pourcentage d'Al introduit dans le mélange, cette évolution pourrait traduire la formation progressive de phases intermétalliques Ag/Al ou des oxydes surtout après le séchage qui a été effectué à 250 °C. Et La teneur en oxygène (15,28 %) augmente également, suggérant une oxydation plus importante de l'aluminium.

La détection de plomb (Pb) dans les échantillons s'expliquerait par la présence de ce métal dans la composition de certaines frites de verre utilisées [38].

Afin de compléter l'analyse EDS et confirmer la formation des phases cristallines issues de l'interaction Ag/Al, une caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée.

3.3 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons métallisés

La technique d'analyse de diffraction des rayons X (DRX) s'appuie sur le phénomène de diffraction, qui a lieu quand les rayons X entrent en interaction avec les plans atomiques d'un cristal conformément à la loi de Bragg.

Ainsi, la DRX se focalise principalement à l'identification et à la caractérisation des phases cristallines d'un matériau, une étape nécessaire pour comprendre ses propriétés physiques, mécaniques et chimiques.

Les échantillons analysés sont les échantillons I1 à I3, et les résultats obtenus ont été traités à l'aide du logiciel HighScore Plus afin d'identifier les phases présentes. L'identification s'est déroulée en trois étapes principales :

- Identification du bruit de fond (Determine Background).
- Recherche des pics de phases présents dans le spectre DRX (Search peaks).
- Le choix des phases dans la base de données. On sélectionne la phase (le candidat) parmi les candidats proposées en se basant sur les observations microstructurales et en tenant compte de la valeur du Score la plus élevée.

3.3.1 Présentation des résultats

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X des échantillons étudiés sont représentés ci-après :

- L'échantillon I1 :

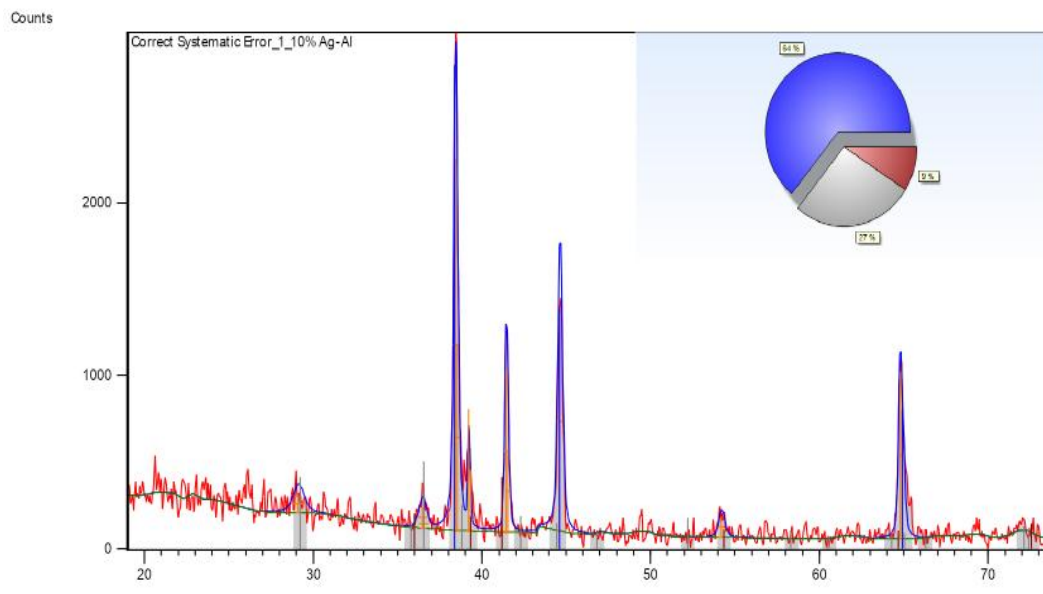


Figure 3-19: Diffractogramme DRX de l'échantillon I1.

En analysant le diffractogramme de l'échantillon I1 qui est métallisé à l'aide d'un mélange contenant d'argent (Ag) et 9.09% d'aluminium (Al), et en s'appuyant sur les fiches ASTM, il est possible d'identifier les phases suivantes.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Score	Les phases	Formule chimique	Structure cristalline	Paramètre de la maille (selon ASTM)
II1	72	- Argent Aluminium	$\text{Ag}_{3.2}\text{Al}_{0.8}$	Cubique	$a = 4,0590 \text{ \AA}$
	32	- Oxyde d'aluminium et d'argent	AgAlO_2	Inconnu	/
	22	- Argent Aluminium	$\text{Ag}_{1.32}\text{Al}_{0.66}$	hexagonal	$a = 2,8800 \text{ \AA}$ $c = 4,5800 \text{ \AA}$

- L'échantillon I2 :

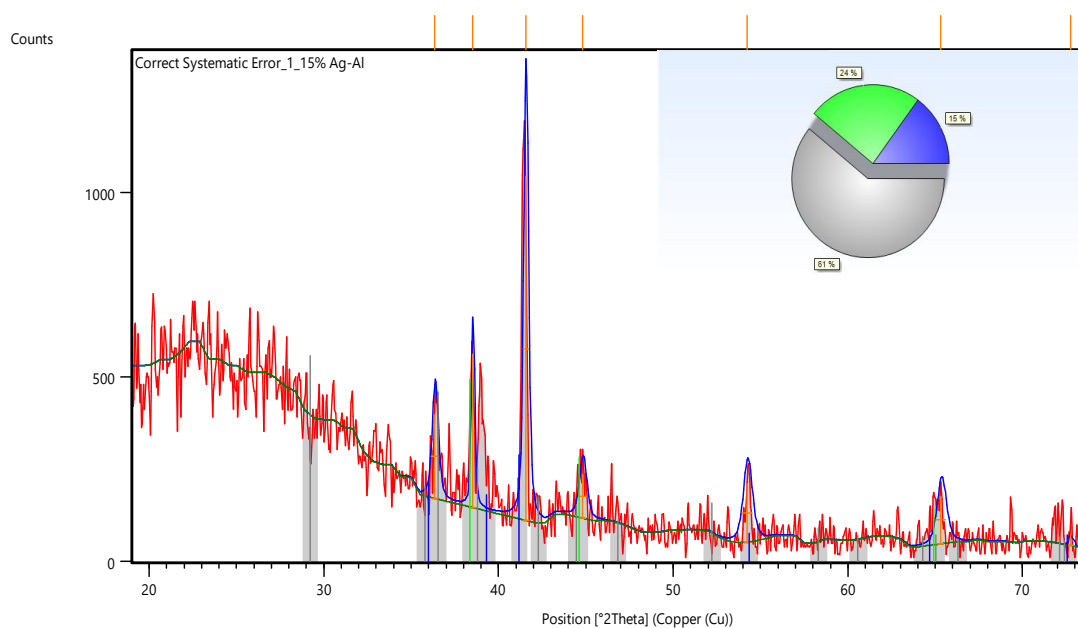


Figure 3- 20 : Diffractogramme DRX de l'échantillon I2.

En analysant le diffractogramme de l'échantillon I2 qui est métallisé à l'aide d'un mélange contenant d'argent (Ag) et 13.17% d'aluminium (Al), nous notons la présence des phases suivantes à partir des fiches ASTM :

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Score	Les phases	Formule chimique	Structure cristalline	Paramètre de la maille(selon ASTM)
II2	44	- Argent Aluminium	$\text{Ag}_{3.2}\text{Al}_{0.8}$	Cubique	$a = 4,0590 \text{ \AA}$
	32	- Oxyde d'aluminium et d'argent	AgAlO_2	Inconnu	/
	24	- Argent Aluminium	$\text{Ag}_{1.32}\text{Al}_{0.66}$	Hexagonal	$a = 2,8800 \text{ \AA}$ $c = 4,5800 \text{ \AA}$

- L'échantillon I3 :

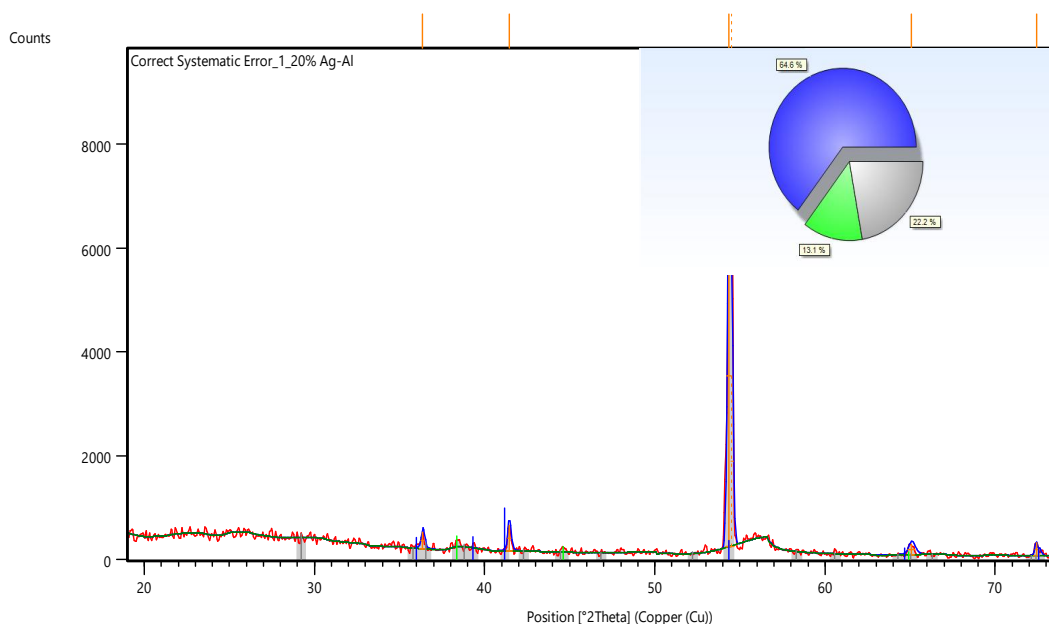


Figure 3-21 : Diffractogramme DRX de l'échantillon I3.

Le diffractogramme de l'échantillon I3, obtenu après métallisation avec un mélange d'argent (Ag) et 17.27 % d'aluminium (Al), révèle, selon les fiches ASTM, la présence des phases suivantes :

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Score	Les phases	Formule chimique	Structure cristalline	Paramètre de la maille (selon ASTM)
II3	36	- Argent Aluminium	$\text{Ag}_{3.2}\text{Al}_{0.8}$	Cubique	$a = 4,0590 \text{ \AA}$
	11	- Oxyde d'aluminium et d'argent	AgAlO_2	Inconnu	/
	27	- Argent Aluminium	$\text{Ag}_{1.32}\text{Al}_{0.66}$	Hexagonal	$a = 2,8800 \text{ \AA}$ $c = 4,5800 \text{ \AA}$

• L'échantillon I4 :

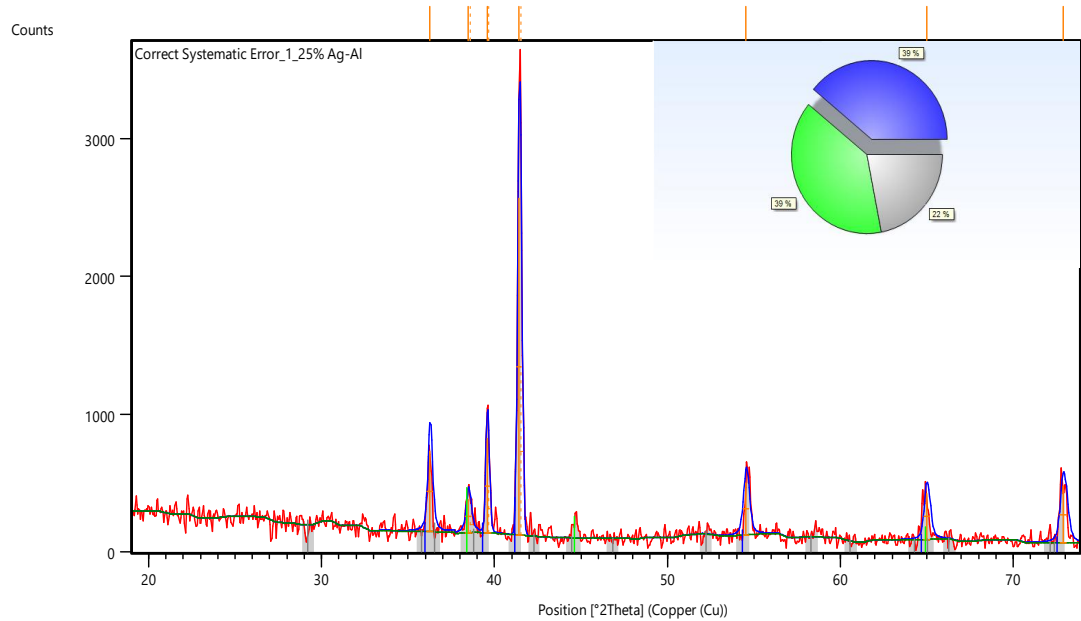


Figure 3- 22 : Diffractogramme DRX de l'échantillon I4.

En analysant le diffractogramme de l'échantillon II4 qui est métallisé à l'aide d'un mélange contenant d'argent (Ag) et 20.1% d'aluminium (Al), et en s'appuyant sur les fiches ASTM, il est possible d'identifier les phases suivantes :

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Score	Les phases	Formule chimique	Structure cristalline	Paramètre de la maille(selon ASTM)
II3	37	- Argent Aluminium	$\text{Ag}_{3.2}\text{Al}_{0.8}$	Cubique	$a = 4,0590 \text{ \AA}$
	9	- Oxyde d'aluminium et d'argent	AgAlO_2	Inconnu	/
	30	- Argent Aluminium	$\text{Ag}_{1.32}\text{Al}_{0.66}$	Hexagonal	$a = 2,8800 \text{ \AA}$ $c = 4,5800 \text{ \AA}$

Comparaison :

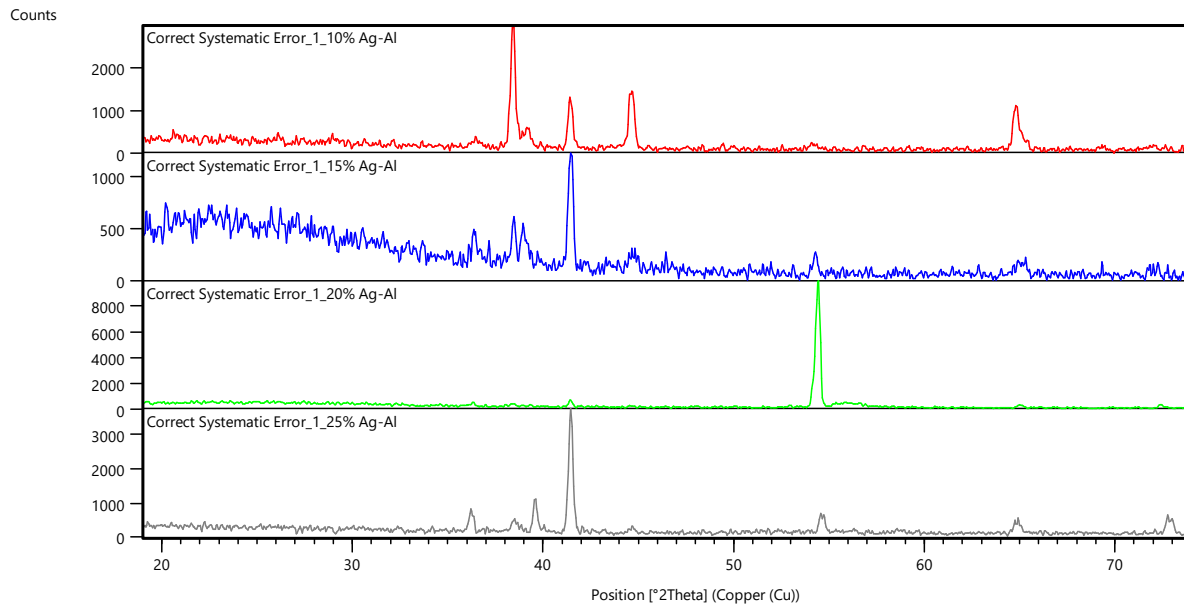


Figure 3-23 : Comparaison des diffractogrammes RX des échantillons métallisés par sérigraphie selon différentes teneurs en aluminium.

3.3.2 Interprétation

Pour les échantillons I1, I2, I3 et I4 on note la formation de plusieurs phases après le traitement thermique $\text{Ag}_3.2\text{Al}_{0.8}$, $\text{Ag}_{1.32}\text{Al}_{0.66}$ et l'oxyde AgAlO_2 .

Le plus pertinent dans cette analyse est la détection d'une phase Ag_3Al qui est une phase métallique très conductrice, elle peut améliorer l'adhérence du contact métallique sur le substrat en formant une interface stable entre Ag, Al et le Si.

Lorsque la teneur en Al est faible à modérée, la formation d' Ag_3Al est favorisée et on remarque une intensité maximale à 9.09-13.17 % d'Al (pics nets et intenses autour de $2\theta=38-45^\circ$), mais en augmentant excessivement l'aluminium, on s'éloigne du rapport atomique optimal ($\text{Ag}:\text{Al} = 3:1$), ce qui favorise la formation d'autres phases comme : Ag_2Al , $\text{Ag}_{1.32}\text{Al}_{0.66}$. Cette phase contient plus d'aluminium que la phase Ag_3Al et plus on augmente le pourcentage de pâte d'aluminium dans notre mélange on va donc modifier le rapport $\text{Ag}:\text{Al}$ global, en s'approchant de la stœchiométrie de $\text{Ag}_{1.32}\text{Al}_{0.66}$. Cette dernière devient dominante à 20.1 % (intensité très élevée à $2\theta \approx 41^\circ$).

On note aussi la présence de la phase d'oxyde d'aluminium et d'argent AgAlO_2 qui diminue avec plus d'aluminium car l'oxydation de l'argent devient moins probable. Selon Ouyang et al, la phase AgAlO_2 présente une large bande interdite ($E_g \approx 3 \text{ eV}$),

ce qui la rend électriquement isolante. Sa présence excessive pourrait donc nuire à la conduction électrique au contact Ag-Si, surtout si elle se forme en surface ou à l'interface. Cela explique la tendance à la réduction de cette phase avec l'augmentation de la teneur en Al, qui limite l'oxydation de l'argent [75].

- L'échantillon II1 :

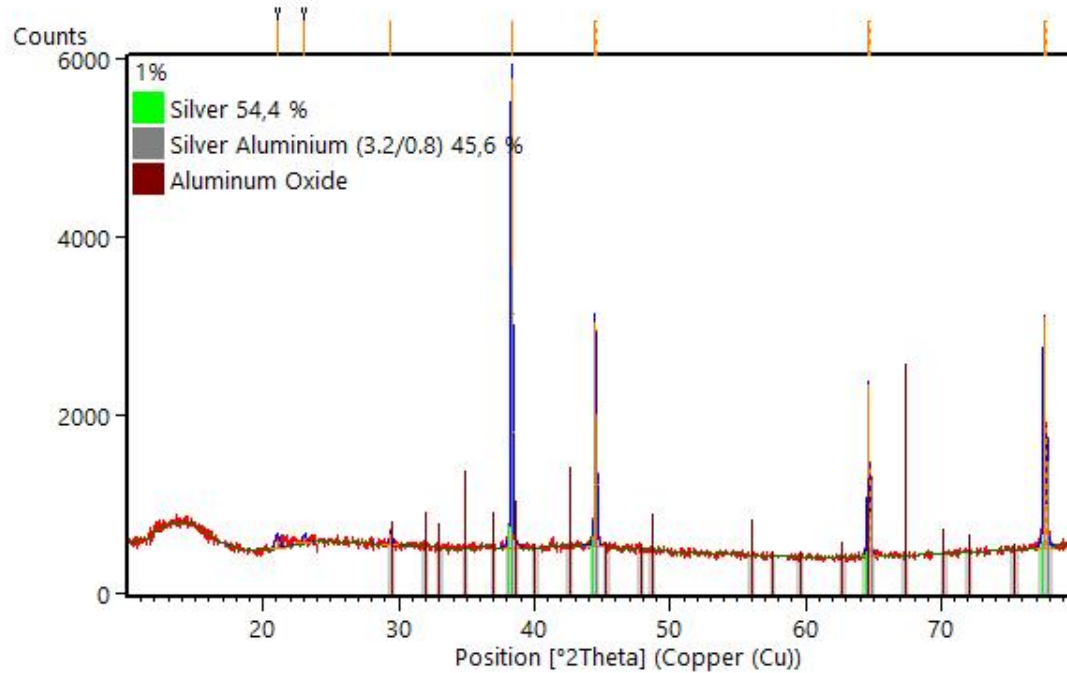


Figure 3-24 : Diffractogramme DRX de l'échantillon II1.

Le tableau suivant présente les phases identifiées dans l'échantillon II1, métallisé avec un mélange d'argent et de 1 % d'aluminium poudre :

Echantillon	Les phases	Formule chimique	Structure cristalline	Paramètre de la maille (selon ASTM)
II1	- Argent	Ag	CFC	$a = 4,0860 \text{ \AA}$
	- Argent Aluminium	$\text{Ag}_{3.2}\text{Al}_{0.8}$	CFC	$a = 4,0630 \text{ \AA}$
	-Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	Inconnu	/

- L'échantillon II2 :

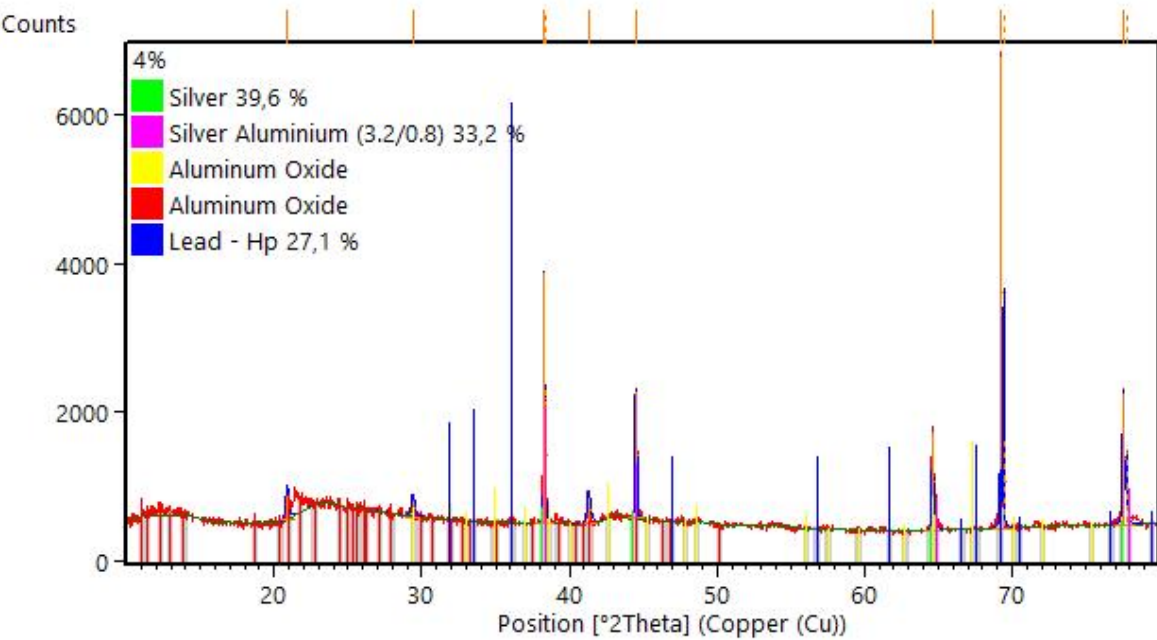


Figure 3- 25: Diffractogramme DRX de l'échantillon II2.

Le tableau suivant récapitule les phases détectées dans l'échantillon II2, métallisé à partir d'un mélange d'argent et de 4 % d'aluminium poudre :

Echantillon	Les phases	Formule chimique	Structure cristalline	Paramètre de la maille(selon ASTM)
II2	Argent	Ag	CFC	a =4,0850Å
	Argent Aluminium	Ag3.2Al0.8	CFC	a =4,0630 Å
	Oxyde d'aluminium	Al2O3	Inconnu	/
	plomb	pb	Hexagonal	a =3,2400Å c=5,3380Å

- L'échantillon II3 :

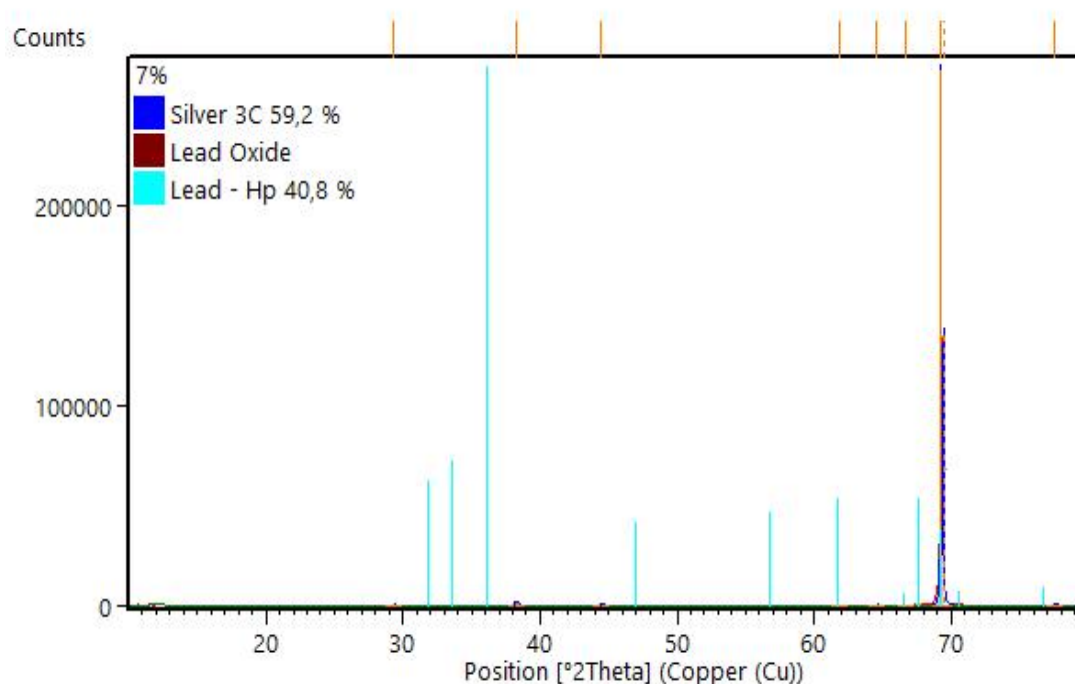


Figure 3-26 : Diffractogramme DRX de l'échantillon II3.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous, lequel présente les phases identifiées dans l'échantillon II3 métallisé avec un mélange d'argent et de 7 % d'aluminium poudre :

Echantillon	Les phases	Formule chimique	Structure cristalline	Paramètre de la maille(selon ASTM)
II3	- Argent	Ag	CFC	$a = 4,0773\text{\AA}$
	- Oxyde de plomb	PbO ₂	Cubique	$a = 5,2804\text{\AA}$
	-plomb	Pb	Hexagonal	$a = 3,2400\text{\AA}$ $c = 5,3380\text{\AA}$

Interprétation

L'analyse DRX des échantillons II1, II2 et II3 métallisés à l'aide de la pâte d'argent mélangée à de la poudre d'aluminium révèle que la formation de phases Ag–Al dépend fortement de la teneur en aluminium et de sa répartition. À faibles pourcentages (1 à 4 %), des phases intermétalliques telles que $\text{Ag}_{3.2}\text{Al}_{0.8}$ apparaissent, accompagnées d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). L'argent est la phase de base, non transformée. Il reste majoritaire dans tous les cas (point de fusion élevé, stable).

La phase Al_2O_3 est stable et elle se forme spontanément en surface de la poudre d'aluminium exposée à l'air et elle joue un rôle double. Quand elle est partielle et contrôlée, cette mince couche d'oxyde modère la réactivité entre l'aluminium et le frit de verre, stabilise le mélange et contrôle la croissance excessive des pics, aidant ainsi à préserver l'émetteur. Cependant, une oxydation trop poussée joue le rôle d'un isolant, possédant une bande interdite d'environ 9 eV qui bloque la diffusion entre les métaux, empêche le frittage de l'aluminium et augmente la porosité du dépôt, ce qui dégrade ses caractéristiques. Zhou et al. ont clairement démontré ces effets dans leurs recherches sur le contrôle de l'interface silicium-métal par la modification de surface des poudres d'aluminium [59].

Le plomb peut s'expliquer par la présence de ce métal dans la composition de certaines frites de verre [38].

En conclusion :

Entre les deux mélanges, on remarque que le mélange pâte-pâte favorise plus de réactions chimiques homogènes, formation de plusieurs phases Ag–Al, y compris des oxydes mixtes (AgAlO_2), signe d'une bonne répartition et interaction.

Mélange pâte-poudre donne moins de phases Ag–Al : mauvais contact, oxydation de la poudre d'aluminium, moins de réactivité.

- L'échantillon III1 :

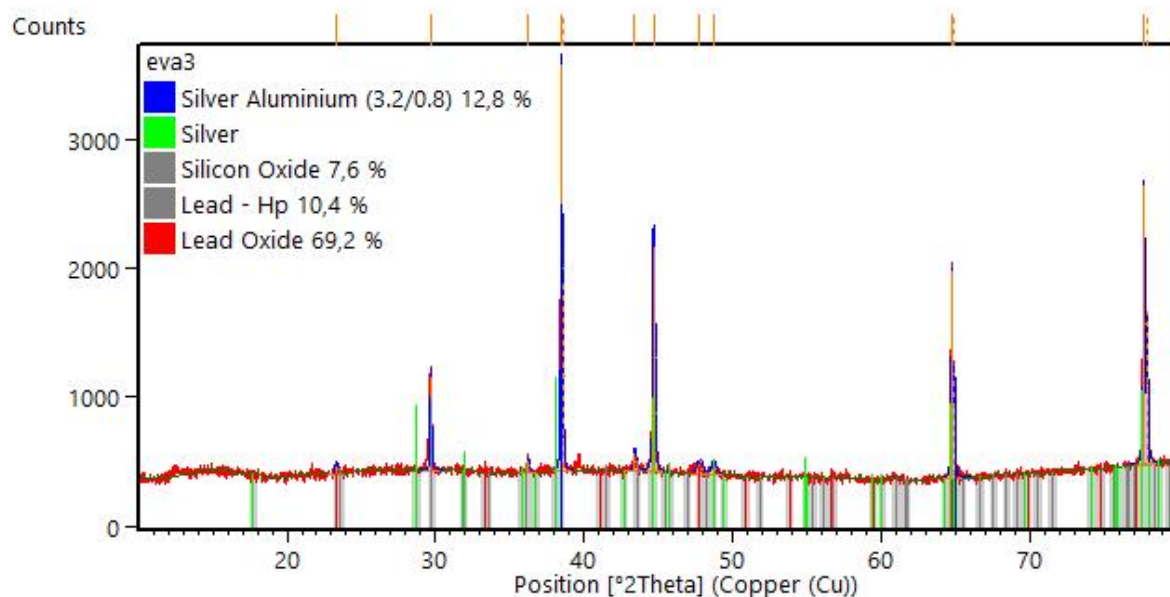


Figure 3- 27 : Diffractogramme DRX de l'échantillon III1.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous, lequel présente les phases identifiées dans l'échantillon III1 ou l'aluminium est déposé par évaporation thermique suivi de dépôt d'argent par sérigraphie :

Echantillon	Les phases	Formule chimique	Structure cristalline	Paramètre de la maille(selon ASTM)
III1	- Argent Aluminium	$\text{Ag}_{3.2}\text{Al}_{0.8}$	CFC	$a = 4,0550 \text{ \AA}$
	- Argent	Ag	CFC	$a=4,0740 \text{ \AA}$
	- Oxyde de silicium	SiO_2	Hexagonal	$a= 4,3516\text{\AA}$ $c=4,9704 \text{ \AA}$
	-Plomb	Pb	Hexagonal	$a=3,2400 \text{ \AA}$ $c=5,3380 \text{ \AA}$
	-Oxyde de plomb	Pb_2O	Cubique	$a=5,3800 \text{ \AA}$

Interprétation

La présence de la phase $\text{Ag}_{3.2}\text{Al}_{0.8}$ montre que l'aluminium déposé par évaporation thermique a bien réagi partiellement avec l'argent pour former une phase d'alliage. La présence de pic de diffraction associé à l'argent métallique (Ag), également de structure CFC ($a = 4,0740 \text{ \AA}$), confirme qu'une partie de la pâte d'argent n'a pas réagi, assurant ainsi la continuité conductive du dépôt.

La structure CFC (cubique à faces centrées) observée pour $\text{Ag}_{3.2}\text{Al}_{0.8}$ et Ag indique une bonne compatibilité cristalline, favorable à la conduction électrique.

Des signaux associés à l'oxyde de silicium (SiO_2) ont également été détectés. Cette phase peut provenir soit de la surface du wafer (silicium oxydé), soit de résidus issus de la décomposition des couches de passivation (type SiNx) lors du frittage.

La détection de plomb métallique (Pb) et surtout de Pb_2O (oxyde de plomb) suggère la participation active du fritte de verre dans le processus de métallisation [38].

Ainsi, les phases identifiées dans cet échantillon confirment la réaction efficace entre les couches déposées, la formation de phases métalliques favorables (Ag_3Al) et la fonctionnalité du frit de verre dans le mécanisme de contact.

3.4 Analyse structurale par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse vibratoire non destructive qui fournit des informations sur la structure cristalline et les liaisons atomiques des matériaux. Basée sur la diffusion inélastique de la lumière, elle permet d'identifier les modes vibratoires caractéristiques des phases présentes.

Dans le cadre de cette étude, la spectroscopie Raman a été utilisée afin d'identifier les phases formées à l'interface des dépôts métalliques (Ag-Al) sur substrats de silicium, et de mieux comprendre les interactions structurales résultant de la métallisation.

3.4.1 Présentation des résultats

Les échantillons analysés sont les échantillons I1 à I4, et les résultats obtenus ont été traités à l'aide du logiciel OriginPro 8.5

OriginPro est un logiciel payant de traitement et de visualisation de données scientifiques, largement employé dans les laboratoires pour analyser des spectres (DRX, Raman, UV-Vis), effectuer des ajustements fonctionnels, des analyses statistiques, et générer des graphiques complexes en 2D ou 3D.

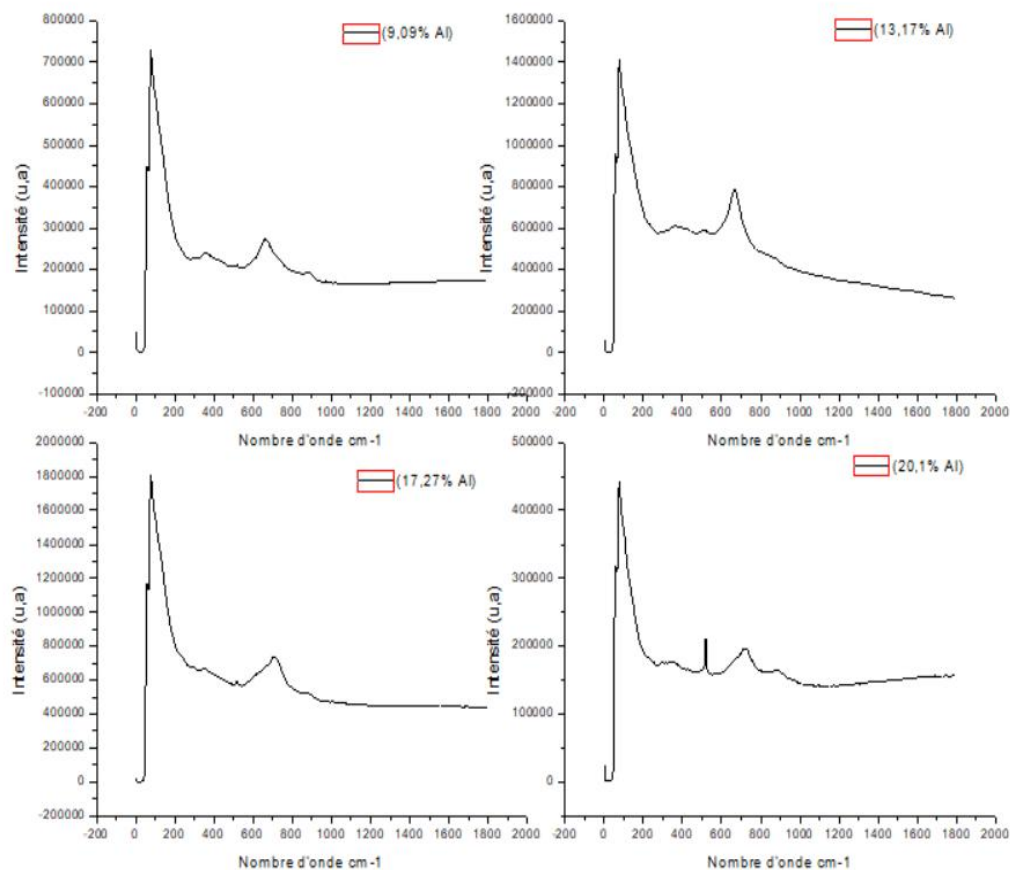


Figure 3- 28 : Spectres Raman des échantillons sérigraphiés avec différentes teneurs en aluminium.

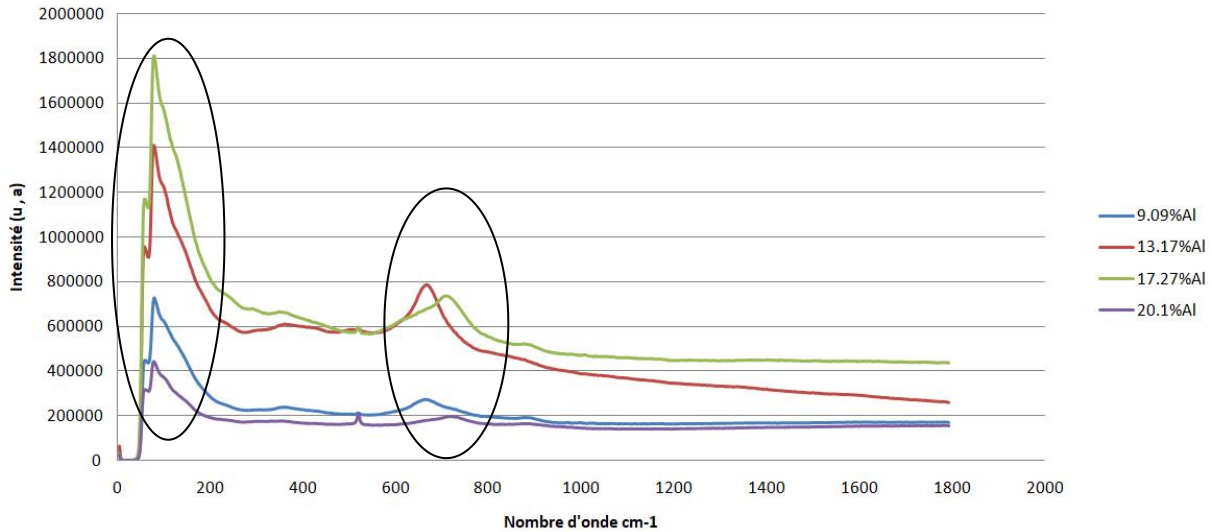


Figure 3-29 : Spectres Raman comparatifs des échantillons

3.4.2 Interprétation

La spectroscopie Raman vient compléter l'analyse par DRX en fournissant des informations plus précises sur les phases amorphes, les oxydes métalliques et les réactions chimiques locales dans les couches déposées. Elle permet ainsi de mieux comprendre les phénomènes de métallisation et leur impact sur les performances des cellules photovoltaïques. L'intensité Raman confirme la présence des oxydes (AgAlO_2) détectés au DRX pour les faibles pourcentages en aluminium.

Et lorsque on a augmenté le pourcentage d'Al on constate la réduction de la signature Raman des oxydes reflète la transition vers des phases métalliques, comme détecté par DRX.

Tableau 3.4 : Attribution des pics Raman pour les échantillons

Echantillon	nombre d'onde cm^{-1}	Liaison moléculaire et mode vibratoire
I1	78	Mode de vibration du réseau de l'argent
I2	78	
I3	78	
I4	78	

Echantillon	nombre d'onde cm^{-1}	Liaison moléculaire et mode vibratoire
I1	661	AgAlO_2 mode A_{1g}
I2	665	
I3	709	
I4	718	

L'analyse des spectres Raman des échantillons présentant des teneurs croissantes en aluminium (de 9,09 % à 20,1 %) révèle l'apparition progressive d'un pic entre 661 et 718 cm^{-1} , caractéristique du mode A_{1g} de la phase AgAlO_2 (Zwiener et al) [76]. L'évolution de sa position et de son intensité suggère une transformation structurale progressive de la phase Ag–Al–O, liée à l'augmentation d'aluminium.

Le pic à 78 cm^{-1} , observé dans tous les échantillons, est confirmé par Martina et al comme un mode de vibration du réseau cristallin de l'argent [77].

La forte intensité du pic à 78 cm^{-1} confirme la présence persistante significative d'argent métallique (Ag), indiquant qu'une partie de l'argent n'a pas été consommée dans la formation de l'alliage avec l'aluminium. Cette observation indique que l'argent libre subsiste dans le dépôt, favorisant la continuité électrique du contact métallique.

Conclusion du chapitre

Dans ce dernier chapitre, diverses techniques de caractérisation ont été employées pour étudier les couches métalliques déposées sur les émetteurs p+ des cellules solaires n-type. La morphologie de surface a été révélée par le MEB, mettant en évidence l'existence de porosité en fonction de la composition employée. L'analyse EDS a mis en évidence une évolution des teneurs en Ag, Al et O en fonction du pourcentage d'aluminium, suggérant la formation d'un alliage Ag/Al et de produits d'oxydation. La DRX a confirmé la présence de phases intermétalliques telles que Ag_3Al et Ag_2Al , notamment après recuit à 740 °C. Enfin, l'analyse Raman a appuyé ces résultats en détectant des signatures vibratoires liées aux oxydes d'aluminium ou à des composés secondaires.

Conclusion et perspectives

Ce travail nous a permis d'examiner la formation de l'alliage Ag/Al dans le cadre de la métallisation des émetteurs p^+ des cellules solaires en silicium de type n. L'objectif principal était d'évaluer l'influence des procédés de dépôt (sérigraphie et évaporation thermique) ainsi que des compositions métalliques (pâte d'argent mélangée à de la pâte ou à de la poudre d'aluminium) sur la formation de phases inter-métalliques et la qualité des contacts.

La métallisation des émetteurs p^+ est essentielle à la performance des cellules solaires, car elle détermine la qualité du contact métal/silicium et la conductivité et la stabilité du dispositif. Parmi les techniques disponibles, la sérigraphie reste la plus utilisée dans l'industrie photovoltaïque et son amélioration continue est un enjeu majeur, notamment à travers l'ajout d'aluminium dans la pâte d'argent.

Les échantillons préparés avaient été caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDS, ainsi que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman .

Les principaux résultats obtenus au terme de ce travail sont les suivants :

- Selon les résultats trouvés par le MEB:

La présence de particules déformées d'aluminium a été clairement identifiée, en particulier lorsque leur taille dépasse un seuil critique estimé à environ 4 μm .

Une augmentation progressive de la porosité a été constatée avec la hausse de la teneur en aluminium, aussi bien dans la série I (pâte d'argent + pâte d'aluminium) que dans la série II (pâte d'argent + poudre d'aluminium)

L'irrégularité de la morphologie et la large gamme de taille de la poudre d'aluminium (variant entre 5 et 25 μm) ont abouti à une compaction moins performante, ce qui a eu un impact sur la densité et l'adhésion des dépôts métalliques.

Dans la série I (pâte d'argent + pâte d'aluminium), le frittage reste globalement efficace à faible teneur en aluminium, mais se détériore progressivement avec l'augmentation de celui-ci.

Dans la série II (pâte d'argent + poudre d'aluminium), le frittage est encore satisfaisant à 1 % d'aluminium, mais devient moins efficace à partir de 4 %, en raison de la mauvaise intégration des particules et de la présence d'une couche d'oxyde en surface.

Ainsi, la forme physique de l'aluminium influence fortement l'efficacité du frittage et la microstructure finale du dépôt

- Grâce aux données fournies par l'EDS, nous avons pu approfondir notre étude en identifiant la composition chimique des contacts métalliques.

Les analyses EDS montrent une diminution progressive de l'argent et une augmentation de l'aluminium et de l'oxygène avec le taux d'Al ajouté, indiquant une

incorporation effective de l'aluminium et une oxydation croissante. La présence de silicium et de plomb s'explique par le frit de verre.

- Les résultats de la caractérisation DRX nous ont permis de confirmer la formation d'une phase Ag–Al, essentielle pour assurer un bon contact ohmique.

Le mélange pâte–pâte favorise la formation de phases intermétalliques telles que $\text{Ag}_{3,2}\text{Al}_{0,8}$ et d'oxydes mixtes comme AgAlO_2 , traduisant une bonne réactivité entre l'argent et l'aluminium.

Dans le mélange pâte–poudre, la formation de phases Ag–Al est moins marquée, en raison d'un mauvais contact entre les particules et d'une oxydation plus importante de la poudre d'aluminium.

- La phase AgAlO_2 , détectée par DRX est également confirmée par Raman avec le mode A_1g entre 661 et 718 cm^{-1} .

Enfin, l'utilisation de pâte d'aluminium, plutôt que de poudre, semble plus adaptée lorsqu'un dépôt homogène et des réactions bien contrôlées sont recherchés. En effet, la poudre peut générer des zones inactives, mal fondues ou partiellement oxydées, compromettant ainsi la qualité du contact.

Finalement, ce sujet ouvre de nombreuses pistes de recherche.

Pour approfondir cette recherche, il serait pertinent de mesurer la résistance de contact (R_c) entre les dépôts Ag–Al et l'émetteur p^+ en utilisant la méthode TLM (Transmission Line Method). Cette approche permettrait d'évaluer l'impact des phases formées (Ag_3Al , Ag_2Al ...) et de la porosité sur la qualité du contact ohmique.

Une analyse EPMA permettrait de déterminer la composition chimique locale et de cartographier la répartition des éléments à l'interface entre les dépôts Ag–Al et le silicium.

De plus, le dépôt d'aluminium par évaporation thermique a prouvé son efficacité pour déclencher la création d'alliages conducteurs avec l'argent.

Il serait donc intéressant de :

- Tester différentes épaisseurs de couche d'Al,
- Etudier sa microstructure initiale,
- Optimiser les conditions de dépôt/frittage.

Références bibliographiques :

- [1] Nations Unies. Énergies renouvelables : pour un avenir pus sur . Disponible sur l'adresse suivante : <https://www.un.org/fr/climatechange/raising-ambition/renewable-energy>
- [2] Wadim Strielkowski ,Lubomír Cívín , Elena Tarkhanova, Manuela Tvaronavičienė , Yelena Petrenko. Renewable Energy in the Sustainable Development of Electrical Power Sector , 7 décembre 2021.
- [3] Muthu Vimala , Geetha Ramadas, Muthaiya Perarasi , Athikesavan Muthu Manokar, Ravishankar Sathyamurthy.A Review of Different Types of Solar Cell Materials Employed in Bifacial Solar Photovoltaic Panel , 21 avril 2023.
- [4] Amara NZero. What are the advantages of the n-type cell ? , 25 septembre 2024 .
- [5] Xinjie Sun , Juanjuan Xing , Yunxia Yang , Xiao Yuan , Hongbo Li , Hua Tong.Ohmic Contact Formation Mechanism of Silver–Aluminum Paste Metallization on the p+ Emitter of n-Type Crystalline Silicon Solar Cells , juillet 2022 .
- [6] Priscila Gonçalves Vasconcelos Sampaio , Mario Orestes Aguirre González. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework ,2017
- [7] Dr Neelam Rathore, Dr Narayan Lal Panwar, Dr Fatiha Yettou & Dr Amor Gama . A Comprehensive review on different types of solar photovoltaic cells and their applications, International Journal of Ambient Energy ,2019.
- [8] S. Zenoun ,M. Zouaghi . Effet de l'intégration d'une source PV dans le réseau électrique ,Université Badji-Mokhtar Annaba,2020.
- [9] S. BELAID LALOUNI .Cours Energie Solaire Photovoltaïque ,Université A.MIRA de BEJAIA, 2014-2015.
- [10] Sylvain De Vecchi .Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonction de silicium et contacts interdigités en face arrière,thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ,2013.
- [11] Pearl. Guide pratique : Solaire. Pearl.
- [12] P-Eymeric JANOLIN. De l'effet photovoltaïque aux cellules photoélectriques, Techniques de l'Ingénieur ,2022.
- [13] A. ZITOUNI. Etude des propriétés optoélectroniques et magnétiques du semiconducteur CdTe à désordre corrélé , thèse de doct, Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem,2014.
- [14] Mark Zakrzewski . Propriétés du silicium .

- [15] P.Andonov. Etude de l'orientation cristallographique dans un silicium polycristallin massif, Revue de Physique Appliquée, 1982,17 (10), pp.657-679.
- [16] A.Mekemeche . Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n. Étude de quelques cas particuliers de cellules innovantes. ,thèse de doct,L'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem,2017.
- [17] Ch. Tahraoui . Etude 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), université Saad Dahlab Blida 1,2019.
- [18] H. ALLEM. Etude de l'influence de la couche d'oxyde interfaciale sur les paramètres d'une cellule solaire à conversion photovoltaïque du type MIS,2009.
- [19] Jean-Pierre MICHEL. Le silicium pour l'industrie électronique : purification et croissance des monocristaux ,École des Mines, Parc de Saurupt,1992.
- [20] Didi Zhu a , Liang Ming b , Meiling Huang b , Zhaoyu Zhang b , Xinming Huang. Seed-assisted growth of high-quality multi-crystalline silicon in directional solidification ,2013.
- [21] Anne Labouret et Michel Villos .Cellules solaires :Les bases de l'énergie photovoltaïque (5e éd.) , 2014
- [22] A. Martin Green. Silicon solar cell turns 50 , 2004
- [23] C. Boulord. Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement. Électronique. INSA de Lyon, 2011.
- [24] T. MENAS et D BOUGUERMOUH. Impact du procédé de sciage sur l'élaboration des cellules photovoltaïques,boration d'anodes à base de $\text{Sn}(1-X)(\text{M})\text{xO}_2$ pour application de batterie au lithium , École Nationale Polytechnique, 2021.
- [25] Maysun Solar. Cellules solaires de type P ou de type N : Quelle technologie choisir ?, 5 janvier 2023.
- [26] T. Schutz-Kuchly. Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques. Electronique. Aix-Marseille Université, 2011.
- [27] A. Defresne. Amélioration de la passivation de cellules solaires de silicium à hétérojonction grâce à l'implantation ionique et aux recuits thermiques, Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2016.

- [28] H. Korichi, A. Boucheham, M. Kezrane. Study of Aluminium, Gallium and Gallium Boron as P-Type Dopants for New-Generation n+np+ Solar Cells , 2024.
- [29] Olgu Demircioğlu. Optimization Of Metalization In Crystalline Silicon Solar Cells, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University ,Août 2012.
- [30] S. Thibert. Etude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques en silicium. Génie des procédés. Université de Grenoble, 2014.
- [31] B. THUILLIER. Caractérisation structurale des contacts ohmiques réalisés à partir d'encres métalliques sur cellules photovoltaïques en silicium multicristallin ,thèse de doct ,l'institut national des sciences appliquées de Lyon,2001.
- [32] Z. BABA AHMED . Simulation numérique d'un four de recuit rapide par logiciel COMSOL,l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, 2015
- [33] T. Aoyama , M. Aoki , I. Sumita , A. Ogura. Effects of particle size of aluminum powder in silver/aluminum paste on n-type solar cells,2018.
- [34] A. Admane, M. Bouabdallah. Etude de la métallisation d'un émetteur p+ par un alliage Ag/Al, École Nationale Polytechnique,2023.
- [35] Yongsheng Li, Rui Zhou, Ziwei Chen, Yuhang Li, Xing Cheng, Bo Zhang, Jun Chen,Yuan Lin,and Feng Pan. Insight into the Contact Mechanism of Ag/Al-Si Interface for the Front-Side Metallization of TOPCon Silicon Solar Cells,2024.
- [36] Che, Quande. Development of novel front contact silver pastes for crystalline silicon solar cells based on nanomaterials ,thèse de doct,2013.
- [37] L. GOUDJIL ,CH. GHEDDOU . Etude et caractérisation des contacts métalliques des cellules solaires à base de silicium monocristallin type N , École Nationale Polytechnique,2022.
- [38] Huixin Li, Xinjie Sun, Juanjuan Xing, Yunxia Yang, Xiao Yuanand Hua Tong. Effect of glass frit composition on reliability of silver paste metallization in crystalline silicon solar cells .School of Materials Science and Engineering,2024.
- [39] S. Fritz, M. Konig, S. Riegel, A. Herguth, M. Horteis, and G. Hahn , Member, IEEE. Formation of Ag/Al Screen-Printing Contacts on B Emitters ,IEEE Journal Of Photovoltaics,2015.
- [40] Dong-Youn Shin , Jun-Young Seo , Hyowon Tak , Doyoung Byun.Bimodally dispersed silver paste for the metallization of a crystalline silicon solar cell using electrohydrodynamic jet printing,2015.

- [41] "Comment la poudre d'aluminium est fabriquée et stockée en toute sécurité." *CH Aluminium*, <https://www.chaluminium.com/fr/how-aluminium-powder-is-made-and-safely-stored>.
- [42] R. BOUDISSA. Etude du système Ni-Si sous forme de couches Minces formées par évaporation par effet joule ,Université Mentouri Constantine ,2011.
- [43] A. BOUREZG. Propriétés physiques de couches minces de Co_{100-x} Pdx élaborées sous vide par évaporation thermique ,thèse de doct,2018.
- [44] M. REFFAS. Contribution à l'Étude de l'Influence des Couches Barrières sur le Phénomène de Diffusion à l'Interface Métal/Silicium pour des Couches Minces Formées par Évaporation par Effet Joule : Cas du système : Cu/Sb/Si (100), Cu/Sb/Si (110), Cu/Sb/Si (111),2007.
- [45] L.MEKHICHE. Elaboration des conditions de métallisation de matériau polymérique , Université de Sétif 1 ,2014.
- [46] Wayken Rapid Manufacturing. Understanding Vacuum Metalizing Process and Applications, 17 janvier 2022.
- [47] Nichiporuk Oleksiy. Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités ,thèse de doct, L'institut national des sciences appliquées de Lyon,2005.
- [48] Barbara Bazer-Bachi . Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium., Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.
- [49] A. BENHAYA . Résumé de cours M1 Microélectronique ,Université Batna 2.
- [50] F. YUCEF . Rôle et influence des effets résistives et d'ombrage et, leur amélioration dans le rendement des cellules solaires. ,Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem ,2016
- [51] N. OUNISSI . Simulation monte carlo du courant induit par faisceau d'électrons d'un nano contact schottky,thèse de doct, 2020.
- [52] F. Gérenton . Procédés innovants adaptés aux cellules photovoltaïques PERC en couches minces de silicium cristallin , Électronique. Université de Lyon, 2016.
- [53] AWA DIEYE KANE. Optimisation des propriétés optiques de revêtements antireflets sur des cellules solaires au silicium monocristallin pour des applications photovoltaïques , Université cheikh anta diop de dakar,thèse de doct,2018.

- [54] M. MAHAMMEDI ,B. DEGLA . Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base d'hétérojonction de structure HIT : a-Si:H (n) / a-Si:H (i) / c-Si (p), Université Kasdi Merbah Ouargla ,2019.
- [55] A. Edler , V. Mihailetschi , R. Kopecek , R. Harney , T. Böske , D. Stichtenoth , J. Lossenb , K. Meyer , R. Hellriegel , T. Aichele , H-Joachim Krokoszinski. Improving screen printed metallization for large area industrial solar cells based on n-type material ,2011.
- [56] S. Fritz, S. Riegel, A. Hammud, H. Deniz, and G. Hahn, Member, IEEE . Crystalline Nature of Metal Spikes and Silicon Inclusions in Ag/Al Screen-Printing Metallization ,IEEE Journal of photovoltaics,2016.
- [57] S. Fritz, J. Engelhardt, S. Ebert et G. Hahn . Contacting boron emitters on n-type silicon solar cells with aluminium-free silver screen-printing pastes , p305–309 , 2016
- [58] Wei Wu, Katherine E. Roelofs, Shekhar Subramoney, Kathryn Lloyd, and Lei Zhang. Role of aluminum in silver paste contact to boron-doped silicon emitters , American Institute of Physics,2017.
- [59] Xingyu Zhou , Zhen Guo , Hao Zhang , Shenghua Ma , Hui Wang .The mechanism of metal spikes on the p+ emitter and the regulation of silicon interface corrosion by modifying the surface of aluminum powder.*Northwest University*,2024.
- [60] Alibaba. Used Automatic IR Conveyor Drying Oven for Printing.
- [61] M. Maoudj, F. Tayour, A. El Amrani, Y. Boukenouns, R. Si Kaddour, A. Bekhtari et A. Moussi . Influence du Pic de Température des Recuits RTP sur les Propriétés Electriques des Cellules Solaires au Si mc , Université A. Mira - Bejaia, 2012.
- [62] C. Molto. Understanding reaction mechanisms of electrochemical metallization processes used for silicon photovoltaic cells , Université Paris-Saclay, 2020.
- [63] B.J. Inkson . Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization , The University of Sheffield, Sheffield, United Kingdom, 2016.
- [64] F. MECHERI. Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO2 Effets des conditions préparatoires ,Université Kasdi Merbah Ouargla,2014.
- [65] FILAB. Laboratoire d'analyses par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX). <https://filab.fr/nos-moyens-techniques/laboratoire-d-analyses-par-microscopie-electronique-a-balayage-meb-edx/>

- [66] Dale E. Newbury . Misidentification of Major Constituents by Automatic Qualitative Energy Dispersive X-ray Microanalysis , 2005.
- [67] Andrei A. Bunaciu, Elena gabriela Udristioiu & Hassan Y. Aboul-Enein . X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications , Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45:4, 289-299, 2015.
- [68] W. Dakiri , A. Mechioukhi. Caractérisation par Diffraction des Rayons X – Characterization by X-ray Diffraction (XRD) , 2024.
- [69] Équipements, Techniques spectroscopiques, Diffraction des rayons X , Université du Littoral Côte d'Opale.
- [70] Guide de la spectroscopie Raman <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html>
- [71] R. Hammoum. Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN) Physique [physics]. Université de Metz, 2008.
- [72] O. DJEMA. Caractérisations et étude du silicium photovoltaïque issu de lingots coulés à l'aide du silicium métallurgique « Si U1146 » et « Si T401103 » par la méthode de Bridgman avec brassage électromagnétique à 250 A , Ecole Nationale Polytechnique, 2013.
- [73] Popovich et al. Understanding the Properties of Silicon Solar Cells Aluminium Contact Layers and Its Effect on Mechanical Stability, 2012.
- [74] Huixin Li , Xinjie Sun , Juanjuan Xing , Yunxia Yang , Xiao Yuan and HuaTong . Effect of glass frit composition on reliability of silver paste metallization in crystalline silicon solar cells , 2024
- [75] Shuxin Ouyang, Zi Ouyang , Tao Yu, Zhaosheng Li . Correlation of Crystal Structures, Electronic Structures, and Photocatalytic Properties in a Series of Ag-based Oxides: Ag_2O , Ag_2CrO_4 , and Ag_2S , 2008.
- [76] Leon Zwiener, Travis Jones, Elisabeth Hannah Wolf, Frank Girgsdies, Milivoj Plodinec, Alexander Yu. Klyushin , Elena Willinger, Frank Rosowski, Robert Schlögl et Elias Frei. Synthesis and characterization of Ag-delafoosites AgBO_2 (B: Al, Ga, In) from rapid hydrothermal process , 2019.
- [77] Irene Martina, Rita Wiesinger , Dubravka Jembrih-Simbürger, Manfred Schreiner . *Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set-up and reference database*. e-Preservation Science, 2012.