

**Ecole Nationale Polytechnique**  
**Département de Métallurgie**  
**Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs**  
**pour l'Energétique**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



**Mémoire de projet de fin d'études**

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Génie des Matériaux

---

**Caractérisation structurale et électrique de  
la couche de nickel électro-déposée sur  
silicium pour application photovoltaïque**

---

*Réalisé par :*

LOURDIANE Camélia  
MANSOURI Lynda

*Encadré par :*

Dr. DJEMA Oussama  
(CRTSE)

Pr. LARIBI Merzak (ENP)

*Soutenu le 22 Juin 2023, Devant le jury composé de :*

Dr. ABADLI Kamel	ENP	- Président
Dr. MERMOUL Soumia	ENP	- Examinatrice
Dr. BOUCHEHAM Abdelghani	CRTSE	- Examineur



**Ecole Nationale Polytechnique**  
**Département de Métallurgie**  
**Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs  
pour l'Energétique**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



**Mémoire de projet de fin d'études**

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Génie des Matériaux

---

**Caractérisation structurale et électrique de  
la couche de nickel électro-déposée sur  
silicium pour application photovoltaïque**

---

*Réalisé par :*

LOURDIANE Camélia  
MANSOURI Lynda

*Encadré par :*

Dr. DJEMA Oussama  
(CRTSE)

Pr. LARIBI Merzak (ENP)

*Soutenu le 22 Juin 2023, Devant le jury composé de :*

Dr. ABADLI Kamel	ENP	- Président
Dr. MERMOUL Soumia	ENP	- Examinatrice
Dr. BOUCHEHAM Abdelghani	CRTSE	- Examineur

# Remerciements

Nous tenons tout d'abord à exprimer toute notre gratitude envers notre encadrant du CRTSE Monsieur DJEMA Oussama qui nous a proposé ce sujet de recherche captivant. Il nous a accordé son temps et son aide, nous a guidé à travers ce travail par la qualité et la richesse de son encadrement, nous le remercions chaleureusement pour sa disponibilité.

Nos vifs remerciements s'adressent à notre encadrant de l'école Monsieur LARIBI Merzak pour le suivi de notre travail mais aussi pour ses remarques, suggestions et patience. Les conseils avisés et remarques qu'il nous a prodigué nous ont été d'une grande aide.

Nous remercions aussi l'ensemble du personnel du CRTSE El Harrach et Franz Fannon, particulièrement la division Développement des Dispositifs de Conversion à Semi-conducteurs (DDCS), pour leur aide et le temps qu'ils nous ont accordé.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont accordé en acceptant de lire et d'examiner notre travail.

Pour finir, nous tenons à remercier l'ensemble de nos professeurs au sein de l'École Nationale Polytechnique du département de Génie des Matériaux, pour la formation de qualité qu'ils nous ont octroyé et pour nous avoir transmis le savoir nécessaire durant notre cycle ingénieur. Nous avons une pensée particulière au Pr. BOUABDALLAH qui nous a quitté cette année.

# Dédicaces

“

*À nos parents qui nous ont accompagnées depuis le début  
et ont toujours cru en nous : ce modeste travail est la  
concrétisation de tous vos efforts et sacrifices,*

*À nos frères et sœurs pour leur aide et leur soutien,*

*À nos amis et camarades de l'école sans lesquels ces cinq  
ans n'auraient pas été aussi mémorables,*

*À tous ceux qui nous sont chers, ceux qui nous ont quitté  
trop tôt,*

*Merci.*

”

*- Camélia et Lynda*

## ملخص

السيريفرافيا ، على الرغم من استخدامها بشكل شائع في تطبيق المعادن على خلايا الطاقة الشمسية المصنوعة من السيليكون البلوري ، تعاني من مشاكل رئيسية مثل التكلفة المرتفعة للألواح الفضية وضرورة إجراء عمليات تلدين في درجات حرارة عالية. لذلك فإن البحث عن تقنيات معدنة بديلة يعد مسألة أساسية.

وفر الطلاء الكيميائي حلاً لتقليل التكلفة الباهظة للفضة باستخدام معادن أرخص ، مثل النحاس. ومع ذلك ، فإن الاعتماد الواسع النطاق لطلاء النحاس يواجه عقبات ، بما في ذلك انتشار النحاس في السيليكون وتفريغه بسبب ضعف الالتصاق .بالسيليكون

يهدف هذا العمل إلى دراسة الخصائص الكهربائية والهيكلية لطبقة النيكل التي يتم ترسيبها كهروكيميائياً على السيليكون وتستخدم كطبقة تثبيت للاتصالات المصنوعة من النحاس في الخلايا الشمسية.

ينقسم المشروع إلى جزئين رئيسيين. يركز الجزء الأول على تأثير التركيب الكيميائي لمحلول الترسيب وشدة تيار الترسيب على الخصائص الكهربائية والهيكلية لطبقة النيكل. وهذا يتيح تحديد التيار المثلى لكل محلول ترسيب.

في الجزء الثاني ، يركز الاهتمام على تأثير درجة حرارة التلدين وجو الفرن على تكوين النيكل السليدي (NiSi) التي تقلل من مقاومة التوصيل بين المعدن والشبه الموصل لكل محلول ترسيب. ويتيح هذا الجزء تحسين معلمات التلدين لكل عملية ترسيب.

---

الكلمات المفتاحية: السيليكون ، النيكل ، الترسيب الكهربائي ، التلدين ، NiSi ، المعدنة

---

# Abstract

Screen printing, although commonly used in the metallization of crystalline silicon solar cells, presents major drawbacks such as the high cost of silver pastes and the need for high-temperature annealing. Therefore, the search for alternative metallization techniques is an essential challenge.

Chemical metallization offers a solution to reduce the expensive cost of silver by using cheaper metals, such as copper. However, the widespread adoption of copper plating faces obstacles, including copper diffusion into silicon and detachment due to poor adhesion with silicon.

This work aims to study the electrical and structural properties of a nickel layer electro-deposited on silicon, used as an adhesive layer for copper contacts in photovoltaic cells.

This project is divided into two parts. The first part focuses on the influence of the chemical composition of the deposition solution and the current intensity on the electrical and structural properties of the nickel layer. This allows determining the optimal current intensity for each deposition solution.

In the second part, attention is given to the effect of annealing temperature and furnace atmosphere on the formation of the NiSi phase, which reduces the contact resistance between the metal and the semiconductor for each deposition solution. This part allows optimizing the annealing parameters for each deposition.

---

**Keywords : Silicon, nickel, electrodeposition, annealing, NiSi, metallization**

---

# Résumé

La sérigraphie, bien que couramment utilisée dans la métallisation des cellules solaires en silicium cristallin, présente des inconvénients majeurs tels que le coût élevé des pâtes d'argent et la nécessité d'avoir recours à des recuits à hautes températures. La recherche de techniques de métallisation alternatives constitue donc un enjeu essentiel.

La métallisation par voie chimique offre une solution à la réduction du coût de l'argent en utilisant des métaux moins chers, tels que le cuivre. Cependant, l'adoption généralisée du placage de cuivre rencontre des obstacles, notamment la diffusion du cuivre dans le silicium et son décollement en raison d'une mauvaise adhérence avec le silicium.

Ce travail vise à étudier les propriétés électriques et structurales d'une couche de nickel électro-déposée sur silicium, utilisée comme couche d'accrochage pour les contacts en cuivre dans les cellules photovoltaïques.

Le projet est réparti en deux parties. La première partie se concentre sur l'influence de la composition chimique de la solution de déposition et de l'intensité du courant de déposition sur les propriétés électriques et structurales de la couche de nickel. Cela permet de déterminer l'intensité de courant optimale pour chaque solution de déposition.

Dans la seconde partie, l'attention est portée sur l'effet de la température de recuit et de l'atmosphère du four sur la formation de la phase NiSi, qui réduit la résistance de contact entre le métal et le semi-conducteur pour chaque solution de déposition. Cette partie permet d'optimiser les paramètres de recuit pour chaque dépôt.

---

**Mots clés : Silicium, nickel, électrodéposition, recuit, NiSi, métallisation**

---



# Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Liste des abréviations

Introduction générale . . . . . 15

**I Etude bibliographique . . . . . 17**

**1 Les cellules photovoltaïques . . . . . 18**

1.1 L'effet photovoltaïque . . . . . 19

1.2 Le spectre solaire . . . . . 19

1.3 Le silicium . . . . . 20

1.3.1 Le silicium monocristallin . . . . . 21

1.3.2 Le silicium multicristallin . . . . . 21

1.3.3 Le silicium amorphe . . . . . 22

1.4 Les cellules photovoltaïques . . . . . 22

1.4.1 Fonctionnement de la cellule photovoltaïque . . . . . 22

1.4.2 Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque . . . . . 23

1.4.3 Procédé standard de fabrication de la cellule photovoltaïque . . . . . 25

1.5 Conclusion du chapitre . . . . . 30

**2 Dépôt chimique pour la réalisation des contacts métalliques . . . . . 31**

2.1 Présentation des méthodes de dépôt chimique . . . . . 32

2.2 Principe de la double couche . . . . . 33

2.3 La phase NiSi . . . . . 34

2.3.1 Le système Ni/Si . . . . . 35

2.3.2 Mécanismes de formation des siliciures de nickel . . . . . 35

2.3.3 Avantages de la phase NiSi . . . . . 37

2.3.4 Structure cristallographique des siliciures de Nickel . . . . . 37

2.4 Conclusion du chapitre . . . . . 38

---

<b>II</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>39</b>
<b>3</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>40</b>
3.1	Réalisation des dépôts de Nickel	41
3.1.1	Substrats utilisés	41
3.1.2	Electrodéposition du nickel sur le silicium	42
3.1.3	Traitement de recuit	44
3.2	Techniques de caractérisation	46
3.2.1	Microscopie optique	46
3.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	46
3.2.3	Mesure de la résistance par la méthode des 4 pointes	49
3.2.4	X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	50
3.2.5	Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)	52
3.3	Conclusion du chapitre	52
<b>4</b>	<b>Résultats et interprétations</b>	<b>53</b>
4.1	Substrats utilisés	54
4.2	Électrodéposition du nickel par la solution Ni-Lab	55
4.2.1	Observations visuelles	55
4.2.2	Micrographies optiques	56
4.2.3	Micrographies MEB	56
4.2.4	Analyse EDS des dépôts de nickel par Ni-Lab	63
4.2.5	Résistance par carré par la méthode des 4 pointes	68
4.2.6	Analyse XPS	69
4.3	Électrodéposition du nickel par la solution Ni-Dz	71
4.3.1	Observations visuelles	71
4.3.2	Micrographies optiques	72
4.3.3	Micrographies MEB	72
4.3.4	Analyse EDS des dépôts de nickel par Ni-Dz	79
4.3.5	Résistance par carré par la méthode des 4 pointes	83
4.3.6	Analyse XPS	84
4.4	L'effet de la température et de l'atmosphère du recuit	86
4.4.1	Recuit sous atmosphère de $N_2$	86
4.4.2	Recuit sous atmosphère sous-vide	90
4.5	Conclusion du chapitre	93
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>94</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>95</b>

# Table des figures

1.1	Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM0; au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM1; avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM1.5 [4]. . . . .	20
1.2	Structure cristalline cubique diamant du silicium [6]. . . . .	20
1.3	Représentation bidimensionnelle de la structure du silicium [6]. . . . .	21
1.4	Les différents types de cellules faites au : a) Si monocristallin; b) Si multicristallin; c) Si amorphe [8]. . . . .	22
1.5	Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [10]. . . . .	23
1.6	Allure d'une courbe I-V obtenue pour une cellule photovoltaïque sous éclairage, avec ses paramètres électriques [11]. . . . .	24
1.7	Schéma de principe et images MEB de différentes texturations de surface [17]. . . . .	27
1.8	Exemple de profil température-temps utilisé dans la formation des émetteurs n+ par diffusion de phosphore à partir d'une source liquide $POCl_3$ [12]. . . . .	28
1.9	Schéma et structure de bandes d'une jonction PN [17]. . . . .	28
1.10	Représentation schématique du procédé de structuration par sérigraphie avec une pâte masquante (gauche) avec une pâte gravante (droite) [1]. . . . .	30
2.1	Méthodes de dépôt chimique : a) Déplacement galvanique, b) Electroless (autocatalytique), c) Électrolytique [19]. . . . .	32
2.2	Structures de cellules photovoltaïques composées d'un schéma de métallisation basé sur (a) une pâte Ag déposée par sérigraphie; (b) un placage de Ni/Cu/Ag [20]. . . . .	33
2.3	Schéma d'un contact constitué de l'empilement d'une fine couche d'accroche et d'une couche conductrice [2]. . . . .	34
2.4	Diagramme des phases à l'équilibre thermodynamique du système Ni-Si [22]. . . . .	35
2.5	Représentation schématique de la croissance des phases de siliciures de nickel [19]. . . . .	36
2.6	Résistivité moyenne des différentes phases de siliciures de nickel [22]. . . . .	37
2.7	Structure cristallographique des phases du système Ni/Si [21]. . . . .	38
3.1	Plaquettes de silicium avant et après rinçage à l'acide fluorhydrique (HF). . . . .	41
3.2	Dispositif expérimental pour l'électrodéposition du Nickel sur le silicium monocristallin. . . . .	42
3.3	Cellule électrochimique utilisée pour le dépôt des couches de nickel. . . . .	43
3.4	Plaque chauffante utilisée pour le préchauffage des solutions de déposition. . . . .	44
3.5	Four NABERTHERM utilisé pour le recuit sous vide. . . . .	45

3.6	Four Vecstar furnaces utilisé pour le recuit sous atmosphère d'azote. . . . .	45
3.7	Microscope optique de la marque ZEISS (CRTSE). . . . .	46
3.8	Représentation des différents composants d'un MEB [25]. . . . .	47
3.9	a) Interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électron incident b) Poire d'interaction [25]. . . . .	48
3.10	Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type JSM-7610F Plus (CRTSE). . . . .	49
3.11	Principe de fonctionnement de la mesure à 4 pointes [19]. . . . .	49
3.12	XPS Escalab Xi+ utilisé au CRTSE. . . . .	51
3.13	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670 [33]. . . . .	52
4.1	Micrographie optique du substrat de silicium monocristallin. . . . .	54
4.2	Images montrant la qualité des dépôts réalisés par la solution Ni-Lab pour : a) I=2mA, b) I=4mA, c) I=6mA, d) I=8mA. . . . .	55
4.3	Micrographies optiques du dépôt par la solution Ni-Lab pour a) I=2mA, b) I=4mA, c) I=6mA d) I=8mA. . . . .	56
4.4	Micrographies MEB du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour I=2mA. . . . .	57
4.5	Micrographies MEB du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour I=4mA. . . . .	58
4.6	Micrographies MEB du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour I=6mA. . . . .	59
4.7	Micrographies MEB du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour I=8mA. . . . .	60
4.8	Courbe représentant l'évolution du taux de porosité du dépôt par la solution Ni-Lab. . . . .	61
4.9	Micrographies MEB du dépôt par la solution Ni-Lab en cross-section a) I=2mA, b) I=4mA, c) I=6mA, d) I=8mA. . . . .	62
4.10	Courbe représentant l'évolution de l'épaisseur du dépôt par la solution Ni-Lab. . . . .	63
4.11	Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour I=2mA. . . . .	64
4.12	Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour I=4mA. . . . .	65
4.13	Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour I=6mA. . . . .	66
4.14	Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour I=8mA. . . . .	67
4.15	Variation de la résistance par carré $R_{sheet}$ en fonction de l'intensité du courant de déposition pour les substrats après dépôt par la solution Ni-Lab. . . . .	68
4.16	Spectres XPS survey des dépôts réalisés par la solution Ni-Lab pour : a) I=2mA, b) I=4mA, c) I=6mA, d) I=8mA. . . . .	69
4.17	Spectres XPS haute résolution de Ni2p des dépôts réalisés par la solution Ni-Lab pour : a) I=2mA, b) I=4mA, c) I=6mA, d) I=8mA. . . . .	70
4.18	Images montrant la qualité des dépôts réalisés par la solution Ni-Dz : a) I=2mA, b) I=4mA, c) I=6mA, d) I=8mA. . . . .	71
4.19	Micrographies optiques du dépôt de Ni-Dz sur Si pour I=2mA, I=4mA, I=6mA et I=8mA. . . . .	72
4.20	Micrographies MEB du dépôt de Ni-Dz sur Si pour I=2mA. . . . .	73
4.21	Micrographies MEB du dépôt de Ni-Dz sur Si pour I=4mA. . . . .	74
4.22	Micrographies MEB du dépôt de Ni-Dz sur Si pour I=6mA. . . . .	75
4.23	Micrographies MEB du dépôt de Ni-Dz sur Si pour I=8mA. . . . .	76
4.24	Courbe représentant l'évolution du taux de porosité du dépôt par la solution Ni-Dz. . . . .	77

## Table des figures

---

4.25	Micrographies MEB du dépôt de Ni-Dz en cross-section a) I=2mA, b) I=4mA, c) I=6mA, d) I=8mA. . . . .	78
4.26	Courbe représentant l'évolution de l'épaisseur du dépôt par la solution Ni-Dz.	79
4.27	Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Dz sur Si pour I=2mA.	80
4.28	Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Dz sur Si pour I=4mA.	81
4.29	Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Dz sur Si pour I=6mA.	82
4.30	Analyse EDS surfacique du dépôt par Ni-Dz sur Si pour I=8mA. . . . .	83
4.31	Variation de la résistance par carré $R_{sheet}$ en fonction de l'intensité du courant de déposition pour les substrats après dépôt par Ni-Dz. . . . .	84
4.32	Spectres XPS survey des dépôts réalisés par la solution Ni-Dz pour : a) I=2mA, b) I=4mA, c) I=6mA, d) I=8mA. . . . .	85
4.33	Spectres XPS haute résolution de Ni2p des dépôts réalisés par la solution Ni-Dz pour : a) I=2mA, b) I=4mA, c) I=6mA, d) I=8mA. . . . .	86
4.34	Micrographies optiques des échantillons Ni-Lab après recuit sous atmosphère d'azote pour a) T=350°C, b) T=400°C, c) T=450°C, d) T=500°C. .	87
4.35	Spectres FTIR des échantillons Ni-Lab après recuit sous atmosphère d'azote pour a) T=350°C, b) T=400°C . . . . .	88
4.36	Micrographies optiques des échantillons Ni-Dz après recuit sous atmosphère d'azote pour a) T=350°C, b) T=400°C, c) T=450°C, d) T=500°C. .	89
4.37	Spectres FTIR des échantillons Ni-Dz après recuit sous atmosphère d'azote pour a) T=350°C, b) T=400°C . . . . .	90
4.38	Micrographies optiques des échantillons Ni-Lab après recuit sous-vide pour a) T=350°C, b) T=400°C. . . . .	91
4.39	Spectres FTIR des échantillons Ni-Lab après recuit sous-vide pour a) T=350°C, b) T=400°C . . . . .	91
4.40	Micrographies optiques des échantillons Ni-Dz après recuit sous-vide pour a) T=350°C, b) T=400°C. . . . .	92
4.41	Spectres FTIR des échantillons Ni-Dz après recuit sous-vide pour a) T=350°C, b) T=400°C . . . . .	93

# Liste des tableaux

2.1	Structures cristallographiques des phases du système Ni/Si. [22]. . . . .	38
3.1	Composition du bain de nickel sulfaté (Ni-Lab). . . . .	43
4.1	Identification des pics FTIR pour 350-360°C et 400°C [43]. . . . .	88

# Liste des symboles

$E_G$  *Énergie de gap*

$BC$  *Bande de conduction*

$BV$  *Bande de valence*

$T$  *Température*

$V_{OC}$  *Tension de circuit ouvert*

$I_{CC}$  *Courant de court-circuit*

$I_O$  *Courant d'obscurité*

$I_{ph}$  *Photo-courant*

$FF$  *Facteur de forme*

$\nu$  *Rendement de conversion*

$P_m$  *Puissance maximale*

$\lambda$  *Longueur d'onde*

$P_{inc}$  *Puissance lumineuse incidente*

$E_B$  *Énergie de liaison*

# Liste des abréviations

**AM** *Masse d'air*

**ZCE** *Zone de charge d'espace*

**EDI** *Eau déionisée*

**RCA** *Radio Corporation of America*

**SC** *Standard clean*

**CAR** *Couche antireflets*

**PECVD** *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*

**RTP** *Rapid Thermal Processing*

**BSF** *Back Surface Field*

**MEB** *Microscopie électronique à balayage*

**HF** *Acide fluorhydrique*

**XPS** *Spectrométrie photoélectronique X*

**FTIR** *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

**EDS** *Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie*

**CS** *Cross-section*

**R sheet** *Résistance par carré*

**Ni-Lab** *Solution de nickel conçue en laboratoire*

**Ni-Dz** *Solution de nickel commerciale*



# Introduction générale

Au fil du temps, l'homme a développé et étendu sa capacité à utiliser et à exploiter l'énergie sous toutes ses formes, de la découverte du feu à la dernière génération de centrales nucléaires. De la révolution industrielle à ce jour, la consommation mondiale d'énergie a augmenté de manière exponentielle entraînant une expansion continue de la demande et de la production mondiale d'énergie.

Cependant, la disponibilité limitée des sources d'énergie épuisables (c'est-à-dire les combustibles fossiles et l'uranium) et les effets néfastes à long terme sur l'environnement dus à leur exploitation, montrent qu'il est urgent de développer de nouvelles stratégies pour utiliser efficacement d'autres sources d'énergie : les sources renouvelables. L'énergie la plus propre, renouvelable et durable connue jusque-là est l'énergie solaire. De manière similaire au processus naturel de photosynthèse, par lequel les plantes transforment l'énergie du rayonnement solaire en une autre forme d'énergie, un dispositif photovoltaïque transforme l'énergie des photons en énergie électrique.

Actuellement, les cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin (c-Si) restent la filière la plus avancée sur le plan technologique et industriel pour la conversion de l'énergie solaire en électricité. En effet, le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur la terre sous forme de silice, parfaitement stable et non toxique, idéal donc pour l'utilisation en industrie photovoltaïque.

L'une des étapes clés dans la fabrication des cellules photovoltaïques est la métallisation par sérigraphie, qui permet de créer les contacts métalliques chargés de collecter les porteurs de charge et de conduire le courant généré par la cellule au milieu extérieur. Cependant, ce processus de sérigraphie présente des contraintes économiques importantes, notamment en raison du coût élevé de la pâte d'argent utilisée pour les contacts de la face avant.

Afin de réduire les coûts de production des cellules photovoltaïques tout en maintenant une efficacité optimale, les chercheurs ont exploré des alternatives à l'argent. Parmi celles-ci, l'utilisation du cuivre s'est avérée prometteuse en raison de sa bonne conductivité électrique proche de celle de l'argent, par la méthode de métallisation par voie chimique, qui est beaucoup plus simple et rapide. Cependant, le cuivre présente lui aussi un inconvénient majeur : il a tendance à se diffuser facilement dans le silicium, ce qui peut altérer les performances de la cellule photovoltaïque.

Pour pallier ce problème, une approche adoptée par les chercheurs consiste à déposer une fine couche de nickel entre le silicium et le cuivre, qui jouera le rôle de couche d'accrochage. Le nickel permet de prévenir la diffusion du cuivre et de garantir une bonne conductivité électrique au niveau de l'interface.

Dans ce contexte, le présent travail intitulé "Caractérisation structurale et électrique de la couche de Nickel électro-déposée sur silicium pour application photovoltaïque" vise à déterminer les paramètres optimaux pour la déposition chimique du nickel sur silicium.

Ce travail comporte quatre chapitres organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les cellules photovoltaïques, leurs caractéristiques électriques, leur fonctionnement ainsi que leur procédé de fabrication standard.

Le deuxième chapitre est un état de l'art sur les méthodes de dépôts chimiques pour la réalisation des contacts métalliques suivi par le principe de la double couche, pour ensuite aborder en détails la phase NiSi, son mécanisme de formation et ses avantages.

Le troisième chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées, notamment le protocole expérimental de l'électrodéposition du nickel, le traitement de recuit et les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques mises en œuvre.

Pour finir, le quatrième et dernier chapitre exposera les résultats obtenus par les différentes caractérisations effectuées et leurs interprétations.

Le mémoire sera clôturé par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et perspectives à venir.

# **PARTIE I**

## **Etude bibliographique**

# Chapitre 1

## Les cellules photovoltaïques

Dans ce chapitre, nous allons présenter les notions nécessaires pour la compréhension de notre sujet. Nous allons d'abord commencer par des généralités sur l'effet photovoltaïque, le spectre solaire et le silicium comme matériau de base pour la fabrication des cellules solaires. Ensuite, nous expliquerons le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque ainsi que ses caractéristiques électriques. Enfin, nous présenterons les procédés standards de fabrication des cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin.

### 1.1 L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique découvert en 1839 par Alexandre-Edmond Becquerel. C'est le phénomène par lequel un matériau peut convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Il se produit lorsque les photons lumineux frappent la surface du matériau et excitent les électrons, les rendant disponibles pour circuler librement et produire un courant électrique [1].

### 1.2 Le spectre solaire

Le soleil émet une radiation similaire à celle d'un corps noir avec une température d'environ 5800K, ce qui entraîne un pic d'émission à une longueur d'onde d'environ 500 nm. L'intensité moyenne de la radiation solaire en dehors de l'atmosphère terrestre est d'environ  $1.36kW/m^2$ . Cependant, lorsque la radiation traverse l'atmosphère, sa quantité diminue en raison de facteurs tels que les conditions météorologiques, la latitude, la saison et l'absorption par les molécules de différentes couches de l'atmosphère, telles que l'ozone, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Cette absorption se produit à des énergies proches des niveaux d'énergie de liaison des molécules, entraînant des « trous » dans le spectre solaire visible sur Terre. De plus, la présence de poussières et d'aérosols dans l'atmosphère entraîne une réduction globale de la puissance solaire incidente dans l'ensemble du spectre [2]. Afin de définir une référence indépendante de la localisation sur Terre, la notion de la Masse d'Air (AM) est introduite. La Masse d'Air donne la réduction de puissance due à la traversée de l'atmosphère. AM1 quand le soleil est au zénith et AM0 hors atmosphère. AM1.5 pour laquelle la surface réceptrice est définie comme un plan incliné de  $37^\circ$  par rapport à l'équateur. Le spectre standard est AM1.5, correspondant à un rayonnement d'environ  $1kW/m^2$ , se compose de 45.6% de lumière infrarouge, de 48% de lumière visible et de 6.4% de lumière ultraviolette avec une intensité maximale se situant entre 400 et 800 nm (figure 1.1) [3].

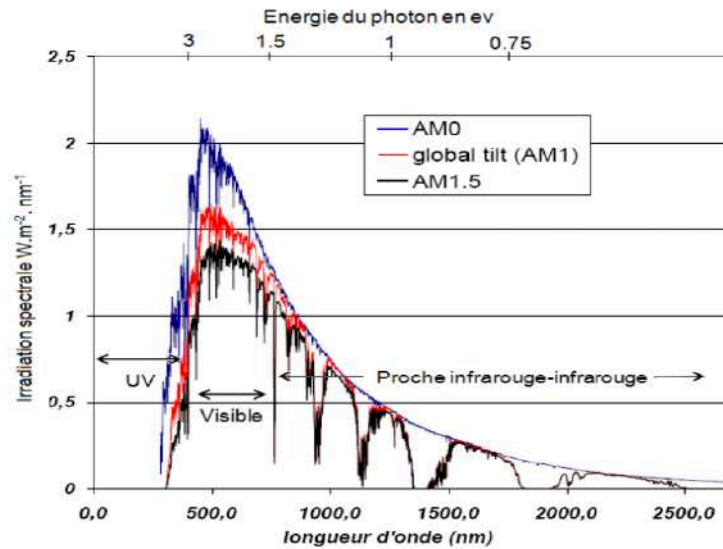


FIG. 1.1 : Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM0 ; au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM1 ; avec le soleil à  $37^\circ$  par rapport à l'équateur AM1.5 [4].

### 1.3 Le silicium

Le silicium est l'un des éléments chimiques les plus abondants dans la croûte terrestre. Il constitue 28% de cette dernière, ce qui en fait le deuxième élément le plus abondant après l'oxygène. Il se trouve dans de nombreux minéraux, tels que le quartz. La structure cristalline du silicium est une structure cubique diamant (figure 1.2) résultant de l'interpénétration de deux réseaux cubiques à faces centrées. Le paramètre de maille est égal à  $5.43 \text{ \AA}$ . [5]

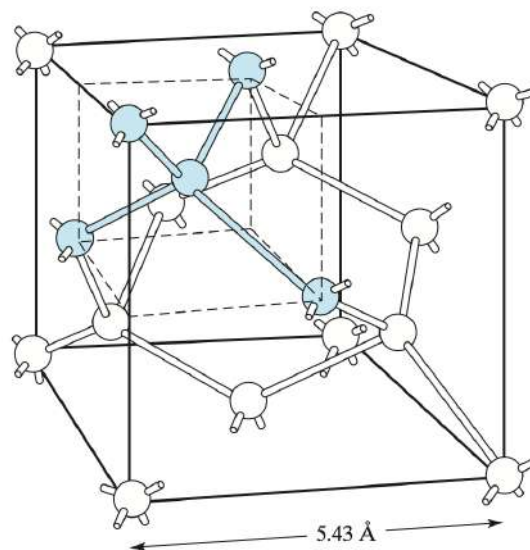


FIG. 1.2 : Structure cristalline cubique diamant du silicium [6].

Les propriétés électroniques du silicium sont déterminées par sa structure électronique et sa bande de valence. Le silicium a une configuration électronique de  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ , ce qui signifie qu'il a 14 électrons dans son dernier niveau d'énergie. Il a un nombre de valence de 4, ce qui signifie qu'il est capable de former quatre liaisons covalentes (figure 1.3). Son énergie de gap, qui représente l'énergie nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction est d'environ 1.12 eV [6].

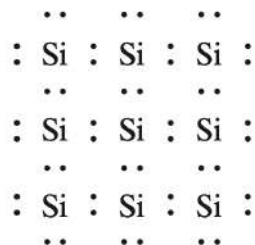


FIG. 1.3 : Représentation bidimensionnelle de la structure du silicium [6].

En plus de ses excellentes propriétés électroniques, l'abondance du silicium fait de lui un choix économique pour l'industrie des semi-conducteurs. Il est également facile à purifier pour obtenir des cristaux de haute qualité nécessaires pour la production des dispositifs photovoltaïques.

### 1.3.1 Le silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est largement utilisé dans la production des cellules photovoltaïques en raison de sa stabilité et de sa faible teneur en défauts. Il a également une bonne conductivité électrique et donc de meilleures performances. Le silicium monocristallin est élaboré par deux méthodes principales : le procédé Czochralski et le procédé Float Zone.

Le silicium monocristallin est caractérisé par une faible présence de défauts recombinants, ce qui permet d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 25% en laboratoire. Cependant, sa production est un processus lent et coûteux, ce qui représente un frein à son développement à grande échelle dans le secteur photovoltaïque [7].

### 1.3.2 Le silicium multicristallin

Le silicium multicristallin est constitué de plusieurs cristaux de tailles, formes et orientations différentes. Il est généralement élaboré en faisant fondre du silicium pur dans un creuset et en le refroidissant rapidement pour former des cristaux aléatoires. Le contrôle de la vitesse de refroidissement permet de contrôler la taille des grains et de limiter l'effet des joints de grains sur les propriétés électroniques et les performances photovoltaïques. Les méthodes de production du silicium multicristallin sont moins coûteuses et ce dernier représente un choix économique quant à l'élaboration des cellules photovoltaïques. Cependant, Les cellules à base de silicium multicristallin ont une efficacité de conversion inférieure à celle du monocristallin de 2 à 3% [3].

### 1.3.3 Le silicium amorphe

Le silicium amorphe est produit en refroidissant très rapidement du silicium liquide, ce qui empêche la formation de cristaux et permet de maintenir une structure amorphe. L'utilisation du silicium amorphe pour les applications photovoltaïques présente plusieurs avantages, notamment une meilleure performance dans des conditions de faible luminosité et une meilleure tolérance aux variations de température. De plus, la production de silicium amorphe est généralement moins coûteuse que celle de silicium cristallin. Cependant, les cellules photovoltaïques à base de silicium amorphe ont une efficacité inférieure à celle des cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin. Les rendements maximaux atteints sont de l'ordre de 10% au niveau industriel. Son principal inconvénient provient de la dégradation de ses performances avec le temps passé sous éclairage [7].

La figure 1.4 présente les différents types de silicium utilisés pour la fabrication des cellules photovoltaïques.

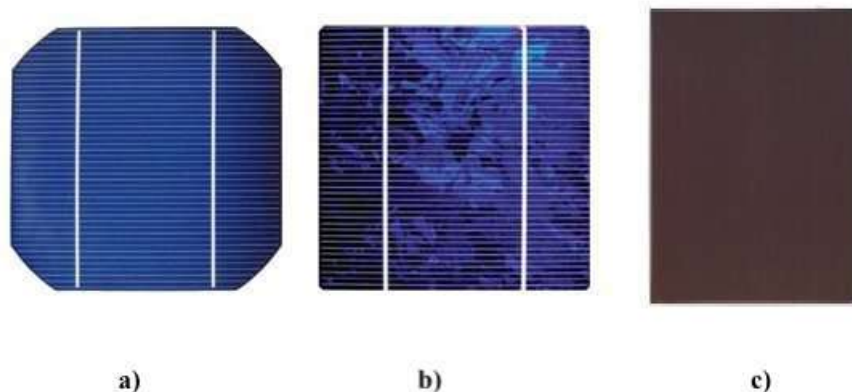


FIG. 1.4 : Les différents types de cellules faites au : a) Si monocristallin ; b) Si multicristallin ; c) Si amorphe [8].

## 1.4 Les cellules photovoltaïques

### 1.4.1 Fonctionnement de la cellule photovoltaïque

La conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique par le biais d'un dispositif photovoltaïque se fait selon trois étapes : l'absorption des photons incidents, la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique par la photo-génération de porteurs de charges (paires électron-trou) et enfin la collecte de ces charges (collecte du courant). Pour une cellule photovoltaïque, le matériau chargé d'absorber le rayonnement incident est un semi-conducteur, qui est généralement le silicium, et la source de l'énergie lumineuse est



le soleil [9].

L'adsorption des photons par un semi-conducteur génère des paires électron-trou par l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. À cette fin, l'énergie du photon incident doit être supérieure à l'énergie de gap du matériau semi-conducteur ( $E_g$ ) [9].

Une cellule photovoltaïque standard en silicium est constituée d'un substrat de type P (porteurs de charge majoritaires sont les trous) et d'une zone en face avant fortement dopée type N, appelée émetteur (les porteurs majoritaires sont les électrons) (figure 1.5).

La création des paires électron-trou engendre une tension et/ou un courant électrique : il faut séparer ces charges au sein du matériau pour les collecter par un circuit extérieur. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque en silicium, l'homojonction ou l'hétérojonction PN est la structure utilisée pour la séparation des porteurs de charges. Un champ électrique est créé à la jonction de la zone N vers la zone P, entraînant la séparation des paires électron-trou : les électrons diffusent vers la zone N, tandis que les trous diffusent vers la zone P.

Le potentiel de diffusion qui a eu lieu à la jonction entraîne la création de la Zone de Charge d'Espace (ZCE) qui va séparer les porteurs de charges : les charges négatives (électrons) minoritaires dans la zone P arrivent au bord de la ZCE et sont entraînées par le champ  $E$  puis se retrouvent dans l'émetteur où elles sont majoritaires. Le phénomène inverse se produit pour les trous, majoritaires dans la base. Ces porteurs de charges sont ensuite collectés par les contacts métalliques de la face avant et arrière de la cellule [10].

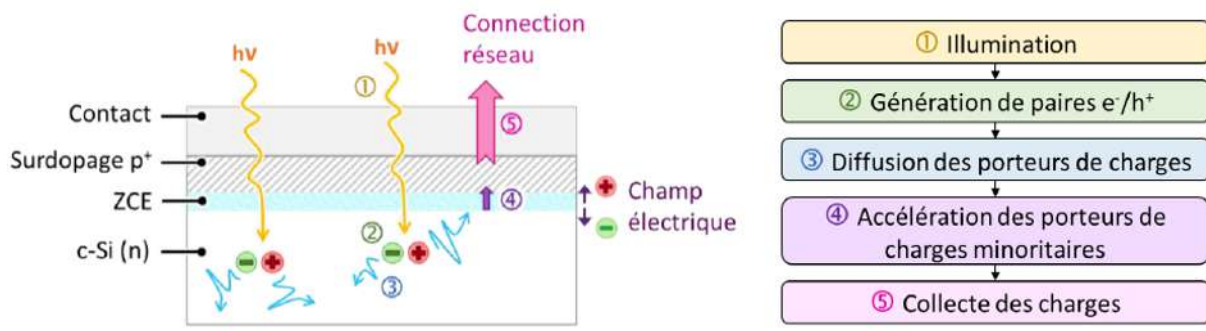


FIG. 1.5 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [10].

### 1.4.2 Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque

Sous un éclairage donné, une cellule photovoltaïque est caractérisée par une courbe courant-tension (I-V) représentant l'ensemble des caractéristiques électriques de cette dernière.

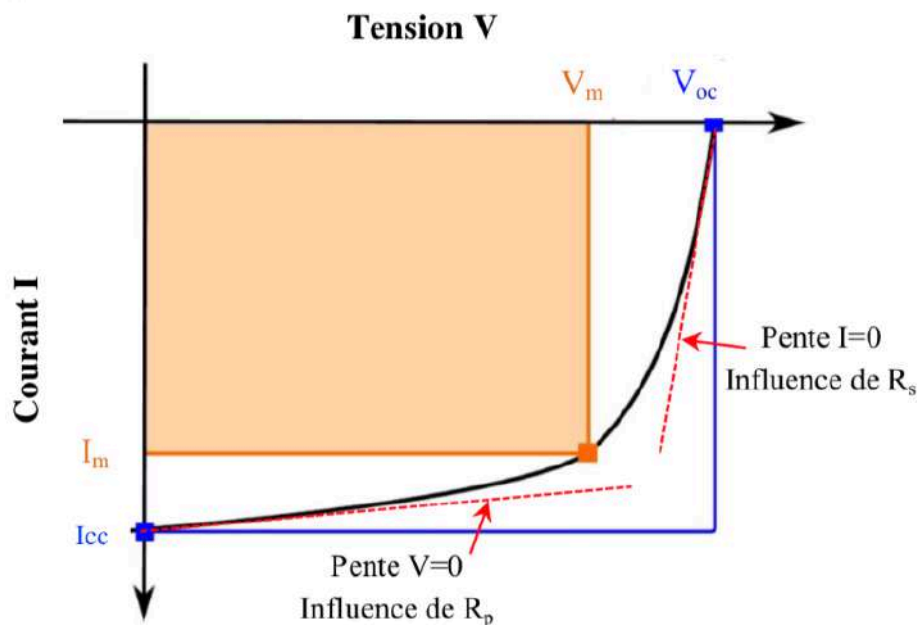


FIG. 1.6 : Allure d'une courbe I-V obtenue pour une cellule photovoltaïque sous éclaircissement, avec ses paramètres électriques [11].

### Tension de circuit ouvert $V_{OC}$

On l'obtient en branchant directement un voltmètre aux bornes de la cellule. c'est la tension pour laquelle le photo-courant ( $I_{ph}$ ) et le courant d'obscurité ( $I_0$ ) se compensent, c'est-à-dire que le courant débité par la cellule est nul. C'est la tension maximale que peut délivrer la cellule photovoltaïque [12].

$$V_{OC} = \ln \frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \quad (1.1)$$

### Courant de court-circuit $I_{CC}$ (pour $V = 0$ )

On obtient sa valeur en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule lorsque la tension aux bornes de la cellule est nulle. Le courant de court-circuit correspond à la valeur maximale de la densité de courant débitée par la cellule. Ce courant  $I_{cc}$  est approximativement égal au photo-courant [12].

$$I_{cc} \approx I_{ph} \quad (1.2)$$

### La puissance maximale de la cellule $P_m$

Une cellule photovoltaïque possède un point pour lequel sa puissance débitée est maximum. Ce point est tangent à une courbe d'iso-puissance. On la nomme Pmax. Ce point est appelé point de fonctionnement de la cellule

$$P_m = V_m \cdot I_m \quad (1.3)$$

### Le facteur de forme FF

La qualité électrique de la cellule est notamment déterminée par le facteur de forme (FF), donné par l'équation suivante [11]

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1.4)$$

Ce paramètre varie entre 0 et 1 et est exprimé en pourcentage. Il permet de qualifier la forme plus ou moins rectangulaire de la caractéristique I-V de la cellule solaire.

### Le rendement de conversion $\eta$

Le rendement de conversion (efficacité) est le paramètre de référence pour évaluer la qualité d'une cellule solaire : c'est le rapport entre la puissance électrique fournie par celle-ci et la puissance lumineuse incidente  $P_{inc}$ . Il s'exprime selon la relation :

$$\eta = \frac{I_m \cdot V_m}{P_{inc}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{inc}} \quad (1.5)$$

Dans l'industrie photovoltaïque, les rendements des dispositifs sont donnés à 25°C sous une illumination de 1 soleil (soit  $1kW.m^{-2}$ ) suivant le spectre de référence AM1.5G [11].

### 1.4.3 Procédé standard de fabrication de la cellule photovoltaïque

Après le tirage des lingots de silicium, ces derniers doivent subir des étapes d'usinage et de découpe pour être transformés en plaquettes utilisables. Tout d'abord, les extrémités des lingots sont enlevées car elles ne sont pas adaptées à une application photovoltaïque, puis les lingots sont découpés en briquettes.

Les briquettes obtenues sont ensuite découpées dans le sens de la largeur à l'aide d'une scie à fil diamant en des plaquettes. Le fil passe à travers un guide et parcourt toute la longueur des pavés, permettant ainsi de les découper en une seule fois [13].

### Traitement chimique des plaquettes

Les surfaces des plaquettes doivent être traitées de manière à éliminer l'oxyde natif du silicium, ainsi que les traits de scie, les graisses et les effluents de sciage qui peuvent causer la fracture des plaquettes lors de la fabrication des cellules. Les principales étapes du traitement des plaquettes sont [14] :

1. **Le dégraissage** : cette étape s'effectue avec de l'acide trichloréthylène ( $C_2HCl_3$ ) chauffé à 80°C, pendant 5 min afin de nettoyer la plaquette des impuretés résiduelles dues à l'emploi de matières abrasives et graisseuses. Cette opération est suivie par un rinçage à l'eau déionisée (EDI) et un séchage par azote sec.

2. **L'amincissement** : cette étape s'effectue par le chargement des plaquettes dans une nacelle en polymère, insérée dans une solution de NaOH suivi d'un rinçage à l'eau déionisée (EDI). Par la suite, la nacelle est introduite dans une solution de HCl pour neutraliser le pH des plaquettes, qui sont par la suite rincées avec de l'EDI et séchées à l'azote sec. Il est important de vérifier que les plaquettes ont bien été réduites à l'épaisseur escomptée (300 à 350  $\mu m$ ) [15].
3. **La décontamination RCA1 et RCA2 (Radio Corporation of America)** : afin d'éliminer les composés organiques et métalliques encore présents à la surface des plaquettes, une décontamination RCA standard clean SC1 est effectuée en premier lieu à l'hydroxyde d'ammonium ( $NH_4OH$ ) et peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). La décontamination RCA SC2 est ensuite faite à l'acide chlorhydrique (HCl) et peroxyde d'hydrogène.
4. **La désoxydation** : afin d'éliminer l'oxyde natif  $SiO_2$  on immerge les plaquettes dans un bain d'acide fluorhydrique HF dilué à 10%, suivi d'un rinçage à l'EDI et un séchage à l'azote sec.

### Texturisation de la surface

Afin de réduire la réflexion de la lumière, la surface des plaquettes doit être texturisée. Cela consiste en la création d'un relief micrométrique sur leur surface, généralement des micro-pyramides sur les plaquettes monocristallines et des micro-pores sur les plaquettes multicristallines (figure 1.7).

Pour les plaquettes monocristallines, elles sont généralement trempées dans une succession de bains à base d'alcool, de potasse et d'additifs [16]. Des micro-pyramides d'une taille de 5 à 10  $\mu m$ , qui forment un angle de  $54.74^\circ$  avec la surface, sont créées de façon aléatoire. Grâce à cette opération, la réflexion de la lumière incidente est réduite de plus de 35 % à moins de 15%. Le piégeage optique qui résulte de la texturisation peut leur permettre de parcourir 50 fois l'épaisseur réelle de cette dernière [17].

Quant aux plaquettes multicristallines de silicium, la gravure conventionnelle ne convient pas car l'orientation des cristaux à la surface est aléatoire. La technique utilisée est donc la texturisation dans des bains acides ( $HF-HNO_3-H_2O$  et  $HF-HNO_3$ ). Cela produit une surface denticulée avec des structures arrondies qui permettent d'obtenir une réflectivité d'environ 27% (réduite à 8% avec une couche antireflet).

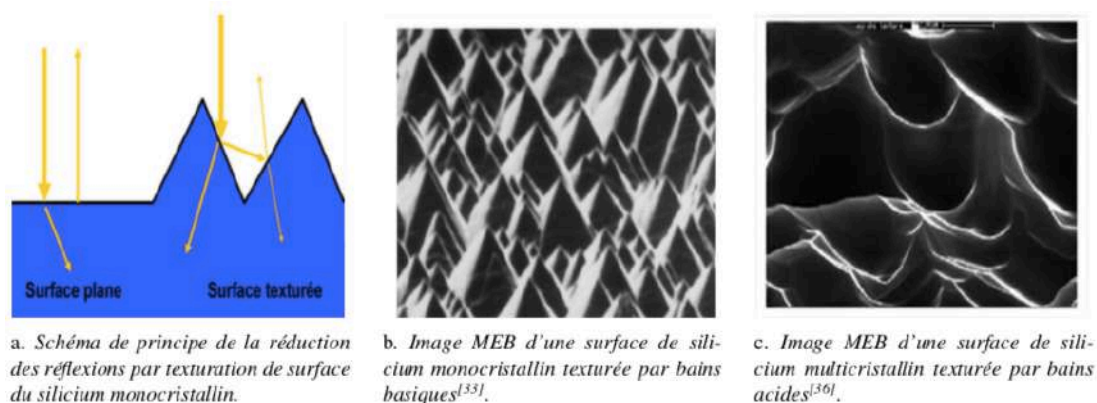
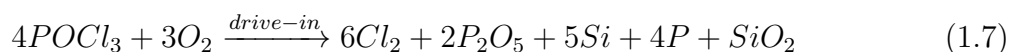


FIG. 1.7 : Schéma de principe et images MEB de différentes texturisations de surface [17].

## La jonction PN

La formation de la jonction PN est l'étape la plus importante dans le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques. L'émetteur et la jonction PN sont créés par la diffusion du phosphore dans les plaquettes qui contiennent déjà du bore (ajouté lors de sa fabrication). Le procédé le plus couramment utilisé est la diffusion dans un four en quartz. Les plaquettes sont d'abord chargées en lots dans une nacelle en quartz entourée de résistances chauffantes. Elles sont chauffées à une température d'environ 800 à 900°C pendant plusieurs minutes. En même temps, du phosphore est injecté sous forme gazeuse ( $POCl_3$ ) liquide porté par un mélange gazeux de  $N_2$  et  $O_2$  [17].

Cette opération s'effectue en deux étapes : le pré-dépôt et le drive-in. Ce dernier permet la diffusion de phosphore à l'intérieur des plaquettes jusqu'à une profondeur de 0.3  $\mu m$ . Les réactions chimiques lors de cette étapes sont :



La figure 1.8 présente un exemple de profil température-temps de la diffusion du phosphore à partir d'une source liquide.

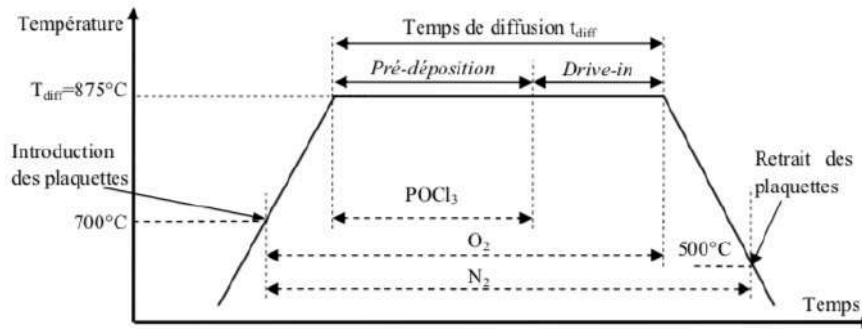


FIG. 1.8 : Exemple de profil température-temps utilisé dans la formation des émetteurs n+ par diffusion de phosphore à partir d'une source liquide  $POCl_3$  [12].

Un verre amorphe de phosphore  $P_2O_5$  se forme à la surface de la plaquette qui sera ensuite enlevée à l'aide de l'acide fluorhydrique (HF). Les bords des cellules sont ensuite isolés par le Etcher plasma afin d'éviter le court-circuit. La figure suivante présente un schéma de structure de la jonction PN.

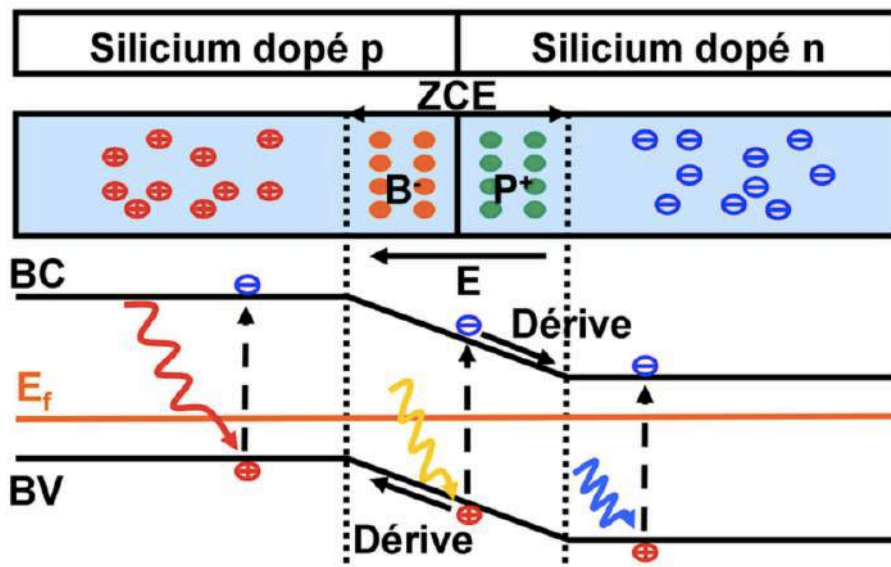


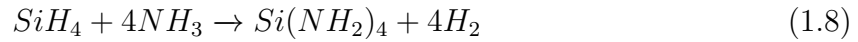
FIG. 1.9 : Schéma et structure de bandes d'une jonction PN [17].

### La couche antireflets CAR

Afin de réduire davantage la réflexion de la lumière, une couche antireflets est déposée sur la face avant de la plaquette. Cette couche réduit les réflexions en exploitant les effets d'interférences. En ajustant l'épaisseur de la couche antireflets  $d_{car}$ , et son indice de réfraction  $n_{car}$ , il est possible de créer une onde réfléchie à l'interface couche antireflets/silicium, qui annule celle réfléchie à l'interface air/couche antireflets.

Pour déposer cette couche, on utilise généralement du nitrure de silicium hydrogéné (a-SiNx:H) dû à ses bonnes propriétés optiques ( $n_{SiNx} \approx 2.2$  à  $\lambda$  633 nm), qui contient jusqu'à 40 at.% d'hydrogène. Il sera déposé par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical

Vapor Deposition) à une température d'environ 400°C. Le dépôt se fait à partir de deux gaz, le silane ( $SiH_4$ ), source de silicium, et l'ammoniac ( $NH_3$ ), source d'azote. La réaction entre ces gaz produit l'hydrogène  $H_2$  et forme le tétra-ammino-silane  $Si(NH_2)_4$ , qui se dépose sur la surface des plaquettes, selon la réaction suivante [17] :



Cette couche confère une couleur bleutée aux cellules solaires. Après texturisation et dépôt de la couche de nitrure, la réflexion de la lumière peut être réduite à moins de 5%. Cette couche permet aussi la passivation des défauts dans le volume de la cellule, notamment dans le cas d'une utilisation sur du silicium multicristallin, en passivant les joints de grains par l'hydrogène contenu dans la couche antireflets [18].

### Métallisation par sérigraphie

La sérigraphie est une technique consistant à déposer une pâte métallique à travers un masque afin de créer un motif de grille spécifique. Pour la fabrication de cellules photovoltaïques industrielles, la grille métallique de la face avant est à base d'Argent, tandis que la face arrière est recouverte intégralement d'une pâte à base d'Aluminium [2].

Les contacts sont la structure de collecte qui récupère et transfère les porteurs de charges photo-générés vers le circuit externe. Les bons contacts doivent avoir une faible résistance ohmique et une faible résistance série. Les mauvais contacts, qui ont une forte résistance série, ont un impact négatif sur le facteur de forme de la cellule et sur le courant récupéré. Le contact en face avant des cellules photovoltaïques est réalisé en déposant une grille en forme de "H". Les dimensions de cette grille sont optimisées pour minimiser les pertes dues à l'ombrage et les pertes résistives.

Pour une cellule de 6", cette grille est composée de 60 à 100 contacts (appelés "fingers") qui permettent de récupérer le courant photo-généré, et de 2 à 3 barres collectrices (appelées "busbars") qui rassemblent l'apport individuel de ces contacts. Les barres collectrices permettent également l'interconnexion des cellules lors de leur assemblage en module. Environ 100 à 200 mg de pâte d'argent sont imprimés à une vitesse d'impression de 0.1 à 0.3 m/s. Ensuite, une seconde impression permet de déposer une couche épaisse d'aluminium (environ 20  $\mu m$ ) sur la quasi-totalité de la face arrière de la cellule. Entre chaque impression, une étape de séchage à environ 200°C est nécessaire pour évaporer les solvants contenus dans les pâtes. Cette étape limite l'effondrement des contacts et évite une éventuelle contamination de la cellule lors des manipulations ultérieures [1].

La figure 1.10 schématise les deux procédés utilisés pour la fabrication des contacts métalliques par sérigraphie.

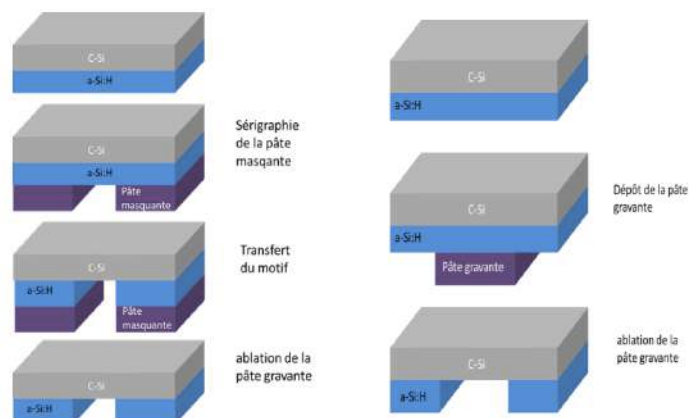


FIG. 1.10 : Représentation schématique du procédé de structuration par sérigraphie avec une pâte masquante (gauche) avec une pâte gravante (droite) [1].

### Recuit RTP (Rapid Thermal Processing)

Après l'étape de métallisation, la formation des contacts électriques a lieu sur la face avant (Ag/Si (n+)) et la face arrière (Al-BSF (p+)) des cellules photovoltaïques. Pour ce faire, des recuits très courts d'environ 3s à haute température en utilisant un four RTP sont effectués.

Le recuit RTP permet la formation de contacts de type ohmique entre le métal Ag et l'émetteur n+ d'une part, et entre l'Al et le silicium d'autre part. La résistance électrique de ces contacts dépend fortement des caractéristiques de l'émetteur (profondeur et concentration du dopant en surface) et de la température du pic. Le recuit RTP permet aussi la formation de champs de la face arrière (BSF : Back Surface Field) pour la répulsion des électrons d'une part et la passivation des joints des grains par l'hydrogène existant dans la couche antireflets d'autre part [12]. Le recuit RTP est réalisé en disposant la cellule solaire sur un porte-substrat en quartz, puis en l'introduisant dans le four. Le profil de recuit est suivi en temps réel sur un écran.

## 1.5 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de rappeler les principes fondamentaux des cellules photovoltaïques en silicium cristallin qui feront l'objet de notre étude. Nous avons expliqué le principe de fonctionnement des cellules, le procédé standard de leur fabrication et les différentes techniques de métallisation.



## Chapitre 2

# Dépôt chimique pour la réalisation des contacts métalliques

Actuellement, la sérigraphie est la méthode la plus utilisée en industrie pour réaliser les contacts métalliques des cellules photovoltaïques, en raison de la rapidité du procédé. Néanmoins, il s'avère que cette méthode présente plusieurs inconvénients : technique coûteuse et compliquée nécessitant un équipement lourd, fort dopage de l'émetteur, alignement indispensable des contacts, utilisation d'un métal massif ainsi que la nécessité de procéder à un recuit à haute température.

Une des méthodes alternatives proposées est la réalisation des contacts métalliques par voie chimique.

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes chimiques pour la réalisation des contacts métalliques des cellules photovoltaïques qui peuvent remplacer la sérigraphie, en mettant en évidence la phase NiSi qui fait l'objet de notre étude.

## 2.1 Présentation des méthodes de dépôt chimique

Le placage consiste en un dépôt chimique de métaux sur une surface conductrice ou semi-conductrice. La surface est immergée dans un bain d'électrolyte contenant les cations métalliques qui sont réduits et déposés sur la surface. Selon la source d'électrons, on peut distinguer trois réactions de dépôt chimique illustrées sur la figure suivante :

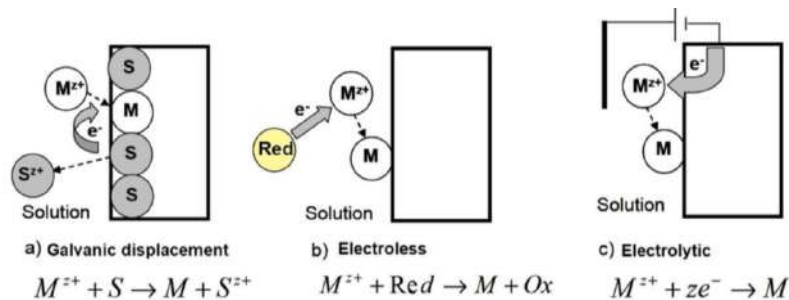


FIG. 2.1 : Méthodes de dépôt chimique : a) Déplacement galvanique, b) Electroless (autocatalytique), c) Électrolytique [19].

### 1. Dépôt par déplacement galvanique

Les électrons sont fournis par le substrat et le dépôt est effectué dans des conditions de potentiel de circuit ouvert (OCP). Le déplacement galvanique est thermodynamiquement possible lorsque le potentiel redox standard du métal à déposer est supérieur à celui du matériau de base ( $E_{(M^{z+}/M)} > E_{(S^{z+}/S)}$ ). Le matériau de base est dissous pendant que les ions métalliques sont réduits en surface. Le processus est auto-limité et s'arrête dès que le matériau de base est complètement récupéré. Le film déposé suit précisément la rugosité de la surface et son épaisseur est typiquement de l'ordre de la centaine de nanomètres (figure 2.1.a) [19].

### 2. Dépôt par electroless (autocatalytique)

La source d'électrons est un agent réducteur dans la solution et le dépôt est effectué dans des conditions de potentiel de circuit ouvert (OCP). L'agent réducteur s'oxyde

spontanément lorsque son potentiel est inférieur au potentiel redox standard des cations métalliques, fournissant des électrons pour la réduction de ces derniers.

Pour éviter la dissolution du substrat, le potentiel redox du matériau de base doit être de préférence supérieur à celui des ions métalliques tels que  $E_{(S^{2+}/S)} > E_{(M^{2+}/M)} > E_{(ox/red)}$ . Tant qu'il y a de l'agent réducteur et des cations métalliques dans la solution, le film déposé continue de croître et l'épaisseur finale dépend principalement du temps de dépôt (figure 2.1.b) [19].

### 3. Dépôt électrolytique (électrochimique)

Les électrons sont fournis par une source externe de courant ou de tension, qui est appliquée entre deux électrodes, l'une d'elles étant le matériau de base. Les propriétés du film déposé, ainsi que la vitesse de dépôt, dépendent de la formulation du bain électrolytique et du courant ou de la tension appliqués. Contrairement au dépôt autocatalytique, la distribution du courant n'est pas uniforme le long de la surface, mais des taux de dépôt plus élevés sont réalisables (figure 2.1.c) [19].

## 2.2 Principe de la double couche

Au cours des dernières années, le cuivre est de plus en plus utilisé pour remplacer l'argent lors de la réalisation des contacts métalliques pour les cellules photovoltaïques, et ce en raison de son coût inférieur et sa bonne conductivité électrique. Cependant, l'utilisation du cuivre pose problème, de par son coefficient de diffusion thermique important, ce qui signifie qu'il peut se diffuser dans le silicium même à température ambiante. Cette diffusion provoque la formation de niveaux pièges dont le niveau d'énergie est situé au centre du gap. Pour remédier à ce problème, une couche d'accrochage est déposée entre le cuivre et le silicium pour jouer le rôle de couche barrière. Des investigations sont actuellement en cours, notamment pour étudier les effets du vieillissement et de la température sur les performances des modules, notamment au Fraunhofer et à l'IMEC [3]. La figure suivante présente une comparaison entre la structure de cellules à contacts métalliques en Argent déposé par sérigraphie et ceux en cuivre déposé chimiquement.

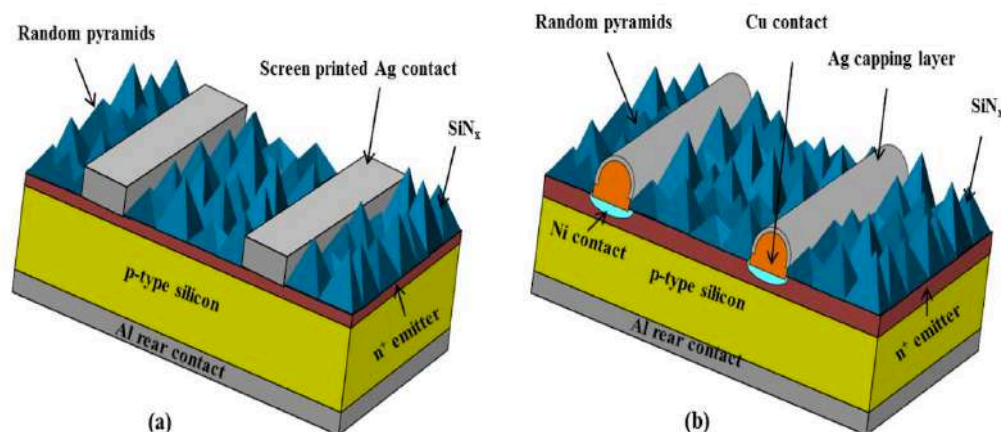


FIG. 2.2 : Structures de cellules photovoltaïques composées d'un schéma de métallisation basé sur (a) une pâte Ag déposée par sérigraphie ; (b) un placage de Ni/Cu/Ag [20].

Pour remplacer la sérigraphie, il est nécessaire de s'orienter vers des techniques compatibles avec l'industrie, c'est-à-dire sans photolithographie, ni hautes températures ou basses pressions. Ce qui nous conduit au principe de la double couche qui représente l'empilement d'une couche d'accroche et d'une couche conductrice (figure 2.3) [2].

La formation de la double couche se fait en deux étapes :

### Le dépôt d'une couche d'accrochage (seed layer)

Elle permet d'optimiser la résistivité des contacts ainsi que leur adhérence. Dans le cas de l'utilisation du cuivre comme couche conductrice, la couche de Ni agit comme une barrière pour empêcher la diffusion nuisible du Cu dans le Si. Elle doit aussi répondre à un certain nombre d'exigences telle que la stabilité en atmosphère oxydante et conductrice. Sa conductivité doit être suffisante pour permettre le dépôt de la couche conductrice par voie électrochimique. [3].

### Le dépôt d'une couche conductrice (conductive layer)

Elle permet d'épaissir le premier dépôt pour optimiser la résistivité de ligne et le ratio hauteur/largeur du contact. Pour obtenir les meilleurs résultats, il est recommandé d'utiliser un métal de faible résistivité électrique, tels que l'argent ou le cuivre. ( $\rho_{Ag}=1.6 \mu\Omega.cm$  et  $\rho_{Cu}=1.7 \mu\Omega.cm$ ) [3].

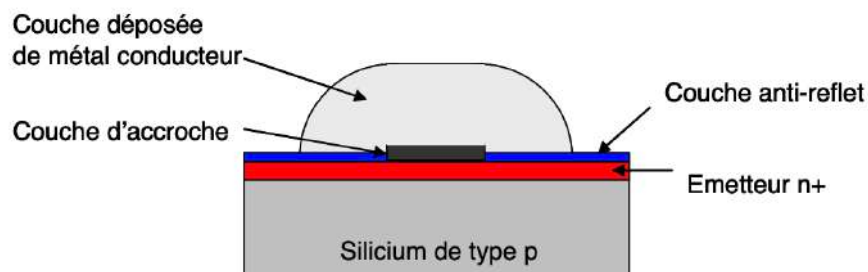


FIG. 2.3 : Schéma d'un contact constitué de l'empilement d'une fine couche d'accroche et d'une couche conductrice [2].

## 2.3 La phase NiSi

La formation des siliciures de Nickel (NiSi) est un phénomène qui résulte d'une réaction à l'état solide lorsqu'une couche mince de nickel est déposée sur un substrat de silicium. Pour permettre la diffusion du nickel sur le silicium dont résulte la formation d'une phase  $Ni_xSi_y$ , nous devons effectuer un traitement thermique de recuit [21]. Nous allons nous intéresser dans les paragraphes suivants au système Ni-Si avec le dépôt d'une couche mince de nickel.

### 2.3.1 Le système Ni/Si

La figure 2.4 présente un diagramme de phase du système Ni-Si. Il existe onze phases Ni-Si, dont six stables à température ambiante ( $Ni_3Si$ ,  $Ni_{31}Si_{12}$ ,  $Ni_2Si$ ,  $Ni_3Si_2$ , NiSi et  $NiSi_2$ ). Le nombre de phases stables thermodynamiquement augmente la complexité de la séquence de formation des phases : pour une gamme de températures réduite (de l'ordre d'une dizaine de degrés Celsius), plusieurs phases riches en nickel peuvent se former et croître en compétition [22].

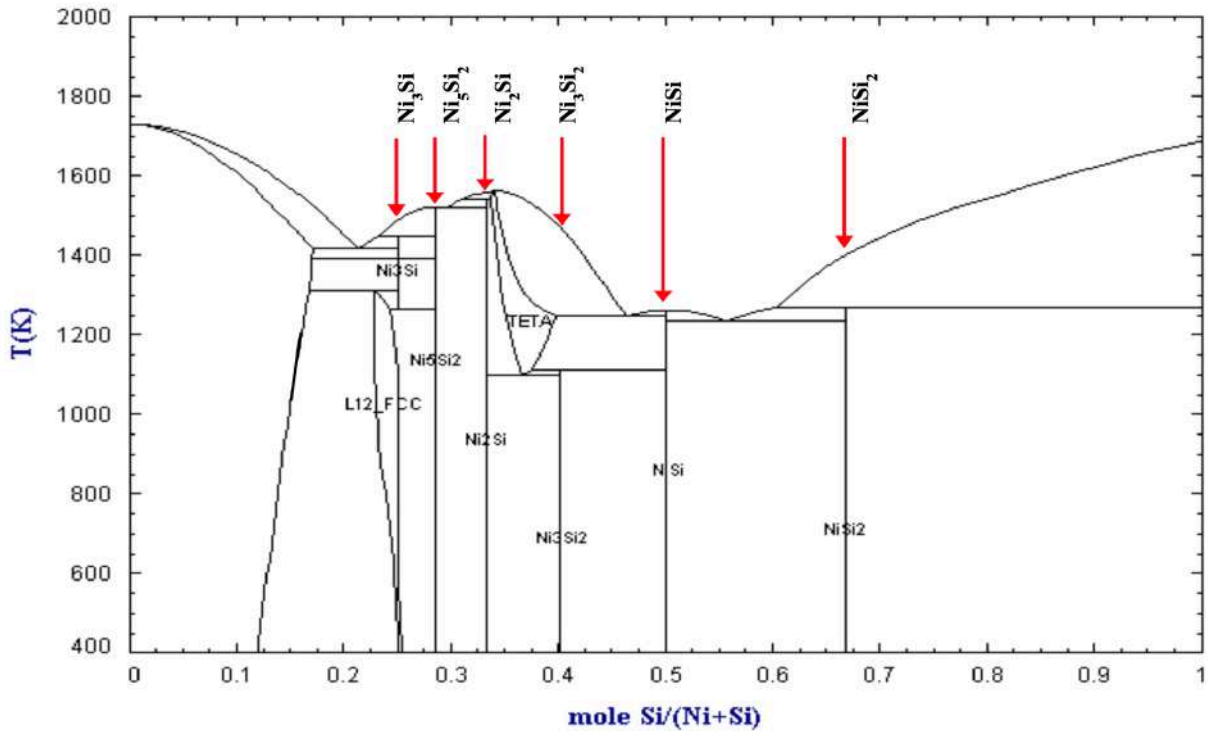


FIG. 2.4 : Diagramme des phases à l'équilibre thermodynamique du système Ni-Si [22].

### 2.3.2 Mécanismes de formation des siliciures de nickel

Habituellement, les siliciures de nickel sont formées à partir d'un dépôt de nickel réalisé sur un substrat de silicium préalablement nettoyé et désoxydé. Ensuite, le siliciure est formé grâce à un recuit sous gaz inerte ou sous vide. Dans la plupart des études, des films relativement épais de siliciure sont formés à partir d'une épaisseur initiale de nickel déposé de 50 à 100 nm [22].

Selon les paramètres de recuit, tels que la température et le temps, la stœchiométrie et l'épaisseur du siliciure de nickel sont différentes. Le processus de formation est séquentiel. L'atmosphère de recuit joue également un rôle important dans la formation des phases du système Ni/Si. Sous vide, la première phase qui apparaît lors du recuit est la phase  $Ni_2Si$  tant qu'il reste du nickel puis la phase NiSi se forme, alors que pour un recuit sous azote, la diffusion du Ni ayant été modifiée, les trois phases peuvent coexister : Ni,  $Ni_2Si$  et NiSi [22]. La figure 2.5 schématise la séquence de croissance des phases de siliciures de nickel.

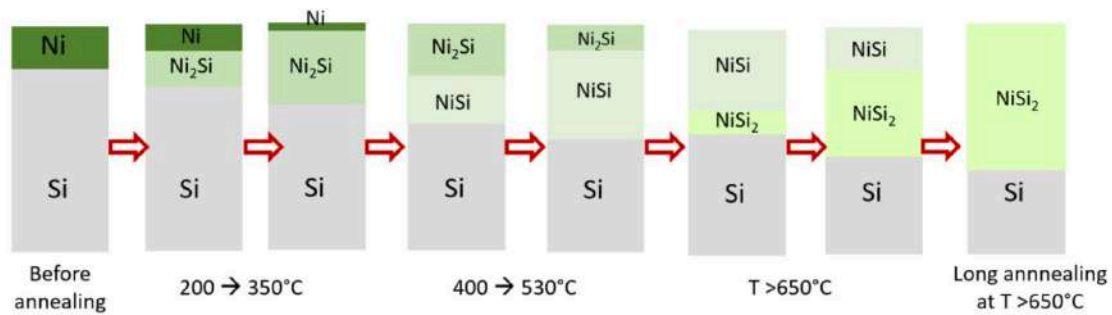


FIG. 2.5 : Représentation schématique de la croissance des phases de siliciures de nickel [19].

La formation de la phase NiSi se déroule en trois étapes principales [22] :

- Germination,
- Croissance latérale des germes jusqu'à l'obtention d'une couche uniforme,
- Croissance normale de la phase par diffusion réactive.

Pour mieux comprendre ces étapes, il est essentiel de comprendre les mécanismes fondamentaux impliqués dans la formation de la phase NiSi.

### Rappel sur la germination

La germination est la première étape d'une transformation de phase où des modifications constantes de composition et d'arrangement atomique se produisent dans un système métastable en équilibre. Ces modifications se produisent dans des régions de petite taille et de courte durée, appelées embryons, qui disparaissent et sont remplacées par d'autres embryons à d'autres endroits. Les embryons qui atteignent une taille suffisante, une structure et une concentration adéquates deviennent les germes de la nouvelle phase, tandis que les autres disparaissent [23]. Il existe deux types de germination : la germination homogène et la germination hétérogène.

La germination homogène se produit de manière aléatoire dans le système subissant la transformation, à condition que le système soit chimiquement homogène et exempt de défauts. En réalité, les solides contiennent des imperfections telles que des précipités d'impuretés insolubles, des défauts linéaires et de surface, qui servent de sites préférentiels de germination, ce qui est appelé germination hétérogène [22].

La germination dans les solides est quasiment toujours hétérogène. Les sites préférentiels de germination sont des défauts hors équilibre comme les joints de grains, les dislocations, les surfaces de particules étrangères et tout ce qui permet d'augmenter l'énergie libre du matériau [22].

### 2.3.3 Avantages de la phase NiSi

Le monosiliciure de nickel (NiSi) présente plusieurs avantages par rapport aux autres types de siliciures. C'est pour cela que c'est la phase souhaitée pour améliorer le contact électrique. Parmi ces avantages, on cite [21] :

- Une faible résistivité et une faible barrière Schottky (figure 2.6),
- Formation à basse température de recuit,
- Consommation en silicium réduite.

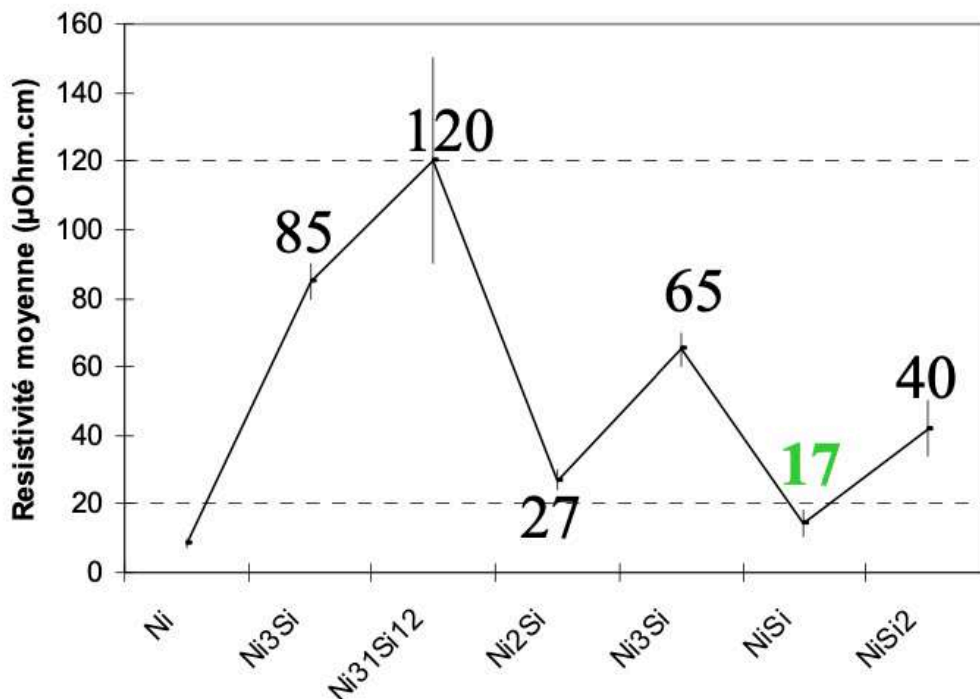


FIG. 2.6 : Résistivité moyenne des différentes phases de siliciures de nickel [22].

### 2.3.4 Structure cristallographique des siliciures de Nickel

Le tableau 1.1 représente les structures cristallographiques des différentes phases du système Ni/Si.

Ces données font référence à des études sur des films épais ou poudre de siliciure de nickel. Pour les films minces, il y a des variations importantes des paramètres cristallins en raison de la présence de défauts, d'impuretés et de contraintes locales significatives. Les paramètres cristallins suivants pour la phase NiSi ont été déterminés à partir d'un monocristal exempt de contraintes locales  $a = 5,1752\text{Å}$ ;  $b = 3,321\text{Å}$ ;  $c = 5,6094\text{Å}$ . En outre, la densité massique du siliciure déposé en film mince peut être inférieure en raison de la microstructure du film de nickel déposé et de la qualité de la surface avant dépôt [22].



TAB. 2.1 : Structures cristallographiques des phases du système Ni/Si. [22].

Phase	Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Densité ( $g/cm^3$ )	épaisseur siliciure/épaisseur Ni déposé
Ni	Cubique	Fm3m	3.5238	8.91	non
$Ni_3Si$	Cubique	Pm3m	3.5056	7.87	1.31
$Ni_{31}Si_{12}$	Hex.	p321	6.671/12.288	7.56	1.4
$Ni_2Si$	Ortho.	Pnma	7.39/9.9/7.03	7.51	1.47
$Ni_3Si_2$	Ortho.	Cmc21	12.29/10.805/6.924	6.71	1.75
NiSi	Ortho.	Pnma	5.233/3.258/5.659	5.97	2.2
$NiSi_2$	Cubique.	Fm3m	5.416	4.8	3.61
Si	Cubique	Fd-3m	5.4309	2.33	aucune

La figure 2.7 schématise la structure cristallographique des phases du système Ni/Si.

Le composé NiSi, qui fera l'objet de notre étude, présente une structure orthorhombique primitive du groupe Pnma. Dans la maille élémentaire, on trouve quatre motifs constitués d'un atome de Si et un atome de Ni. Les positions des atomes du motif sont les suivantes : Si (0.170a ; 0.25b ; 0.580c) et Ni (0.006a ; 0.25b ; 0.184c) [21].

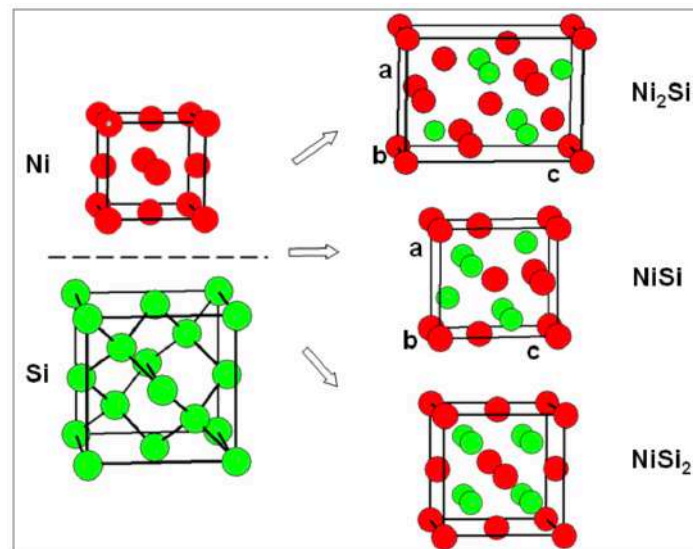


FIG. 2.7 : Structure cristallographique des phases du système Ni/Si [21].

## 2.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre nous a permis de présenter les différentes méthodes de dépôt chimique qui peuvent remplacer la sérigraphie pour la réalisation des contacts métalliques dans les cellules photovoltaïques en raison de leur simplicité, leur rapidité et leur coût réduit. De plus, nous avons expliqué le processus de formation des siliciures de nickel, précisément le monosiliciure de nickel (NiSi) pour améliorer le contact électrique.



## **PARTIE II**

### **Partie expérimentale**

# Chapitre 3

## Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous aborderons en détails les techniques expérimentales qui ont été employées pour mener à bien notre étude. Nous débuterons par la description du substrat en Silicium utilisé, puis nous détaillerons les méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et la déposition des couches de Nickel. Enfin, nous exposerons les différentes techniques de caractérisation structurale, électrique et physico-chimique qui ont été employées pour analyser les couches de nickel élaborées.

### 3.1 Réalisation des dépôts de Nickel

#### 3.1.1 Substrats utilisés

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé des plaquettes de silicium monocristallin de type P avec orientation cristallographique (100), à surface polybasique, non texturées et diffusée avec un émetteur d'environ  $45\Omega/2$ . Ces plaquettes ont d'abord été rincées à l'acide fluorhydrique (HF) dilué à 10%, suivi par une immersion dans l'eau désionisée (EDI) et séchage avec de l'azote sec. Cette étape a pour objectif d'éliminer la couche de verre (PSG) formée sur la surface des plaquettes lors de la diffusion de Phosphore (P) pour former la jonction PN (Figure 3.1).

La durée de rinçage dans le HF est déterminée par le caractère hydrophobe des plaquettes (on rince jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de petites gouttelettes d'eau collées sur la surface des plaquettes). Dans notre cas, nous avons réalisé un rinçage pendant une durée d'environ 1 min.

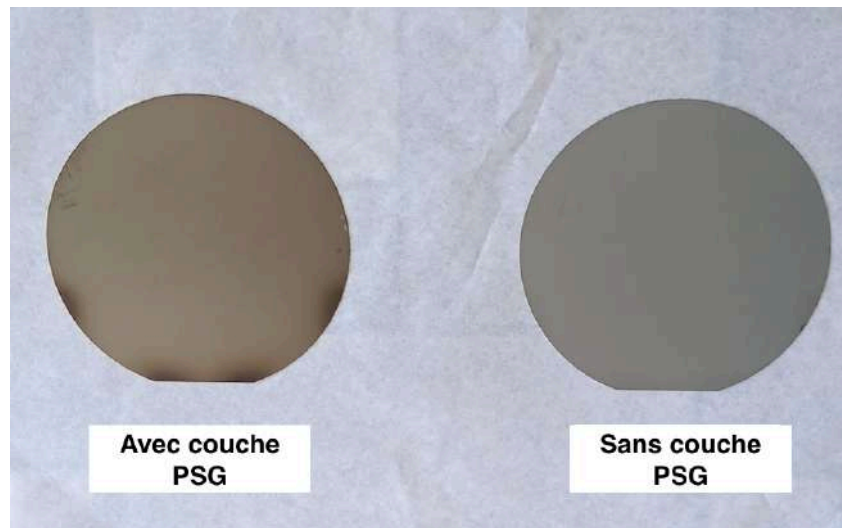


FIG. 3.1 : Plaquettes de silicium avant et après rinçage à l'acide fluorhydrique (HF).

Les plaquettes ont été ensuite découpées en des échantillons de section carrée d'environ  $(2 \times 2)cm^2$  à l'aide d'un stylo diamant et une règle métallique.

Avant de réaliser l'électrodéposition de Nickel, les échantillons ont été désoxydés par un rinçage au HF 10% pendant 10 s suivi par une immersion dans l'eau désionisée (EDI) et séchage avec l'azote sec afin d'éliminer l'oxyde natif de silicium ( $SiO_2$ ) qui peut empêcher la réalisation du dépôt.

### 3.1.2 Electrodeposition du nickel sur le silicium

Dans le cadre de notre travail, la déposition des couches de nickel (Ni) sur les substrats de silicium (Si) a été effectuée par voie électrochimique. Cette méthode implique l'utilisation d'une cellule électrochimique connectée à un générateur de courant. Le schéma du système utilisé pour élaborer les couches de nickel est illustré dans la Figure 3.2.

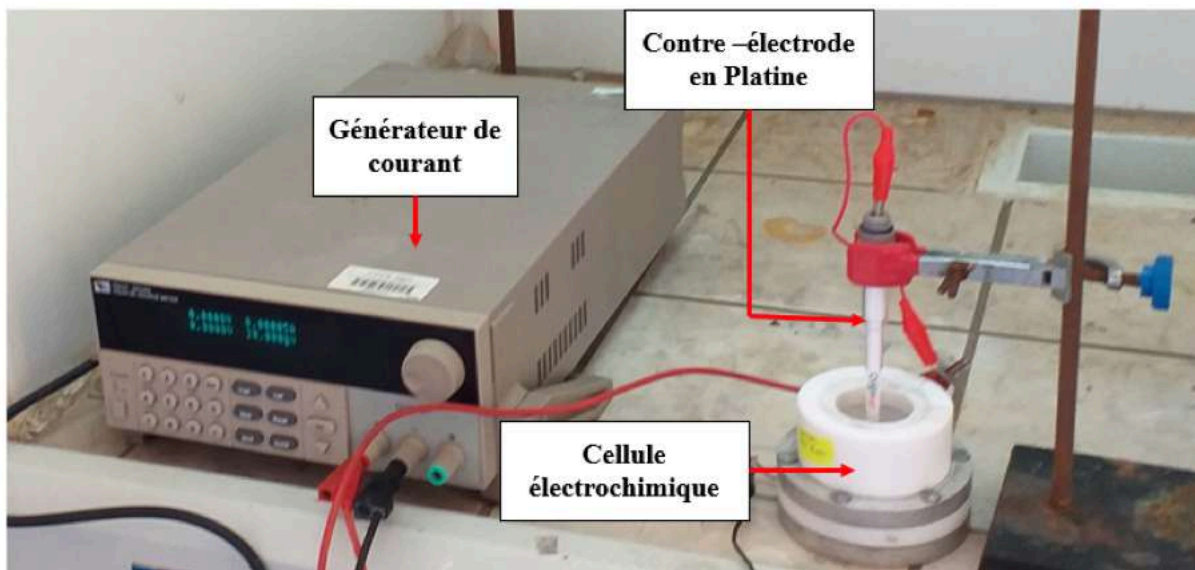


FIG. 3.2 : Dispositif expérimental pour l'électrodeposition du Nickel sur le silicium monocristallin.

Le générateur de courant permet d'imposer un courant électrique entre la contre-électrode et le substrat (électrode de travail). La cellule électrochimique utilisée est de forme cylindrique, fabriquée en téflon et ne comportant qu'un seul compartiment. Cette cellule est connectée aux bornes négatives du générateur. Le substrat en silicium est positionné horizontalement au fond de la cellule, en contact avec une plaque de cuivre servant de contact arrière. Un réservoir en téflon, doté d'un orifice circulaire de 0.8 cm de diamètre, est placé sur le substrat pour permettre le contact entre la surface du substrat et la solution de déposition. Un joint en caoutchouc garantit l'étanchéité du réservoir et délimite la surface active du substrat (seulement la face avant). Un bon contact électrique arrière et une étanchéité appropriée sont assurés par une pression exercée par un écrou situé en haut du réservoir. La face avant de l'échantillon est directement exposée à la solution de déposition, où se trouve une contre-électrode en platine qui fera office d'anode et qui est connectée à la borne positive du générateur de courant.

La figure 3.3 présente la cellule électrochimique utilisée pour le dépôt des couches de nickel.

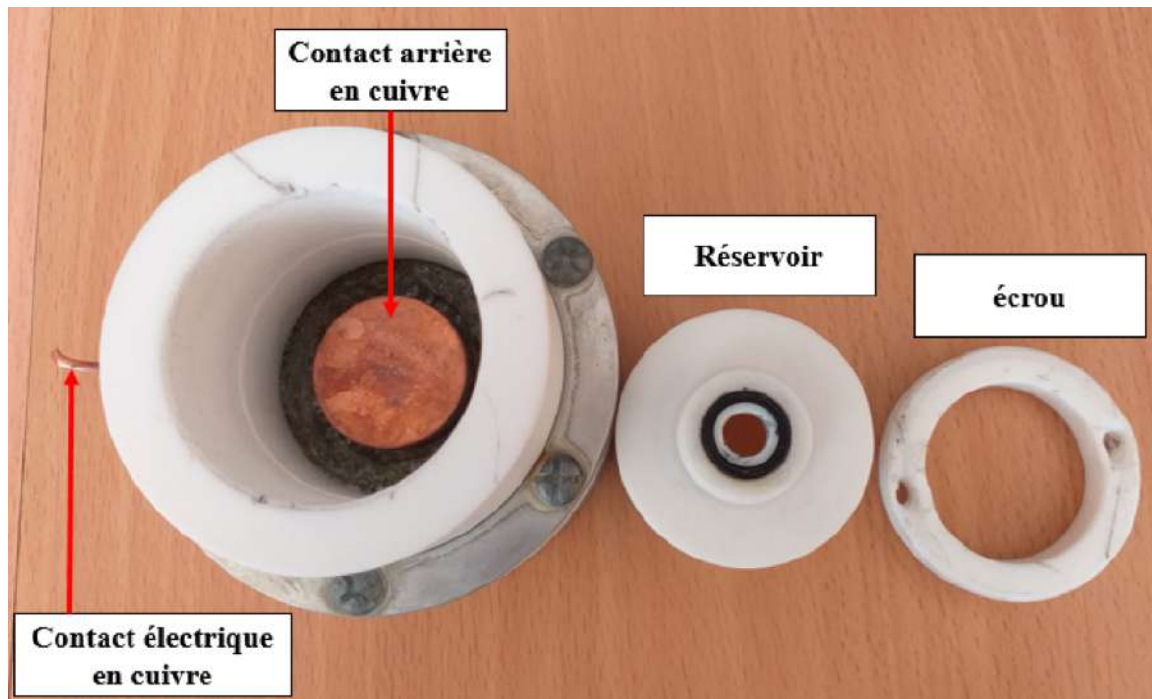


FIG. 3.3 : Cellule électrochimique utilisée pour le dépôt des couches de nickel.

Le potentiel négatif lié à la cellule électrochimique aide à l'attraction des ions de  $Ni^{2+}$  sur la face avant du substrat de silicium. Les électrons générés dans l'échantillon se recombinaient avec les ions  $Ni^{2+}$ , puis le Nickel est déposé sur la surface de l'échantillon. Le rôle de la contre-électrode en platine est d'assurer le passage, le contrôle et la mesure du courant électrique dans la cellule. Elle est positionnée verticalement par rapport au substrat à l'aide d'une pince métallique afin d'assurer une bonne répartition des lignes de courant et une homogénéité de dépôt.

Afin d'étudier l'influence de la composition de la solution de déposition sur les propriétés électriques et structurales des dépôts de Nickel, deux solutions ont été utilisées, une solution commerciale fabriquée localement appelée (Ni-Dz) et une autre préparée au sein du laboratoire du CRTSE appelée (Ni-lab). La composition de la solution Ni-lab est donnée dans le tableau 3.1.

TAB. 3.1 : Composition du bain de nickel sulfaté (Ni-Lab).

Constituants	Teneur (g/l)
$NiSO_4 + 6H_2O$	13.1425
$(NH_4)_2SO_4$	39.642
$Na_2SO_4 + 10H_2O$	14.204
$H_3BO_3$	6.183

Dans la solution Ni-Lab, le composé  $NiSO_4$  est la source des ions de Nickel ( $Ni^{2+}$ ) nécessaire pour la déposition de Ni,  $Na_2SO_4$  est considéré l'agent complexant des cations ( $SO_4^{2-}$ ) et  $H_3BO_3$  comme agent tampon afin de maintenir la valeur de pH constante.

Les réactions qui interviennent lors de la déposition du Nickel sur le substrat de Sili-

cium sont les suivantes :



Dans le cadre de notre étude, afin d'optimiser le courant de déposition qui est le paramètre le plus important dans les dépôts électrochimiques, une variation des conditions de courant ( $I$ ) entre 2 mA et 8 mA avec un intervalle de 2mA a été effectuée sous une tension ( $V$ ) constante de  $V = 20$  v pendant une durée de 60s. Avant qu'elles ne soient versées dans la cellule électrochimique pour la déposition, les solutions de Nickel ont été préchauffées à une température d'environ  $60^\circ\text{C}$  à l'aide d'une plaque chauffante électrique connectée à une sonde afin de contrôler la température de la solution (Figure 3.4).

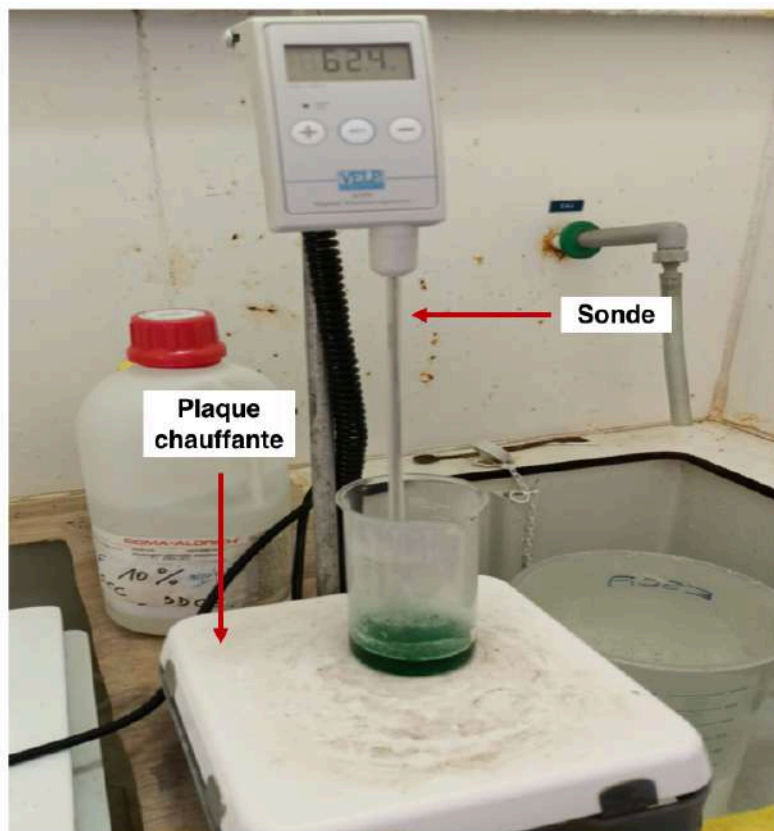


FIG. 3.4 : Plaque chauffante utilisée pour le préchauffage des solutions de déposition.

### 3.1.3 Traitement de recuit

Pour la formation de la phase NiSi, les dépôts de Ni réalisés ont subi un recuit dans un four à moufle à des températures allant de  $350^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$  avec un intervalle de  $50^\circ\text{C}$ . Afin d'étudier l'influence de l'atmosphère de four, les recuits ont été effectués sous atmosphère d'azote et sous vide. Le recuit thermique sous vide a été réalisé au sein du laboratoire du département du Génie des matériaux de l'École Nationale Polytechnique (ENP). Le four utilisé est un four Nabertherm P330 (Figure 3.5). D'autre part, le recuit sous atmosphère



d'azote a été effectuée dans un four de marque Vecstar furnaces au sein du CRTSE (Figure 3.6).



FIG. 3.5 : Four NABERTHERM utilisé pour le recuit sous vide.



FIG. 3.6 : Four Vecstar furnaces utilisé pour le recuit sous atmosphère d'azote.

## 3.2 Techniques de caractérisation

### 3.2.1 Microscopie optique

La microscopie optique est une technique basée sur l'observation de la microstructure des matériaux, nous permettant de faire une description de la microstructure des échantillons. Dans ce travail, elle a notamment été utilisée afin de caractériser l'état surfacique des dépôts réalisés (couleur, porosités, oxydes, etc.).

Le microscope optique est doté d'un logiciel qui permet le transfert et le traitement des images acquises. Les observations sont faites à l'aide des objectifs et d'oculaires qui permettent d'agrandir l'image d'une structure donnée à des agrandissements pouvant aller de 50 à 1000 fois, ce qui caractérise le grossissement et le pouvoir de résolution de ce microscope par rapport à d'autres. [24]

Les micrographies ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique à lumière réfléchiée et transmise de marque Axio Scope A1 au sein du CRTSE (figure 3.7). Dans notre cas, nous avons travaillé en mode à lumière réfléchiée.

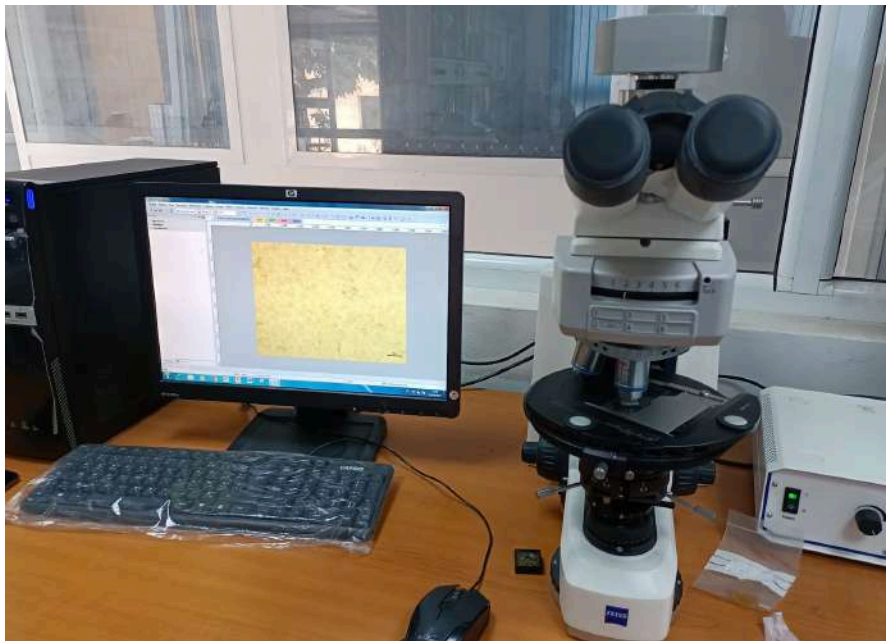


FIG. 3.7 : Microscope optique de la marque ZEISS (CRTSE).

### 3.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscopie électronique à balayage est l'une des méthodes les plus utilisées pour caractériser des structures plus fines. Elle produit des images en balayant l'échantillon avec un faisceau d'électrons focalisé. Ce dernier pénètre à une profondeur de quelques microns, selon la tension d'accélération et la densité de l'échantillon [19].



La figure 3.8 présente un schéma explicatif des différents composants du MEB :

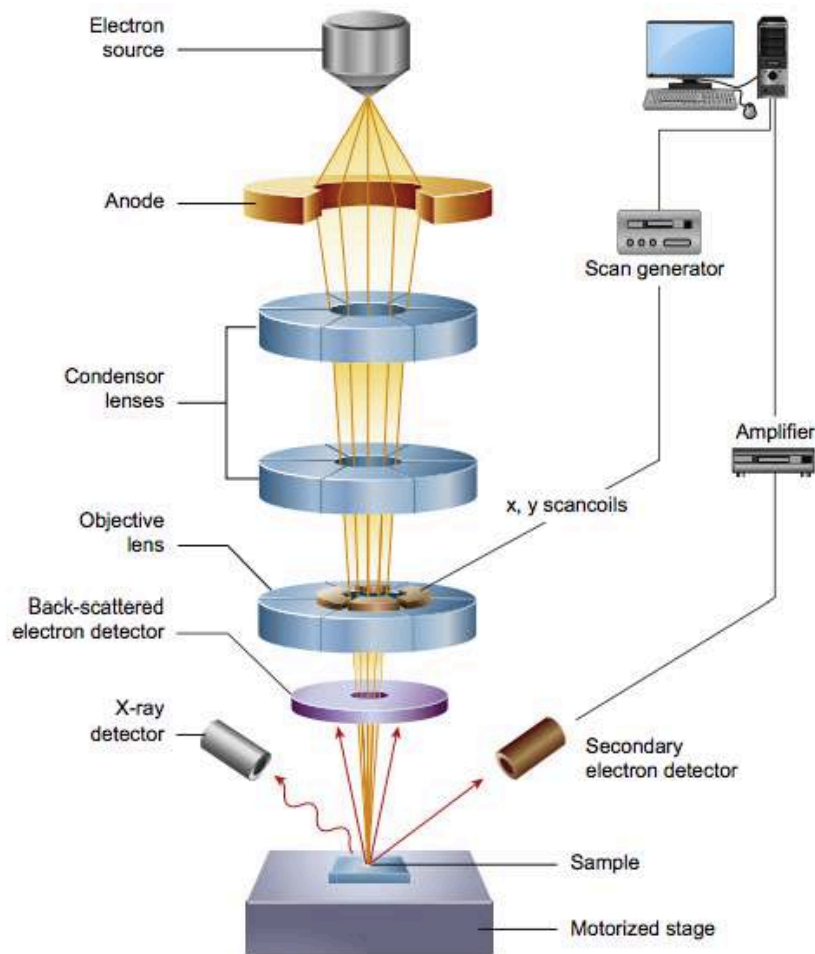


FIG. 3.8 : Représentation des différents composants d'un MEB [25].

Différents types de radiations peuvent être émises suite aux interactions entre les électrons et la matière, on peut citer :

- **Les électrons secondaires (Secondary electrons SE) :** Ils sont générés par l'ionisation d'un atome du matériau par un électron du faisceau incident, également appelé électron primaire, dans une interaction inélastique. L'électron primaire transfère une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction, ce qui provoque l'éjection de cet électron du substrat. En raison de leur faible énergie ( $< 50$  eV), seuls les électrons secondaires émis à proximité de la surface du matériau (à moins de 10 nm) sont collectés par le détecteur pour former l'image observée.
- **Les électrons rétrodiffusés (Backscattered electrons BSE) :**  
Ils sont générés lors de la collision entre les électrons incidents du faisceau et les noyaux d'atomes du substrat, dans une interaction élastique. Ces électrons dispersés possèdent une haute énergie, proche de celle du faisceau incident, ce qui leur permet d'être recueillis depuis une plus grande profondeur dans le matériau par rapport aux électrons secondaires. Le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente avec le numéro

atomique  $Z$  de l'échantillon, indiquant que la diffusion est favorisée pour les atomes lourds.

- **Les rayons X (X-rays) :** L'émission de rayons X est le résultat de l'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et les électrons de cœur du matériau. Lorsqu'un électron incident transfère suffisamment d'énergie pour ioniser un atome et éjecter un électron d'une couche interne ( $k, m, l$ ), un électron d'une couche externe comble le vide laissé par l'électron éjecté afin de revenir à son état fondamental. La différence d'énergie entre ces deux états est émise sous forme d'un photon X.

Comme le montre la figure 3.9, ils sont extraits plus ou moins profondément du matériau analysé et le volume d'interaction entre le faisceau incident et le matériau a une forme en poire. Ces signaux permettent d'afficher une image de la surface analysée avec un contraste de topographie et/ou de composition chimique [19].

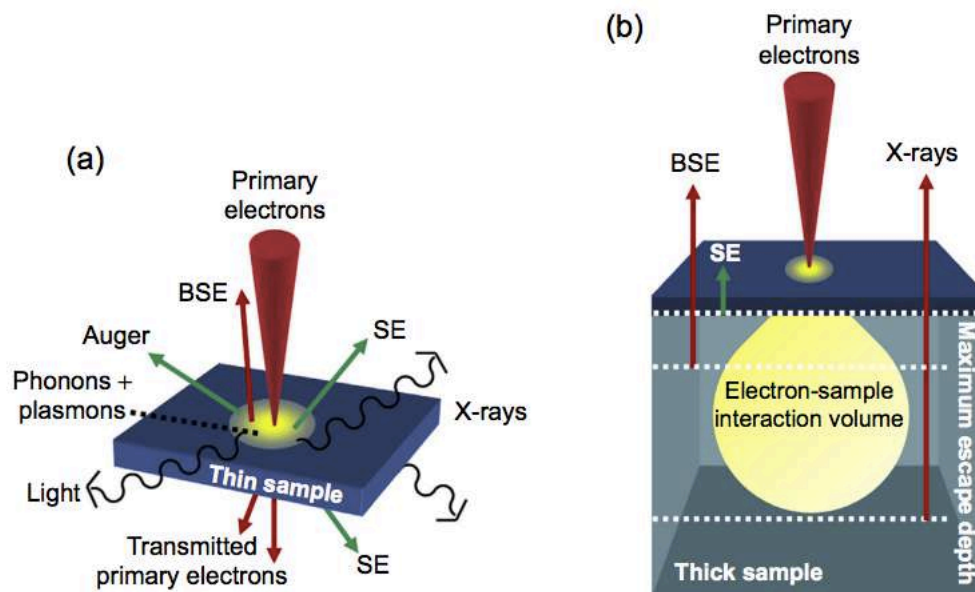


FIG. 3.9 : a) Interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électron incident b) Poire d'interaction [25].

Dans ce travail, les micrographies MEB des dépôts ont été réalisées par le biais d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type JSM-7610F Plus du CRTSE, équipé d'une spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) pour les analyses de la composition chimique (Figure 3.10).



FIG. 3.10 : Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type JSM-7610F Plus (CRTSE).

L'étude a été complétée par une analyse quantitative des micrographies à l'aide du logiciel de traitement d'images Image J afin de déterminer l'épaisseur des dépôts et le taux de porosité.

### 3.2.3 Mesure de la résistance par la méthode des 4 pointes

La méthode à quatre pointes est souvent utilisée pour mesurer la résistance des couches minces. Quatre pointes co-linéaires équidistantes sont placées sur le dépôt et un courant continu est appliqué entre les deux sondes extérieures. Pendant ce temps, la chute de tension est mesurée entre les deux sondes internes comme le montre la figure 3.11:

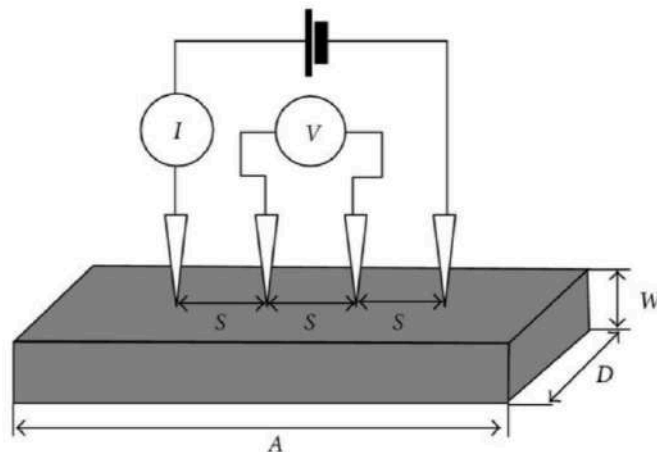


FIG. 3.11 : Principe de fonctionnement de la mesure à 4 pointes [19].

La séparation des électrodes de courant et de tension élimine les résistances de ligne et de contact de la mesure.

La résistance par carré peut être calculée à l'aide d'une équation avec un facteur de correction généralement égal à  $\pi/\ln(2) = 4.532$  :

$$R_{sheet} = F' \cdot \left(\frac{\Delta V}{I}\right) \quad (3.3)$$

Cependant, cela n'est valable que lorsque la distance entre les pointes est petite par rapport à la taille de l'échantillon.

Si l'épaisseur ( $e$ ) du matériau est connue, la résistance par carré peut être utilisée pour calculer la résistivité du matériau :

$$\rho = 4.532 \cdot \left(\frac{\Delta V}{I}\right) \cdot e \quad (3.4)$$

Tel que :

- $R_{sheet}$  : résistance par carré en  $\Omega/\text{carré}$
- $\Delta V$  : la différence de potentiel en V
- $I$  : le courant appliqué en A
- $F'$  : le facteur de correction
- $e$  : l'épaisseur du matériau en cm
- $\rho$  : la résistivité en  $\Omega.\text{cm}$

### 3.2.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

L'analyse XPS est l'une des techniques d'analyse de surface non destructives les plus importantes et les plus largement disponibles, et les applications de cette méthode continuent de s'étendre. Les deux principaux avantages de cette technique sont sa sensibilité de surface ( $\sim 10$  nm en profondeur) et sa capacité à distinguer les différentes espèces dans l'environnement chimique. L'analyse XPS peut détecter tous les éléments, sauf l'hydrogène et l'hélium, avec des limites de détection d'environ 0,1% à 1% [26].

Le principe de l'analyse XPS repose sur les théories de Planck et d'Einstein concernant l'interaction entre la lumière et la matière, ainsi que sur la notion de photon. Lorsqu'un échantillon est exposé à des rayons X monochromatiques à haute énergie (1253,6 eV pour une source de magnésium et 1486,6 eV pour une source d'aluminium), les électrons des niveaux de cœur absorbent cette énergie et sont émis. Ces photoélectrons sont ensuite détectés par un analyseur qui mesure leur quantité et leur énergie cinétique. La quantité de photoélectrons détectés est directement liée à la composition chimique de l'échantillon, tandis que leur énergie cinétique permet de déduire l'énergie de liaison de ces électrons dans les atomes, à partir de l'équation suivante [27] :

$$E_B = h\nu - E_k \quad (3.5)$$

où  $E_B$  est l'énergie de liaison,  $h\nu$  est l'énergie du photon du rayon-X, et  $E_k$  est l'énergie cinétique mesurée. L'élément chimique peut être déduit à partir de l'énergie de liaison.

Les principaux éléments d'un appareillage XPS sont [28] :

- Un système de pompage permettant d'atteindre l'ultravide ;
- Une source de rayons X ;
- Un analyseur permettant de séparer les électrons émis en fonction de leur énergie cinétique et un système de comptage (associé à une informatique d'acquisition) ;
- Un canon ionique permettant de réaliser des cycles analyse/abrasion en profondeur ;
- Un canon à électrons pour l'analyse des échantillons isolants électriques ;
- Les porte-échantillons ;
- Un système d'exploitation des données.

L'équipement utilisé au sein du CRTSE est de la marque Escalab Xi+ (Figure 3.12). L'appareil est muni d'une microsonde X monochromatique correspondant à la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium d'énergie égale à 1486.6 eV. Les analyses sont effectuées sous ultra-haut vide ( $10^{11}$ ) obtenu par pompage ionique et sublimation de titane.



FIG. 3.12 : XPS Escalab Xi+ utilisé au CRTSE.

Étant donné que XPS est extrêmement sensible à la surface, il faut prendre des précautions pour éviter la contamination de la surface.

### 3.2.5 Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse non destructrice qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes au sein d'un matériau et de les quantifier [29] [30]. Son principe repose sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge (dans la gamme  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) et la matière.

En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites "fréquences de groupe", sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée [31]. Lorsque la fréquence d'un photon infrarouge est égale à la fréquence propre de vibration d'une liaison existante, ce dernier est absorbé. La différence entre l'intensité incidente et transmise permet l'identification des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon [32].

L'équipement utilisé pour ce travail est un Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670 (Figure 3.13).



FIG. 3.13 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670 [33].

## 3.3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de présenter les méthodes expérimentales utilisées lors de notre étude, notamment le protocole expérimental afin de réaliser les dépôts de nickel, la préparation des substrats au dépôt électrochimique ainsi que le traitement de recuit.

Nous avons par la suite présenté les différentes méthodes de caractérisation structurale et électronique des échantillons, telles que la microscopie optique et électronique à balayage, la mesure de la résistance par la méthode des 4 pointes, ainsi que la méthode physico-chimique du FTIR. L'ensemble des résultats collectés seront présentés et discutés en détail dans le prochain chapitre.

# Chapitre 4

## Résultats et interprétations



Ce chapitre présente les résultats des caractérisations structurales, chimiques et électriques des différents dépôts de Ni sur le substrat de silicium par voie électrochimique. Nous allons d'abord commencer par présenter le substrat utilisé, puis les résultats de caractérisation des dépôts de nickel réalisés par les solutions de déposition Ni-Lab et Ni-Dz. Enfin, nous allons étudier l'effet des traitements de recuit afin de créer la phase NiSi.

### 4.1 Substrats utilisés

La figure 4.1 présente les micrographies optiques du substrat de silicium monocristallin utilisé pour notre étude. La surface du substrat est caractérisée par une rugosité due au traitement chimique des plaquettes dans le but d'éliminer les traits de scie, les graisses et les effluents de sciage. On remarque aussi la présence de petits points noirs qui peuvent correspondre à des contaminations dues au contact avec l'air, qui se forment inévitablement lors des étapes de rinçage et séchage du substrat, tel que indiqué par [34].

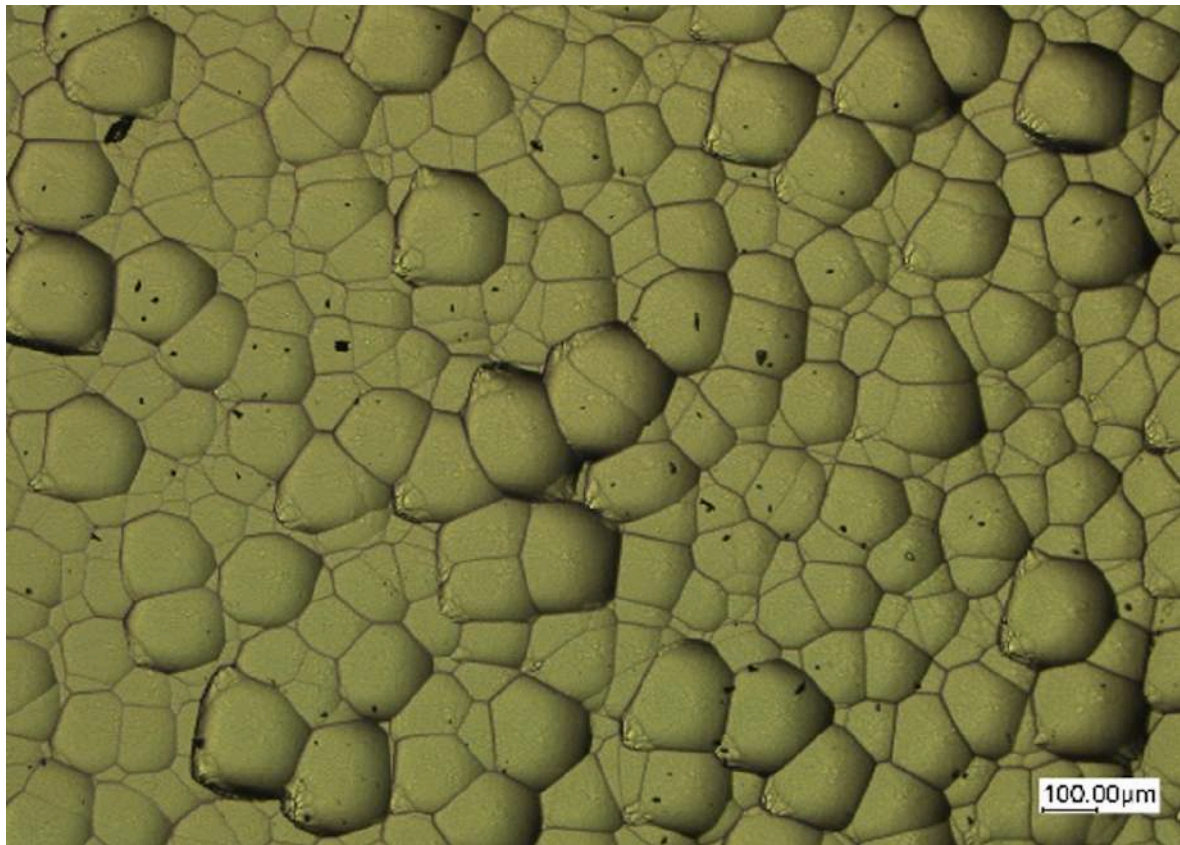


FIG. 4.1 : Micrographie optique du substrat de silicium monocristallin.



## 4.2 Électrodéposition du nickel par la solution Ni-Lab

Dans cette section, nous allons présenter les résultats de caractérisation du dépôt de nickel par la solution Ni-Lab.

### 4.2.1 Observations visuelles

La figure 4.2 présente des images montrant la qualité des dépôts de nickel par la solution Ni-Lab pour les différentes intensités de courant.

On remarque que la couleur des dépôts tend vers le gris, ce qui reflète la couleur du nickel. D'autre part, on note que le dépôt n'a pas eu lieu dans certains endroits dû à la non-uniformité de la résistivité du substrat.

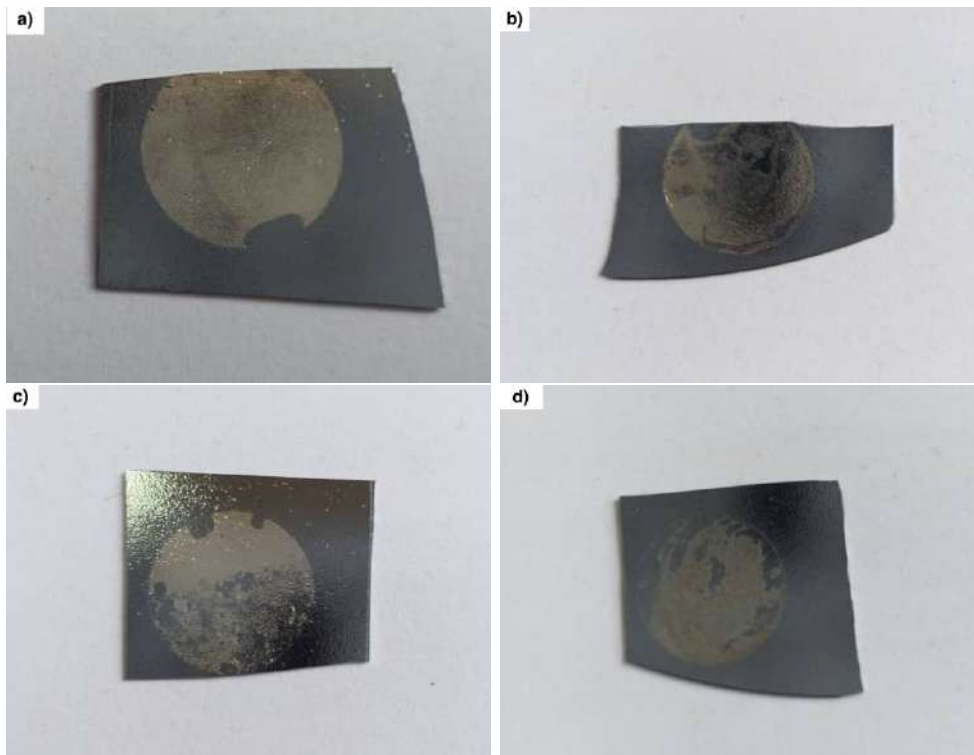


FIG. 4.2 : Images montrant la qualité des dépôts réalisés par la solution Ni-Lab pour : a)  $I=2\text{mA}$ , b)  $I=4\text{mA}$ , c)  $I=6\text{mA}$ , d)  $I=8\text{mA}$ .

### 4.2.2 Micrographies optiques

La figure 4.3 montre les micrographies optiques des dépôts de nickel réalisés par la solution Ni-Lab pour les différentes intensités de courant. On note d'abord que la rugosité de la surface du substrat est toujours observée, ce qui indique qu'une fine couche de nickel s'est déposée sur le substrat, due aux faibles intensités de courant imposées.

On remarque également certaines porosités sur la surface du dépôt, ce qui peut aussi être attribué à la faible intensité du courant.

En augmentant l'intensité, on remarque que la couleur du dépôt devient prononcée. Ceci suggère que la quantité de nickel déposée augmente proportionnellement.

Pour  $I=8\text{mA}$ , on note l'apparition de taches noires, ce qui nous laisse supposer l'oxydation ou bien la brûlure de la surface de dépôt due à l'intensité élevée du courant.

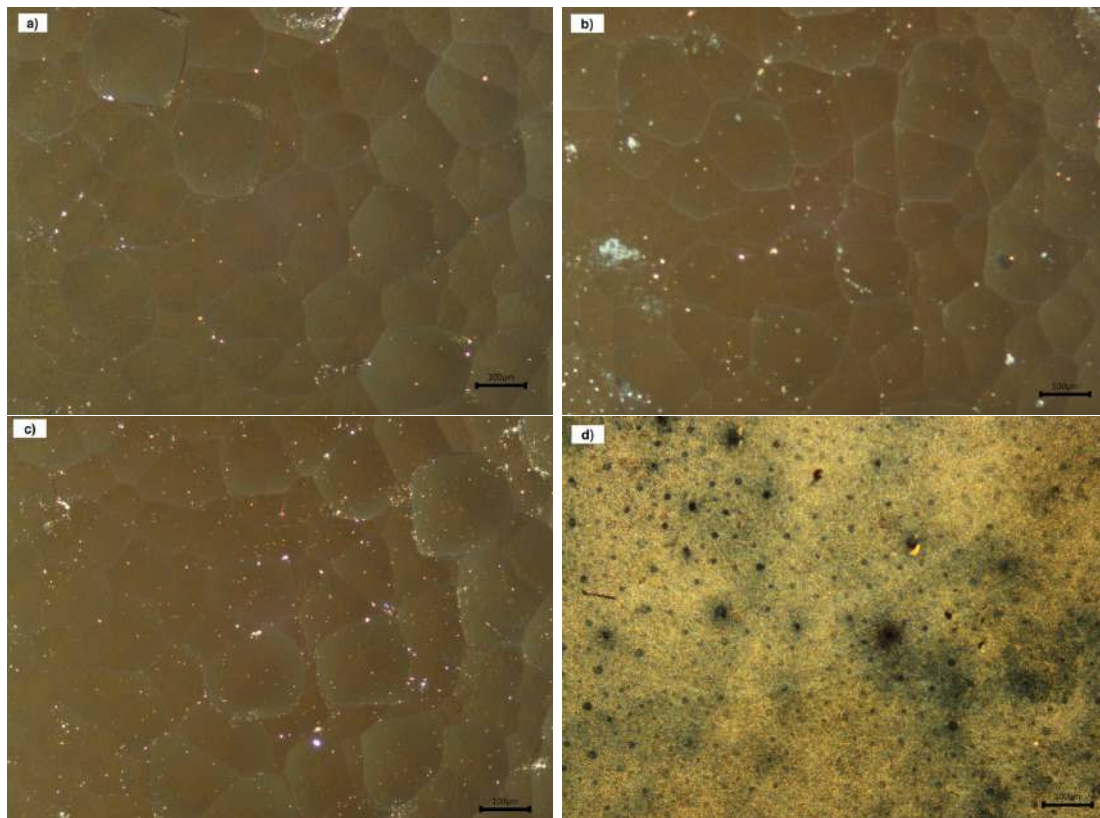


FIG. 4.3 : Micrographies optiques du dépôt par la solution Ni-Lab pour a)  $I=2\text{mA}$ , b)  $I=4\text{mA}$ , c)  $I=6\text{mA}$  d)  $I=8\text{mA}$ .

### 4.2.3 Micrographies MEB

Les figures 4.4 - 4.7 montrent les micrographies MEB pour les dépôts de Ni réalisés par la solution Ni-Lab pour les différentes intensités de courant.

Pour  $I=2\text{mA}$ , on observe à faible grossissement l'apparition de taches qui peuvent correspondre à des oxydes ou bien à de l'eau observée à la surface du dépôt lors du rinçage [34]. En augmentant le grossissement, on remarque l'apparition des porosités sur la surface de dépôt, qui peuvent être dues à la faible intensité de courant ou bien à la résistivité élevée du substrat qui empêche la déposition du nickel à ces endroits. Au plus grand grossissement, on remarque qu'il n'y a pas de cohésion entre les particules de Ni déposées ce qui entraîne la formation d'un film non-continu.

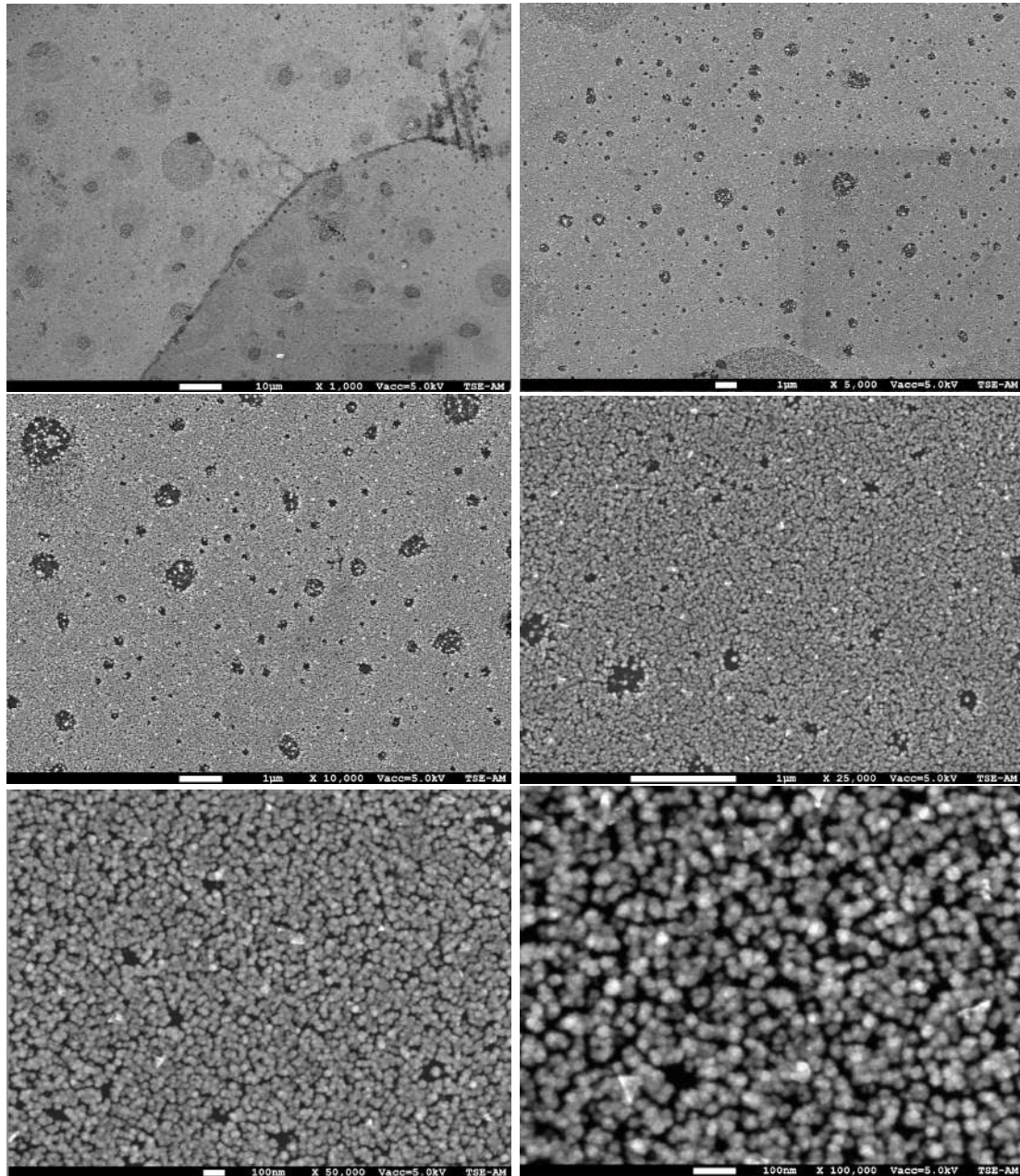


FIG. 4.4 : Micrographies MEB du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour  $I=2\text{mA}$ .



Pour  $I=4$  mA, on remarque qu'il y a moins de tâches témoignant de la présence d'oxydes ou d'eau à la surface. Il y a aussi moins de pores et ce dû à l'intensité de courant plus élevée qui a permis le dépôt de plus de particules. En augmentant le grossissement, on note une certaine cohésion entre les particules de Ni, ce qui entraîne la formation d'un film plus continu par rapport à celui de 2mA.

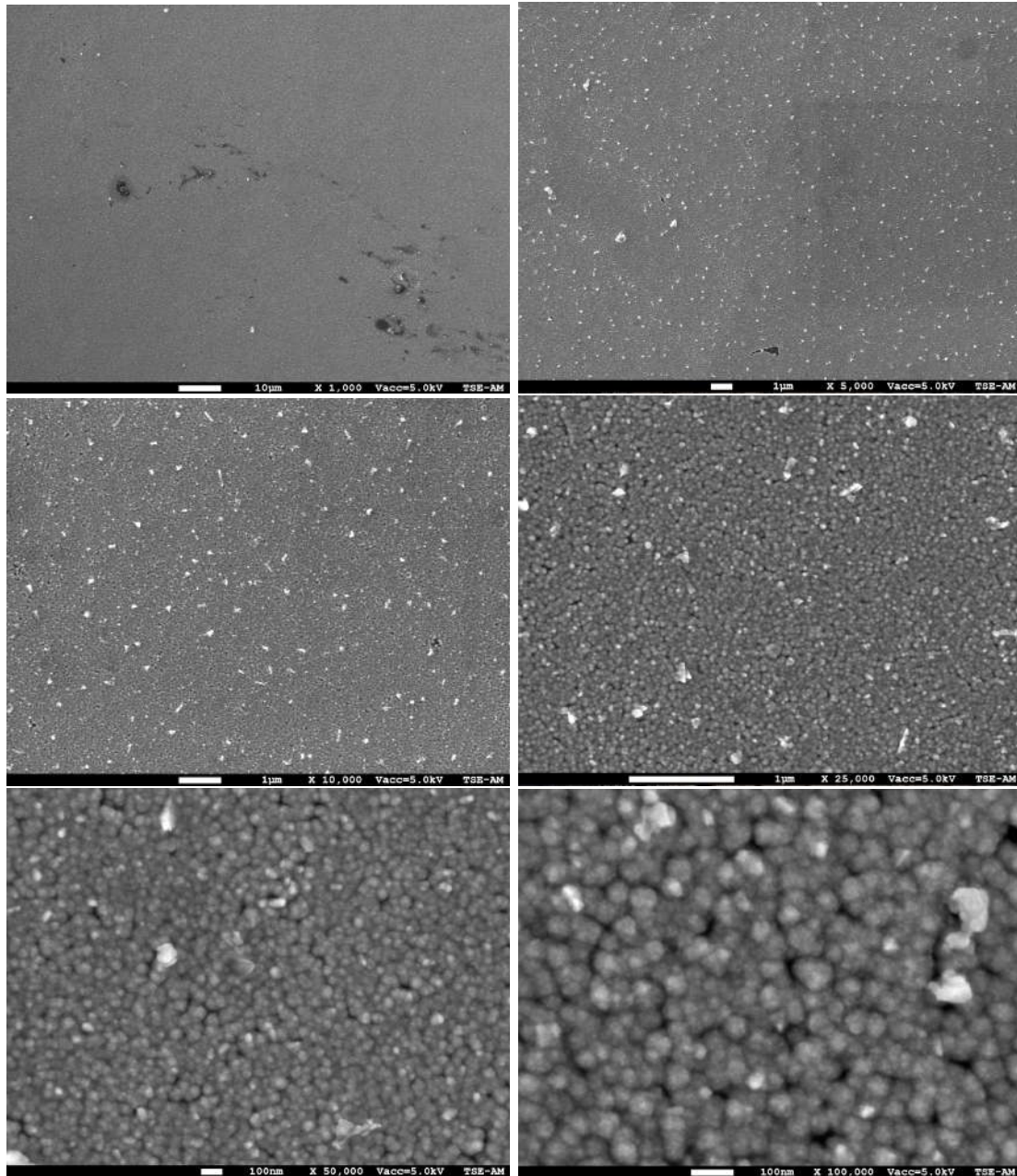


FIG. 4.5 : Micrographies MEB du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour  $I=4$  mA.

Pour  $I=6\text{mA}$ , on observe moins de taches noires par rapport aux micrographies précédentes. On note également moins de pores : cela est dû à l'augmentation de l'intensité de courant, qui entraîne le dépôt de plus de particules de Ni. Pour les grossissements plus importants, on note que la taille des particules a augmenté et que la forme sphérique apparaît plus distinctement, comme rapporté par [35], avec une cohésion plus importante : cela entraîne la formation d'un dépôt continu et plus uniforme.

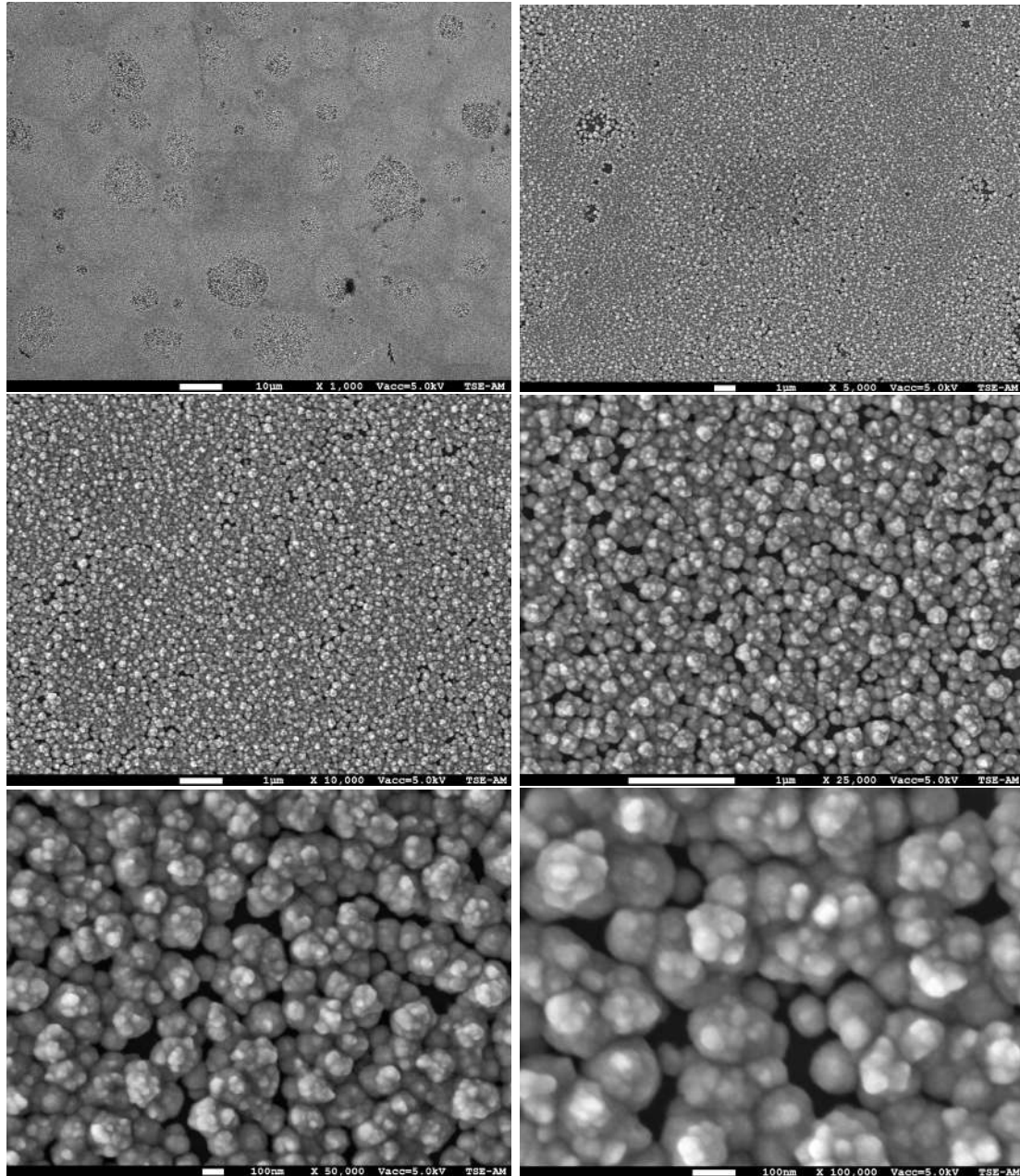


FIG. 4.6 : Micrographies MEB du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour  $I=6\text{mA}$ .

Pour  $I=8\text{mA}$ , on remarque la formation d'un dépôt plus continu et uniforme par rapport aux 3 dépôts précédents. Cela peut être expliqué par la nette diminution des porosités ainsi que la bonne cohésion entre les particules de Ni déposées. Cette cohésion est due au chauffage supplémentaire induit par l'intensité élevée du courant, ce qui entraîne une augmentation de la taille des particules de Ni [35], jusqu'à atteindre la coalescence entre elles.

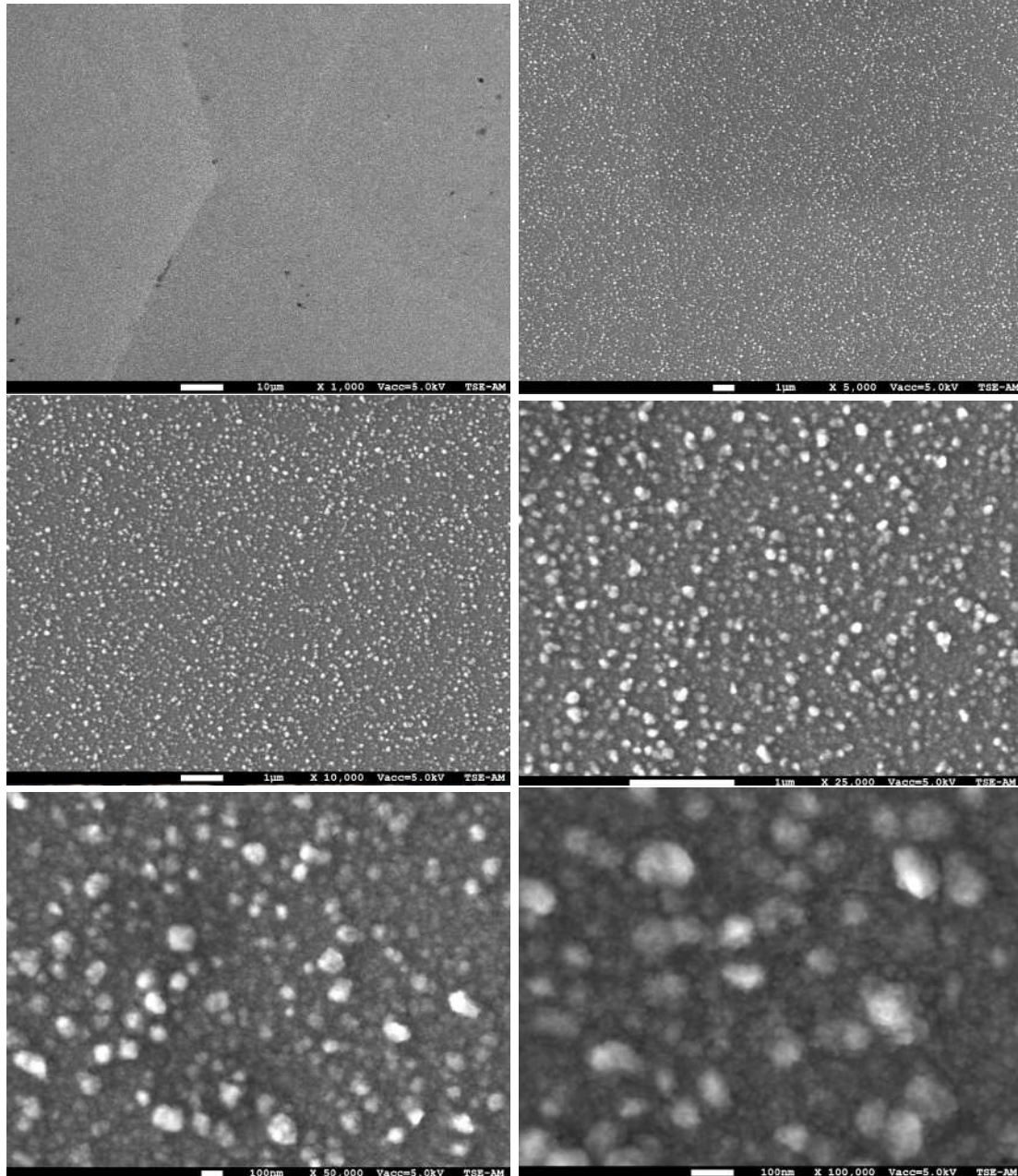


FIG. 4.7 : Micrographies MEB du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour  $I=8\text{mA}$ .



La figure 4.8 montre l'évolution du taux de porosité (%), calculé avec le logiciel ImageJ, en fonction de l'intensité de courant. On remarque que la porosité diminue plus le courant augmente, ce qui concorde avec nos observations faites précédemment pour les micrographies MEB. Pour l'échantillon dont le courant de dépôt est de 8mA, la porosité est quasi-nulle et est représentée par un taux de 0% : la coalescence des particules a donc bien eu lieu.

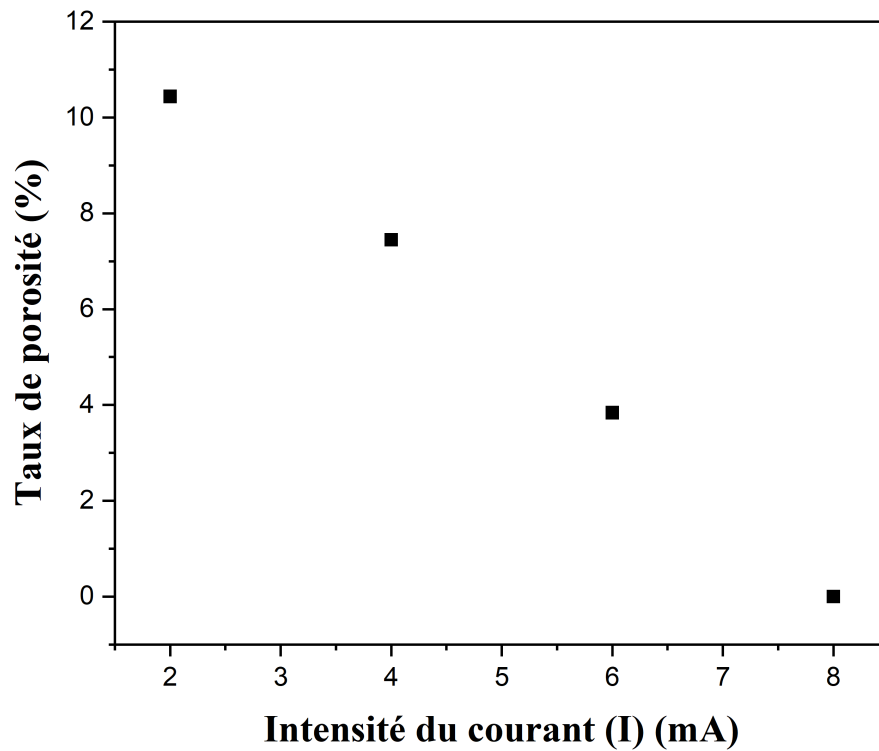


FIG. 4.8 : Courbe représentant l'évolution du taux de porosité du dépôt par la solution Ni-Lab.

### Micrographies MEB en section

La figure 4.9 montre des micrographies MEB en section pour les dépôts de Ni réalisés par la solution Ni-Lab pour les différentes intensités de courant.

On note une uniformité des tailles des particules pour les intensités de courant imposées, cela est dû à que la méthode de dépôt par voie électrochimique qui entraîne la formation de particules uniformes [36].

En augmentant l'intensité du courant, la taille des particules augmente de  $43.3 \pm 2.5 \text{ nm}$  pour  $I=2 \text{ mA}$  à  $140 \pm 38 \text{ nm}$  pour  $I=8 \text{ mA}$ , ce qui entraîne l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. Ceci concorde avec nos observations faites plus haut.

De  $I=2 \text{ mA}$  à  $I=6 \text{ mA}$ , on voit que l'on peut distinguer entre les particules. C'est à partir de  $8 \text{ mA}$  qu'on remarque une coalescence de ces dernières, due au chauffage supplémentaire imposé par le courant, c'est pourquoi on a la formation d'un dépôt continu, homogène et uniforme, en accord avec les observations rapportées par [37].

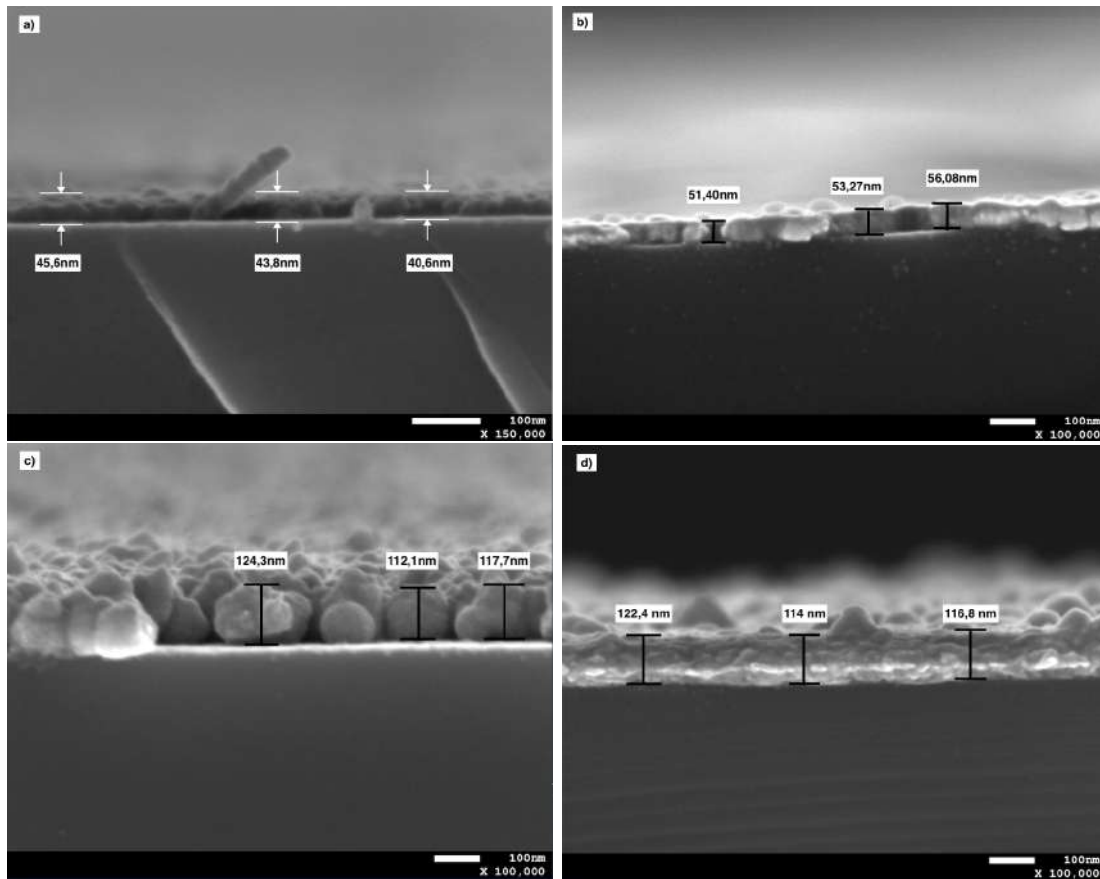


FIG. 4.9 : Micrographies MEB du dépôt par la solution Ni-Lab en cross-section a)  $I=2 \text{ mA}$ , b)  $I=4 \text{ mA}$ , c)  $I=6 \text{ mA}$ , d)  $I=8 \text{ mA}$ .



La figure 4.10 nous permet de visualiser l'évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de l'intensité du courant :

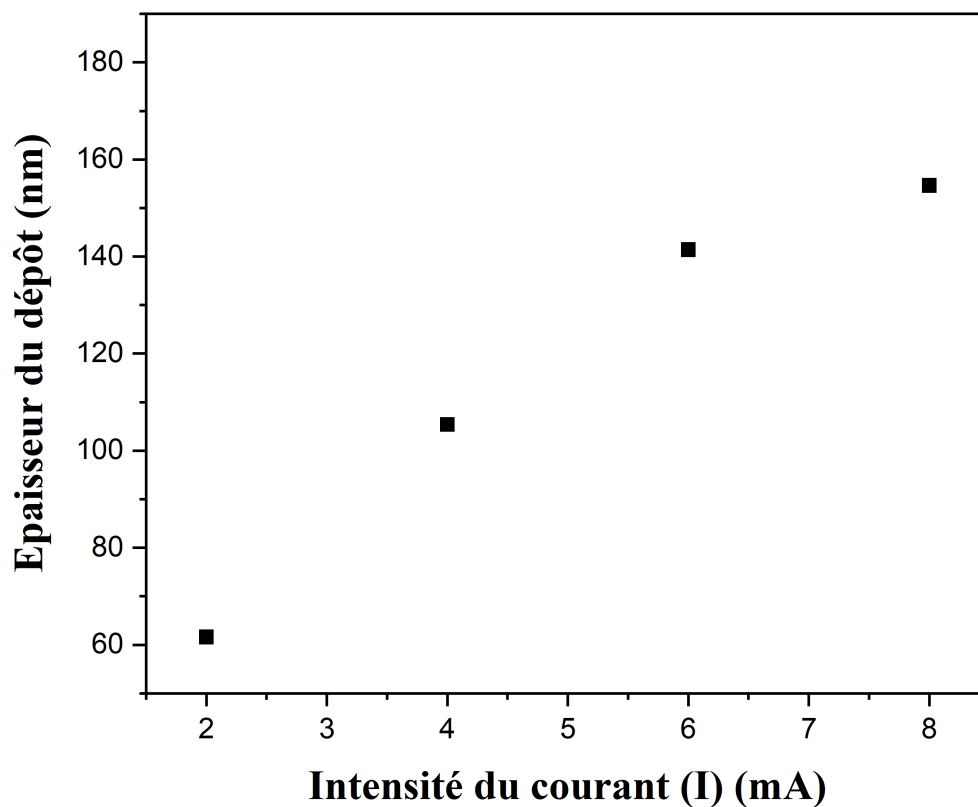


FIG. 4.10 : Courbe représentant l'évolution de l'épaisseur du dépôt par la solution Ni-Lab.

### 4.2.4 Analyse EDS des dépôts de nickel par Ni-Lab

Les figures 4.11-4.14 montrent les analyses EDS surfaciques du dépôt de nickel par la solution Ni-Lab pour les différentes intensités de courant.

On remarque la présence du nickel comme élément majoritaire, ce qui confirme la réussite de nos dépôts.

Pour  $I=2$  mA, on remarque que la teneur en silicium a la proportion la plus élevée après le nickel, cela est dû à la faible épaisseur du dépôt (figure 4.11). On note aussi la présence d'une teneur en carbone, mais aussi en oxygène. Cette dernière peut être attribuée au dioxyde de silicium formé lors du rinçage et séchage du substrat [34].

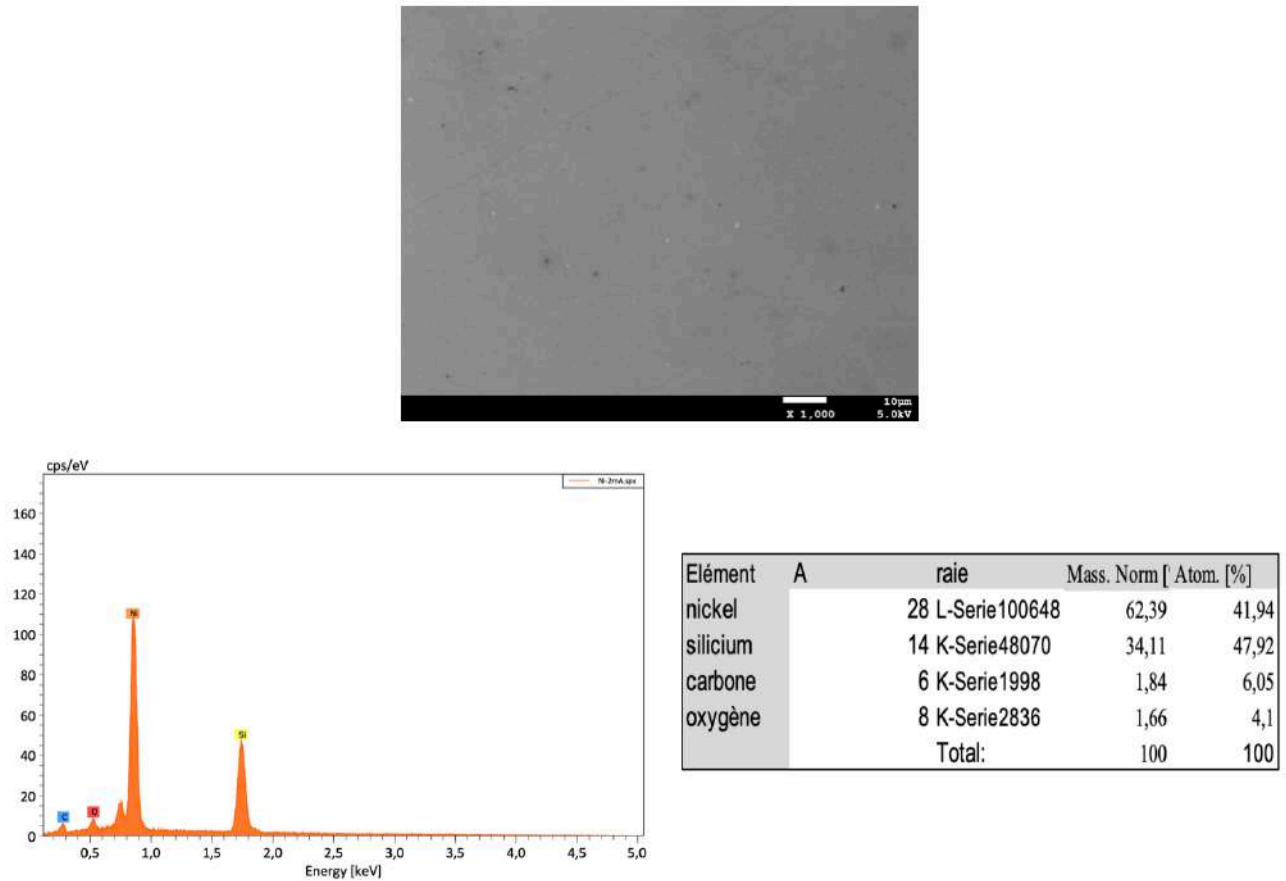


FIG. 4.11 : Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour  $I=2$ mA.

## Chapitre 4. Résultats et interprétations

Pour  $I=4$  mA, on remarque une augmentation de la teneur en Ni (96.57%) accompagnée par une diminution importante de celle du Si : cela est dû à une augmentation de l'épaisseur du dépôt (figure 4.12)

Par ailleurs, les teneurs en oxygène et en carbone ont diminué. Cela reflète une meilleure qualité du dépôt, comme le montre la figure 4.12.

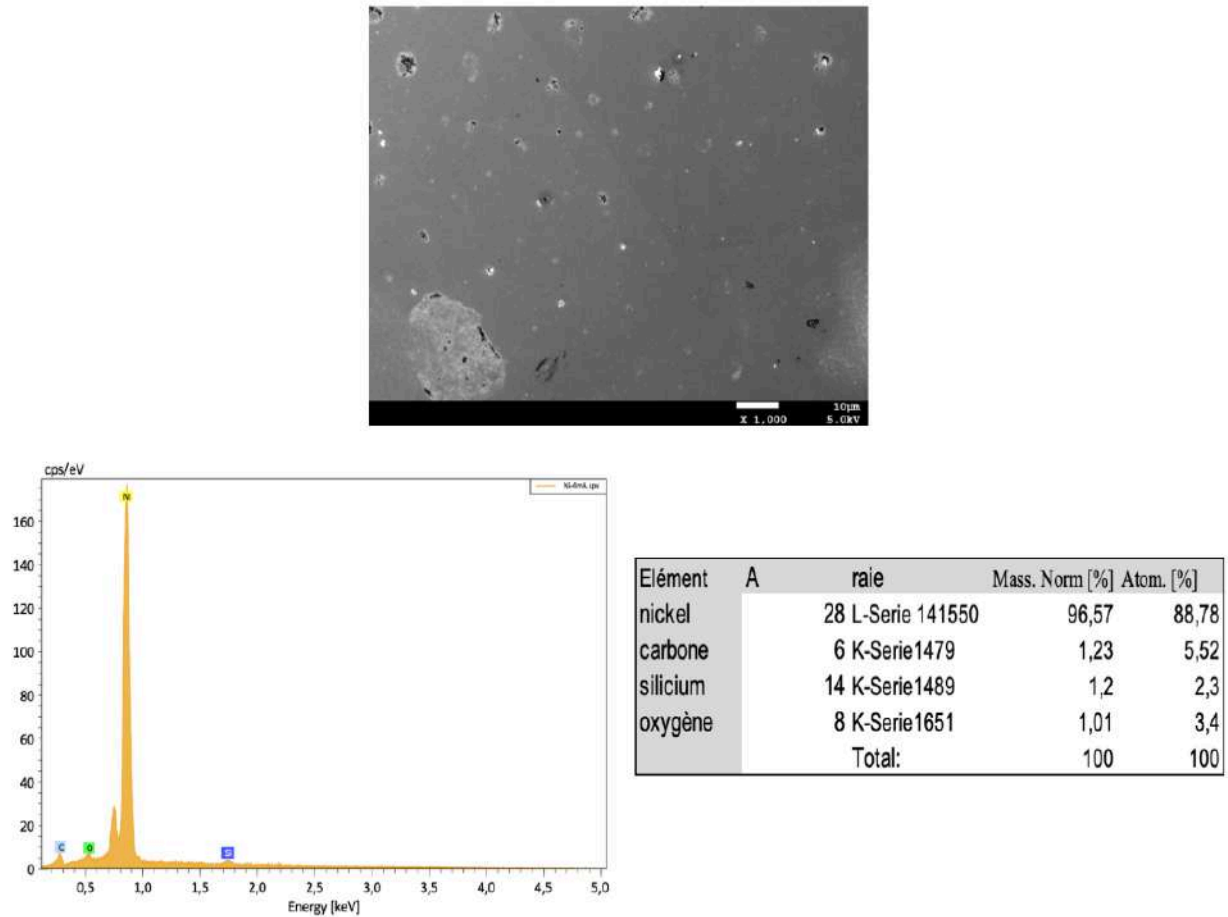


FIG. 4.12 : Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour  $I=4$ mA.

## Chapitre 4. Résultats et interprétations

Pour  $I=6$  mA, on note que la teneur en nickel a diminué (83.30%) et que la teneur en oxygène a augmenté (formation d'oxydes [34]) : cela peut être expliqué par la plus grande taille des particules de Ni déposées, et donc l'augmentation de leur réactivité avec l'oxygène.

Qui plus est, on note que les teneurs en silicium et en carbone ont légèrement augmenté pour cet échantillon.

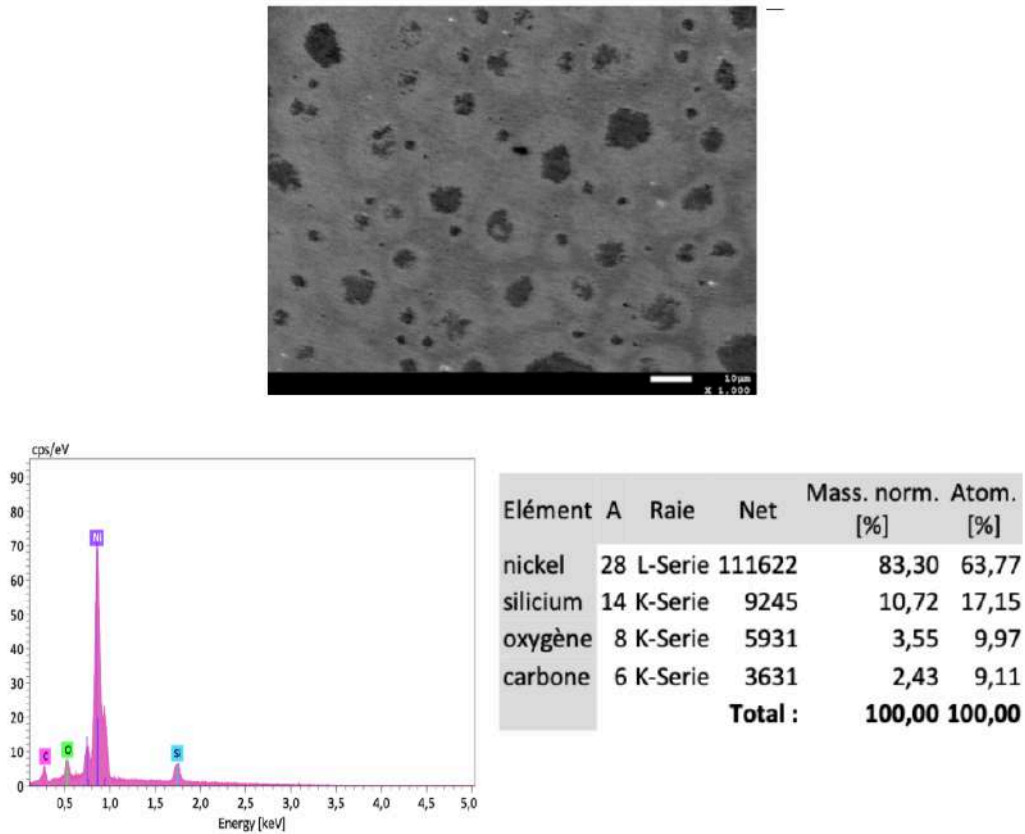


FIG. 4.13 : Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour  $I=6$ mA.

Enfin, pour  $I=8$  mA, on note que l'élément prédominant est le nickel (94.80%) avec une absence totale du silicium, due à la bonne cohésion entre les particules déposées. D'autre part, on remarque la présence du carbone et de l'oxygène avec des teneurs proches à celles observées à 6mA.

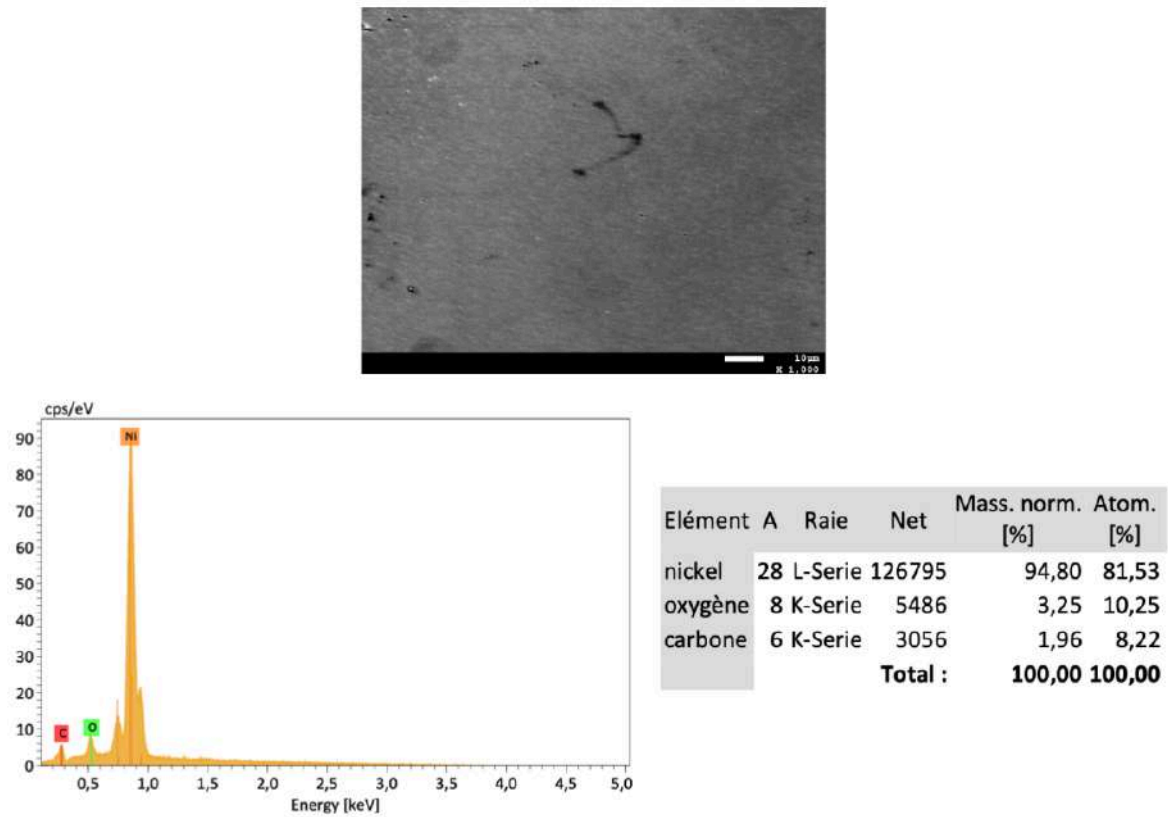


FIG. 4.14 : Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Lab sur Si pour  $I=8$  mA.

### 4.2.5 Résistance par carré par la méthode des 4 pointes

La figure 4.15 présente la variation de la résistance par carré en fonction de l'intensité du courant de dépôt pour le substrat et la couche de nickel après dépôt par la solution Ni-Lab.

On remarque une résistance nettement plus élevée pour  $I=2\text{mA}$  du fait que le dépôt de Ni a une faible épaisseur, elle diminue significativement à  $4\text{mA}$  pour atteindre sa plus faible valeur ( $1,39\Omega/sq$ ) : cela peut être expliqué par l'augmentation de l'épaisseur du dépôt de  $43,33$  à  $53,58$  nm mais aussi par la teneur la plus élevée du Ni et les plus faibles teneurs en oxygène et carbone (figure 4.12), avec un taux de porosité réduit.

À partir de  $6\text{mA}$ , on note une légère hausse de la valeur de la résistance qui atteint un état stationnaire (on observe une légère augmentation pour  $8\text{mA}$ ).

Ces résultats sont en accord avec les résultats EDS où on a observé une légère augmentation de la teneur en oxygène (figure 4.14).

On conclue d'après ces analyses que  $I=4\text{mA}$  est l'intensité de courant optimale pour déposer le nickel à partir de la solution Ni-Lab.

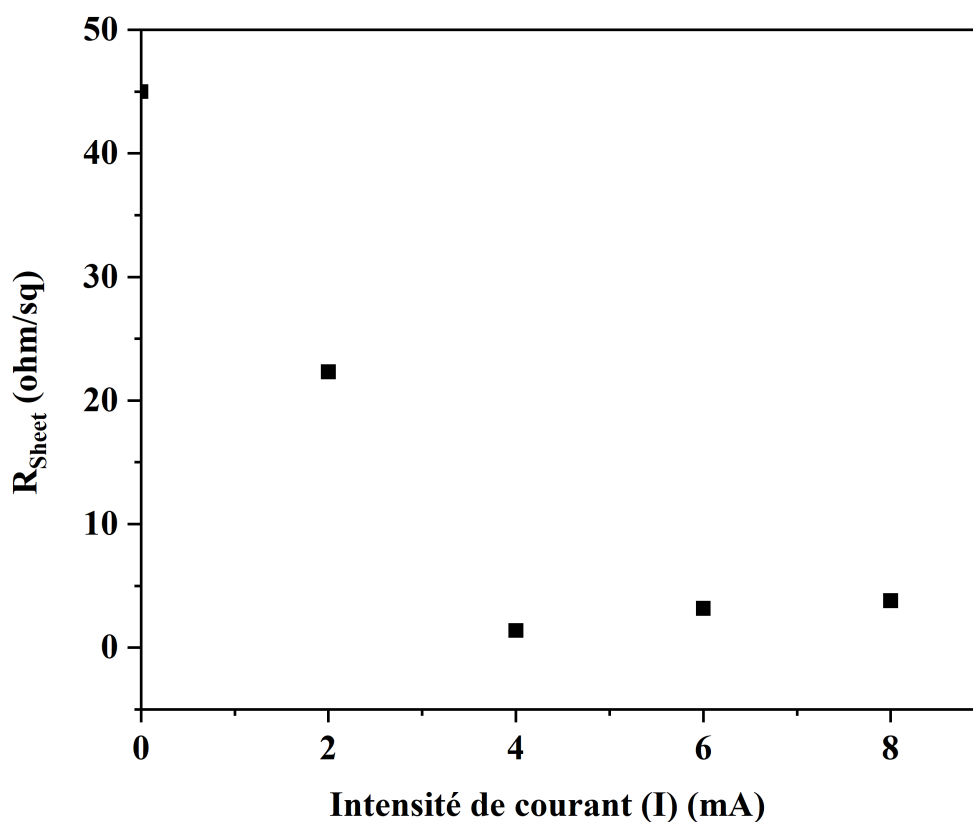


FIG. 4.15 : Variation de la résistance par carré  $R_{sheet}$  en fonction de l'intensité du courant de dépôt pour les substrats après dépôt par la solution Ni-Lab.

### 4.2.6 Analyse XPS

La figure 4.16 présente les spectres XPS survey pour les dépôts de Ni sur Si par la solution Ni-Lab pour les différentes intensités de courant. Les mesures montrent la présence de pics de Carbone (C), Oxygène (O) et Nickel (Ni). Cela confirme la composition des dépôts réalisés et les résultats des analyses EDS présentés dans la section 4.2.4. Pour  $I=8\text{mA}$ , on remarque que le pic correspondant à l'oxygène est le plus élevé, ce qui confirme l'oxydation de la surface dépôt supposée à partir des micrographies optiques dans le paragraphe 4.2.2.

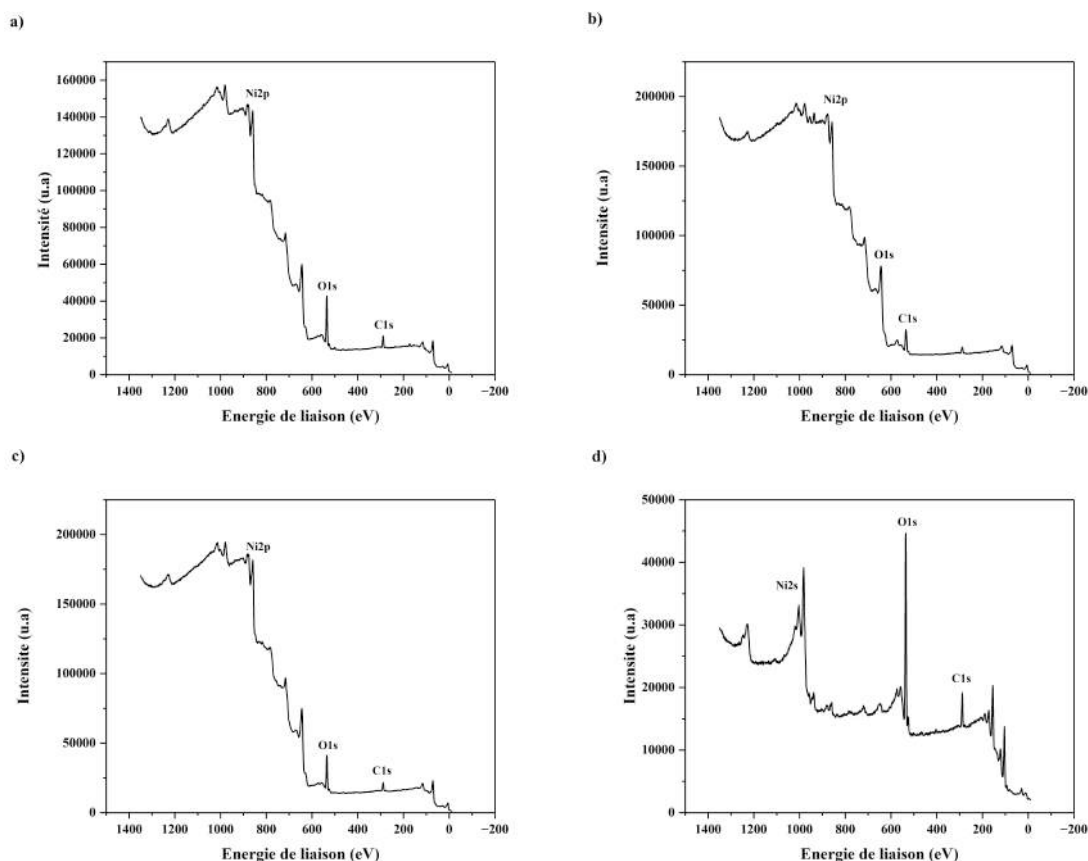


FIG. 4.16 : Spectres XPS survey des dépôts réalisés par la solution Ni-Lab pour : a)  $I=2\text{mA}$ , b)  $I=4\text{mA}$ , c)  $I=6\text{mA}$ , d)  $I=8\text{mA}$ .

Les spectres XPS de Ni2p résolu à haute énergie des dépôts Ni sur Si par la solution Ni-Lab pour les différentes intensités de courant sont illustrés dans la figure 4.17.

Les pics apparus à 856-859 eV et 873-881 eV se situent dans les plages des valeurs d'énergies de liaisons rapportées pour Ni2p<sub>2/3</sub> et Ni2p<sub>1/2</sub> respectivement [38], [39]. Le spectre de Ni2p<sub>3/2</sub> pourrait être déconvolué en trois pics, Ni (853 eV), NiO (859 eV) et  $Ni(OH)_2$  (864 eV), respectivement, ce qui indique que le nickel était partiellement oxydé à la surface [38], [40].

Cependant, pour  $I=8\text{mA}$  on remarque que le pic correspondant au Ni pur n'est plus observé, ce qui confirme l'oxydation totale de la surface du dépôt.

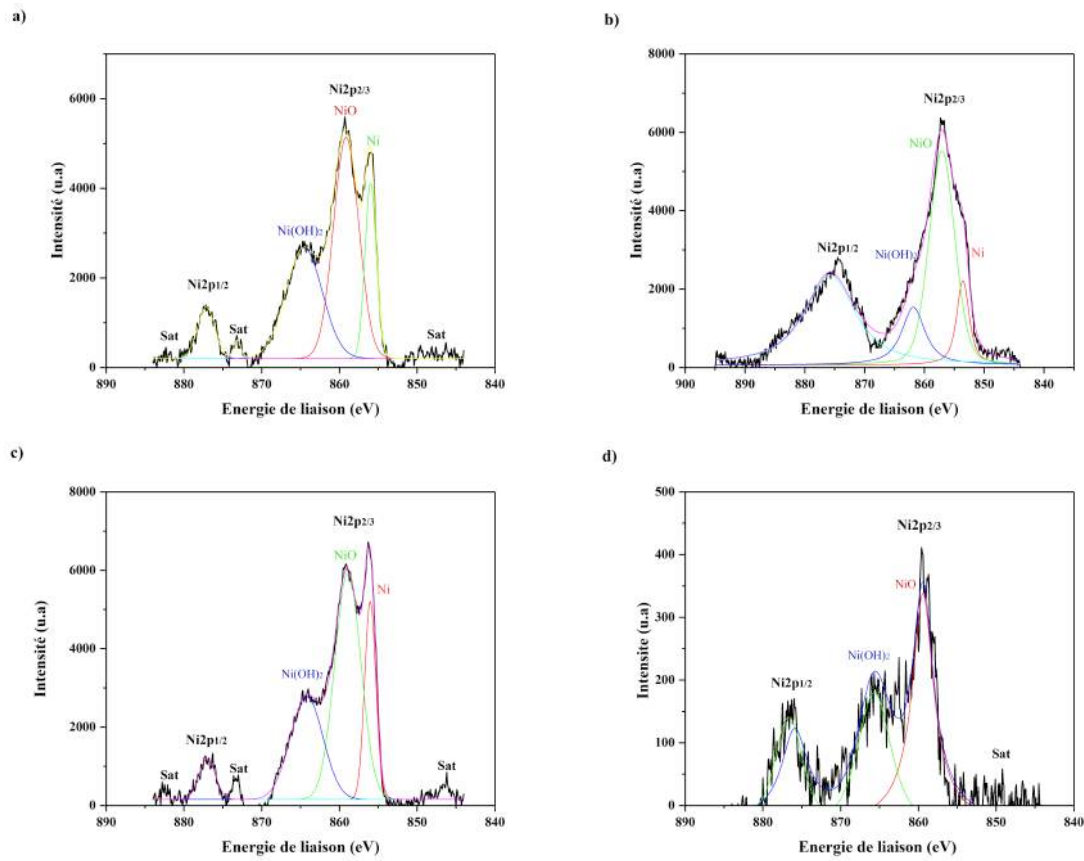


FIG. 4.17 : Spectres XPS haute résolution de Ni2p des dépôts réalisés par la solution Ni-Lab pour : a) I=2mA, b) I=4mA, c) I=6mA, d) I=8mA.



### 4.3 Électrodéposition du nickel par la solution Ni-Dz

Dans cette section, nous allons présenter les résultats de caractérisation des dépôts de nickel réalisés par la solution Ni-Dz.

#### 4.3.1 Observations visuelles

La figure 4.18 présente des images montrant la qualité des dépôts de nickel par Ni-Dz pour les différentes intensités de courant.

On remarque que la couleur des dépôts tend vers le gris argenté, ce qui reflète la couleur du nickel : cela indique que le dépôt a eu lieu avec la solution commerciale. D'autre part, on remarque que le dépôt pour la plus faible intensité de courant (2mA) est à peine perceptible. Pour les autres intensités de courant on note que le dépôt a eu lieu, bien qu'à certains endroits la solution ne se dépose pas dû à la non-uniformité de la résistivité du substrat.

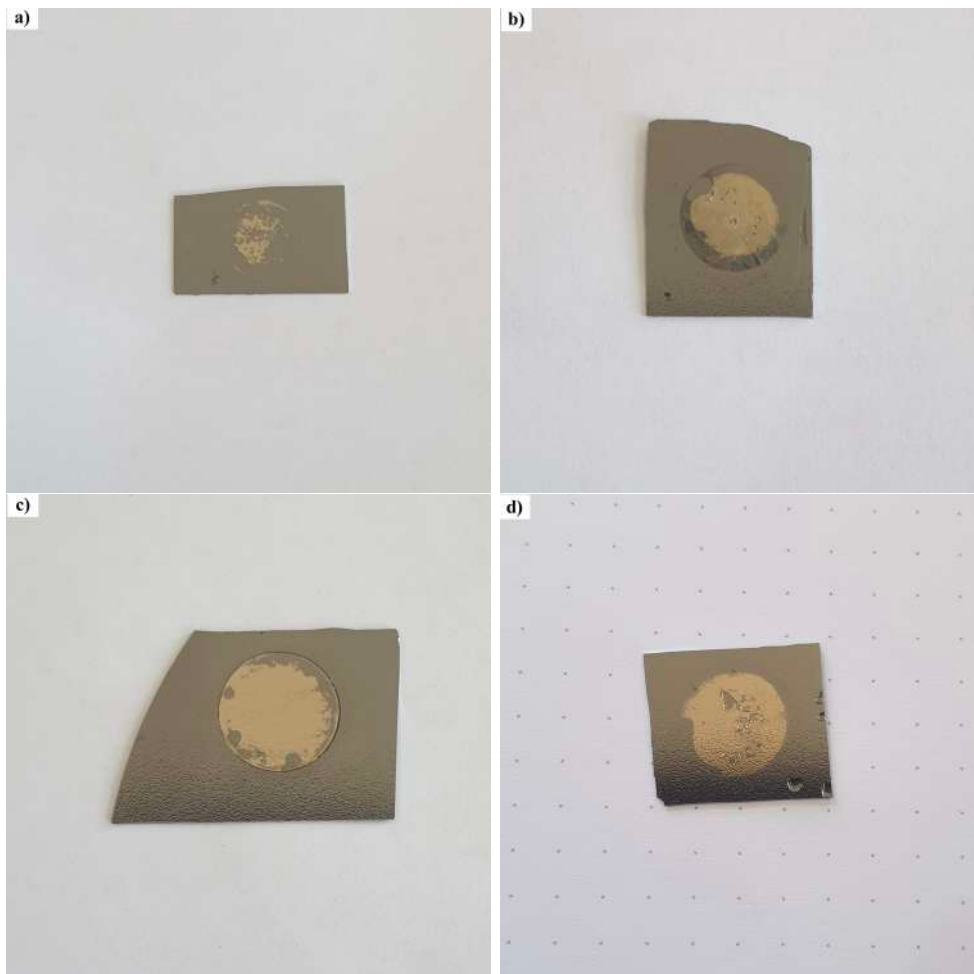


FIG. 4.18 : Images montrant la qualité des dépôts réalisés par la solution Ni-Dz : a)  $I=2\text{mA}$ , b)  $I=4\text{mA}$ , c)  $I=6\text{mA}$ , d)  $I=8\text{mA}$ .

### 4.3.2 Micrographies optiques

La figure 4.19 montre les micrographies optiques des dépôts de nickel par la solution Ni-Dz pour les différentes intensités de courant.

On remarque que la rugosité du substrat est toujours observée dû à la déposition d'une fine couche de nickel. On note aussi la présence de certaines porosités car la résistivité du substrat n'est pas uniforme.

En comparant avec les micrographies optiques obtenues par la solution Ni-Lab (figure 4.3), on remarque que la couleur des dépôts de nickel par la solution Ni-Dz est plus foncée. On note également pour les 4 intensités de courant la présence de quelques taches noires qui n'ont pas été observées précédemment.

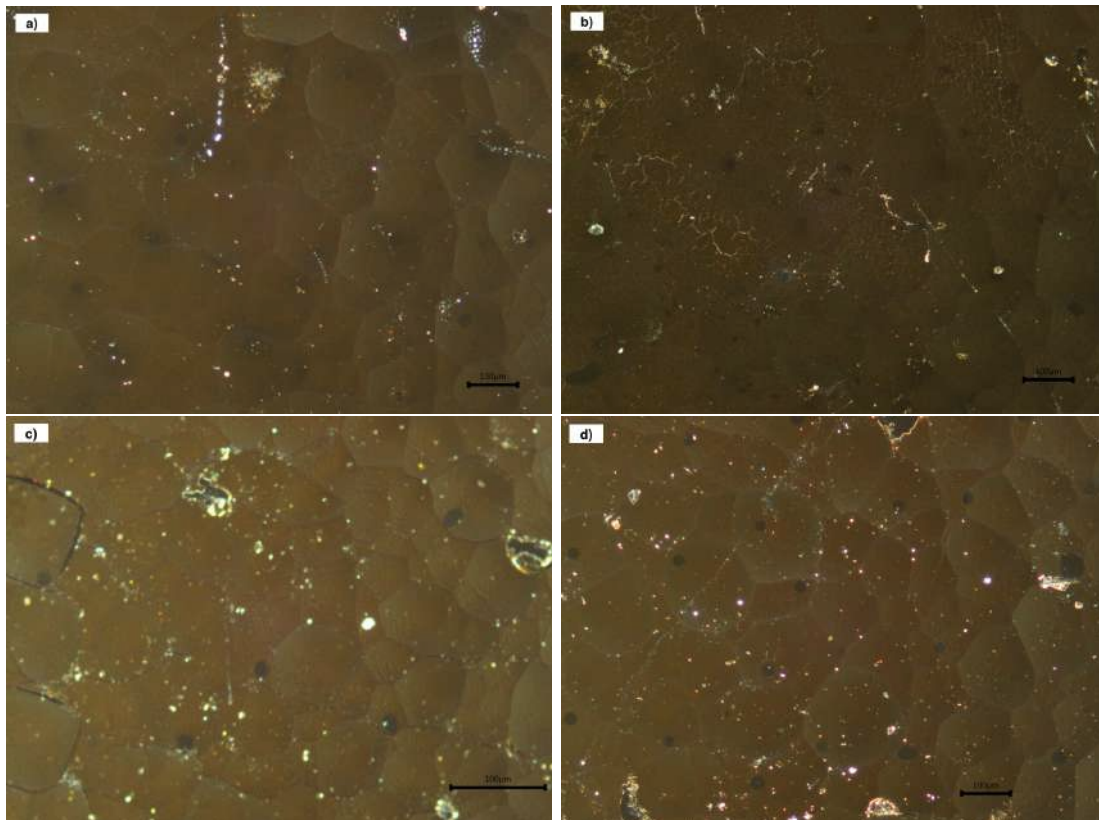


FIG. 4.19 : Micrographies optiques du dépôt de Ni-Dz sur Si pour  $I=2\text{mA}$ ,  $I=4\text{mA}$ ,  $I=6\text{mA}$  et  $I=8\text{mA}$ .

### 4.3.3 Micrographies MEB

Les figures 4.20 - 4.23 montrent les micrographies MEB pour les dépôts par la solution Ni-Dz pour les différentes intensités de courant.

On remarque que la continuité du dépôt est meilleure par rapport à celle observée pour Ni-Lab, et que les particules ont une bonne cohésion entre elles.

Pour  $I=2\text{mA}$ , on observe en augmentant le grossissement la présence de quelques porosités : le film déposé n'est donc pas continu, comme il est rapporté par [41].

Il est important de noter également que la cohésion pour  $I=2\text{mA}$  est meilleure en utilisant la solution Ni-Dz pour le dépôt.

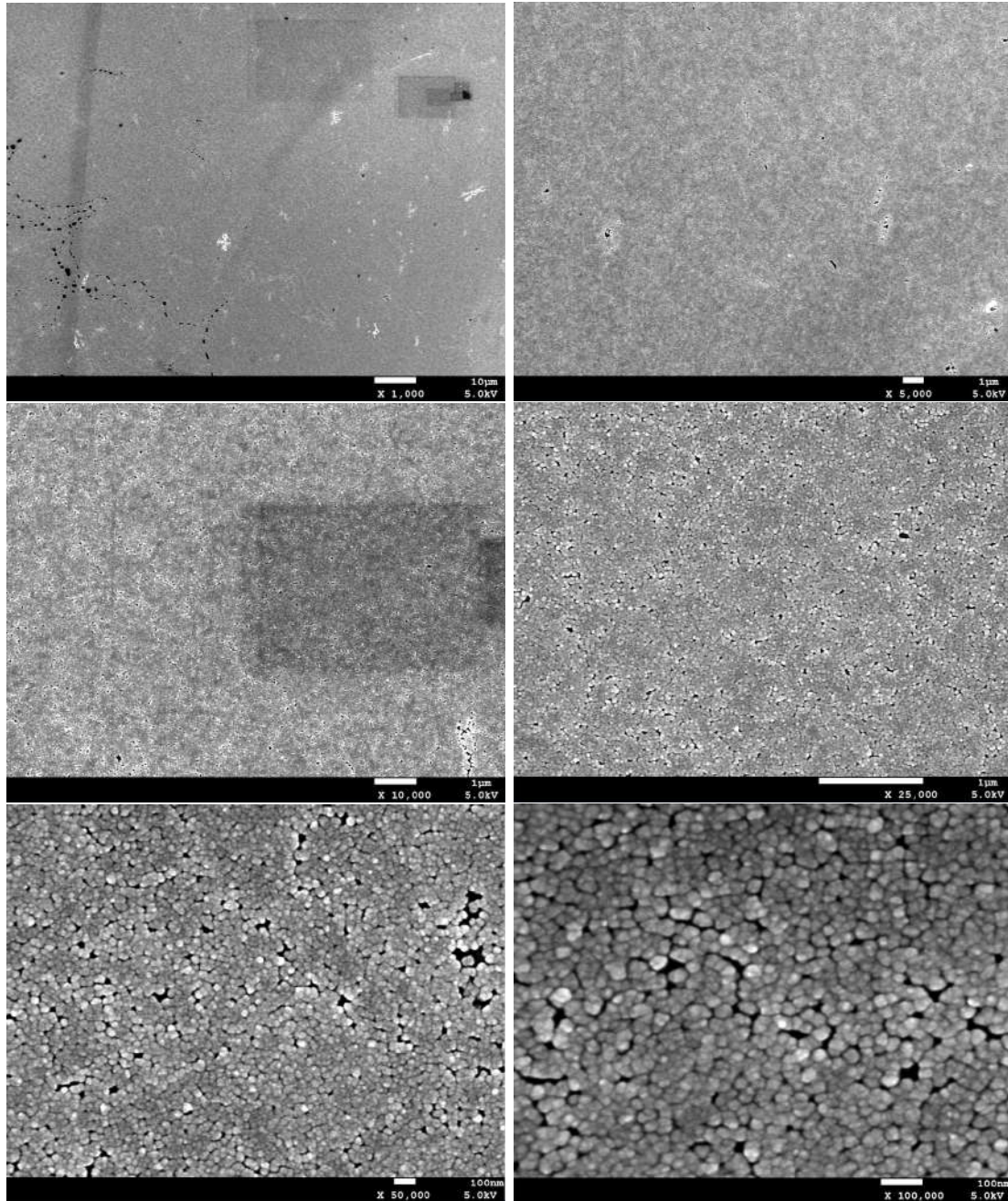


FIG. 4.20 : Micrographies MEB du dépôt de Ni-Dz sur Si pour  $I=2\text{mA}$ .



Pour  $I=4\text{mA}$ , on remarque notamment pour les petits grossissements moins de taches noires. Au grossissement le plus important, on note que les particules ont une taille plus importante, gardant toujours la même forme sphérique [35], et que le taux de porosité semble avoir diminué.

En comparant avec le dépôt par la solution Ni-Lab pour la même intensité, la taille des particules est plus importante et on note aussi que visuellement, le taux de porosité est moins important.

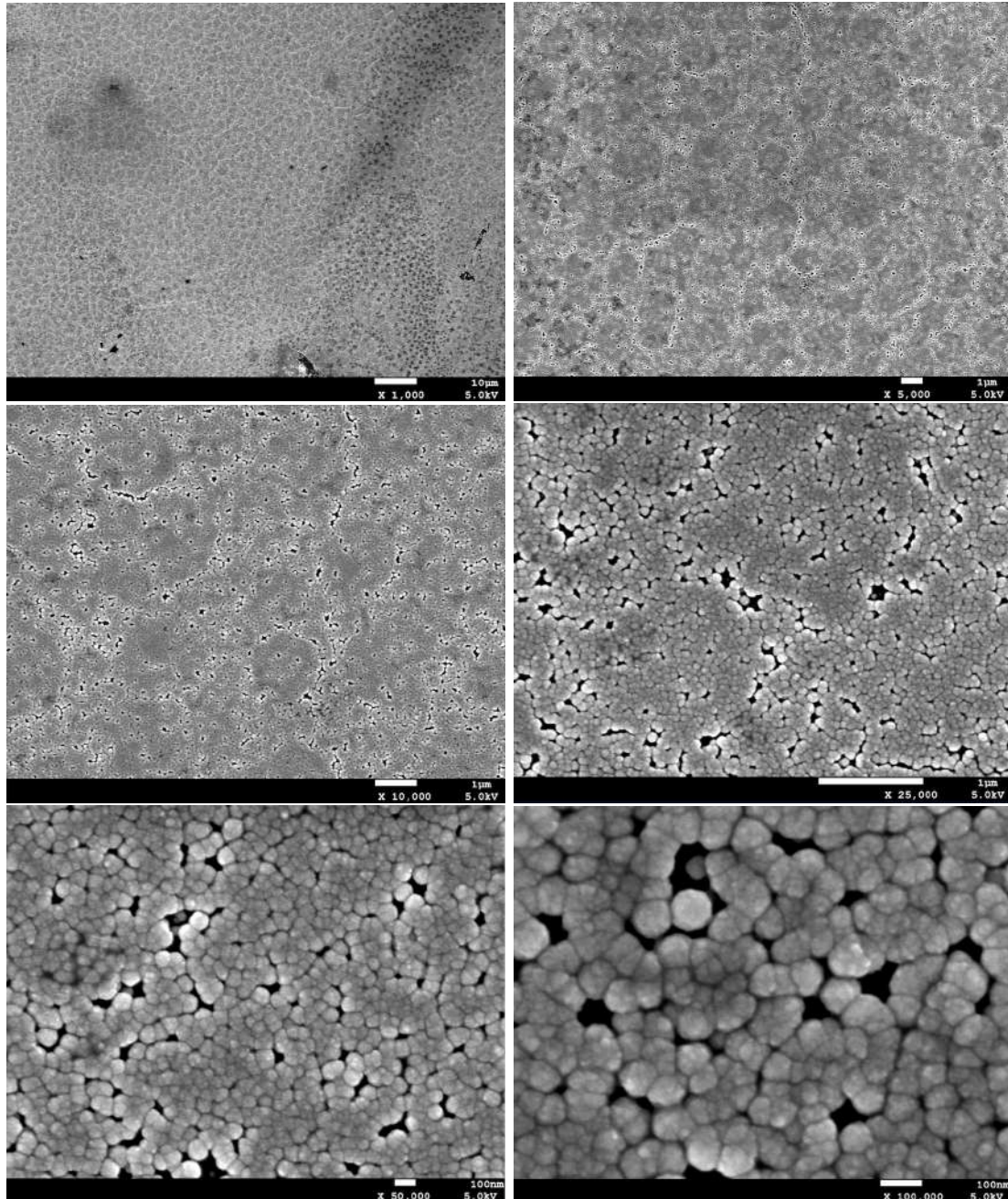


FIG. 4.21 : Micrographies MEB du dépôt de Ni-Dz sur Si pour  $I=4\text{mA}$ .

Pour  $I=6\text{mA}$ , on remarque l'apparition des taches noires avec des surfaces plus importantes par rapport à Ni-Lab, ce qui nous laisse supposer que la capacité d'absorption de l'eau par la solution Ni-Dz est plus importante que pour Ni-Lab. Pour les grossissements importants, on remarque une légère diminution du taux de porosité. On note aussi l'apparition d'une tache blanche : cette dernière peut être due à une contamination.

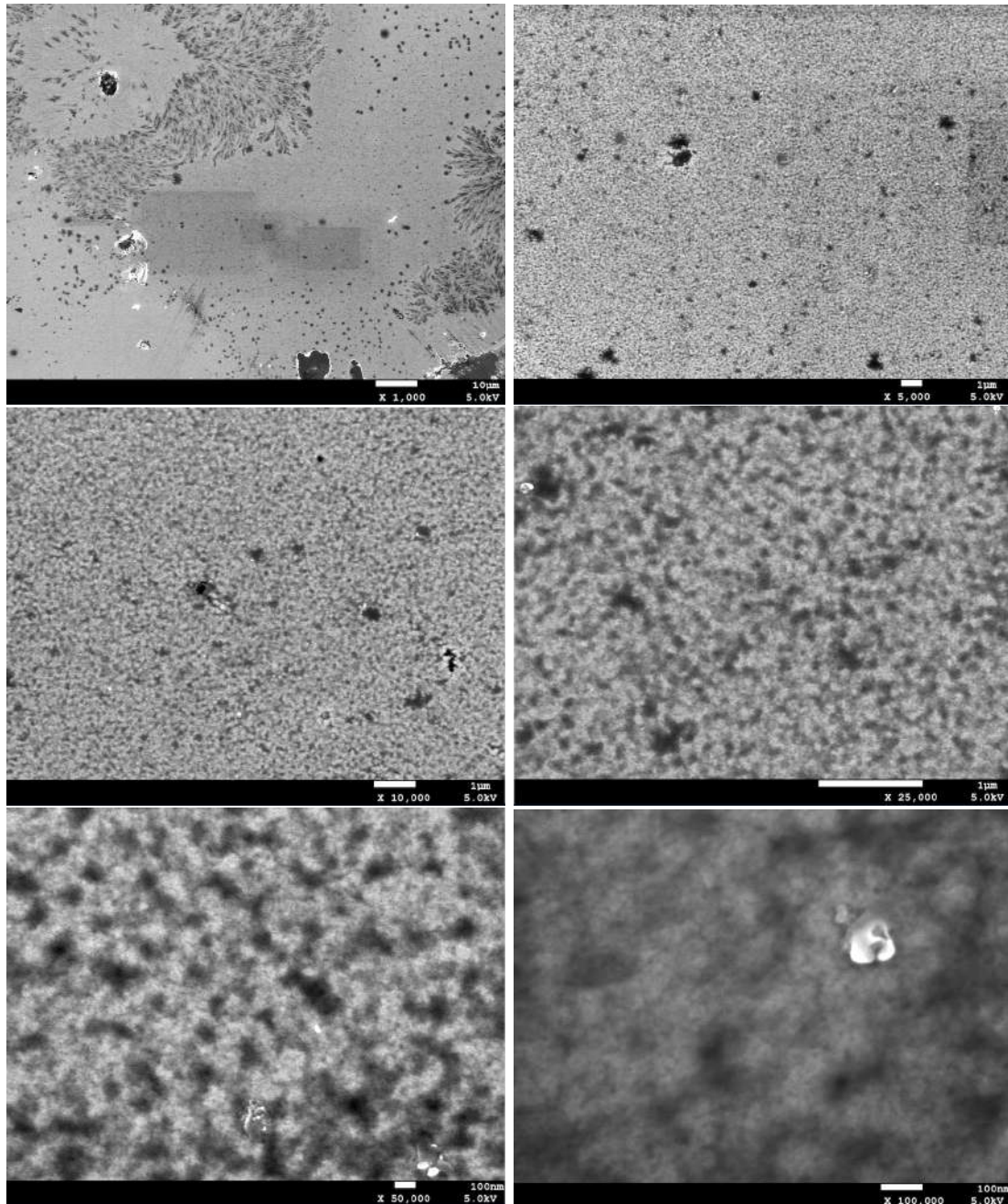


FIG. 4.22 : Micrographies MEB du dépôt de Ni-Dz sur Si pour  $I=6\text{mA}$ .



Pour  $I=8\text{mA}$ , on remarque que les pores ont nettement diminués par rapport aux micrographies précédentes, mais que les taches blanches ont augmenté. Ces dernières sont de composition inconnue, identifiées comme des contaminations ou des poussières. Pour les grossissements importants, on remarque la coalescence distinctive des particules due au chauffage induit de la solution par l'intensité de courant élevée. Le dépôt est donc plus continu et uniforme.

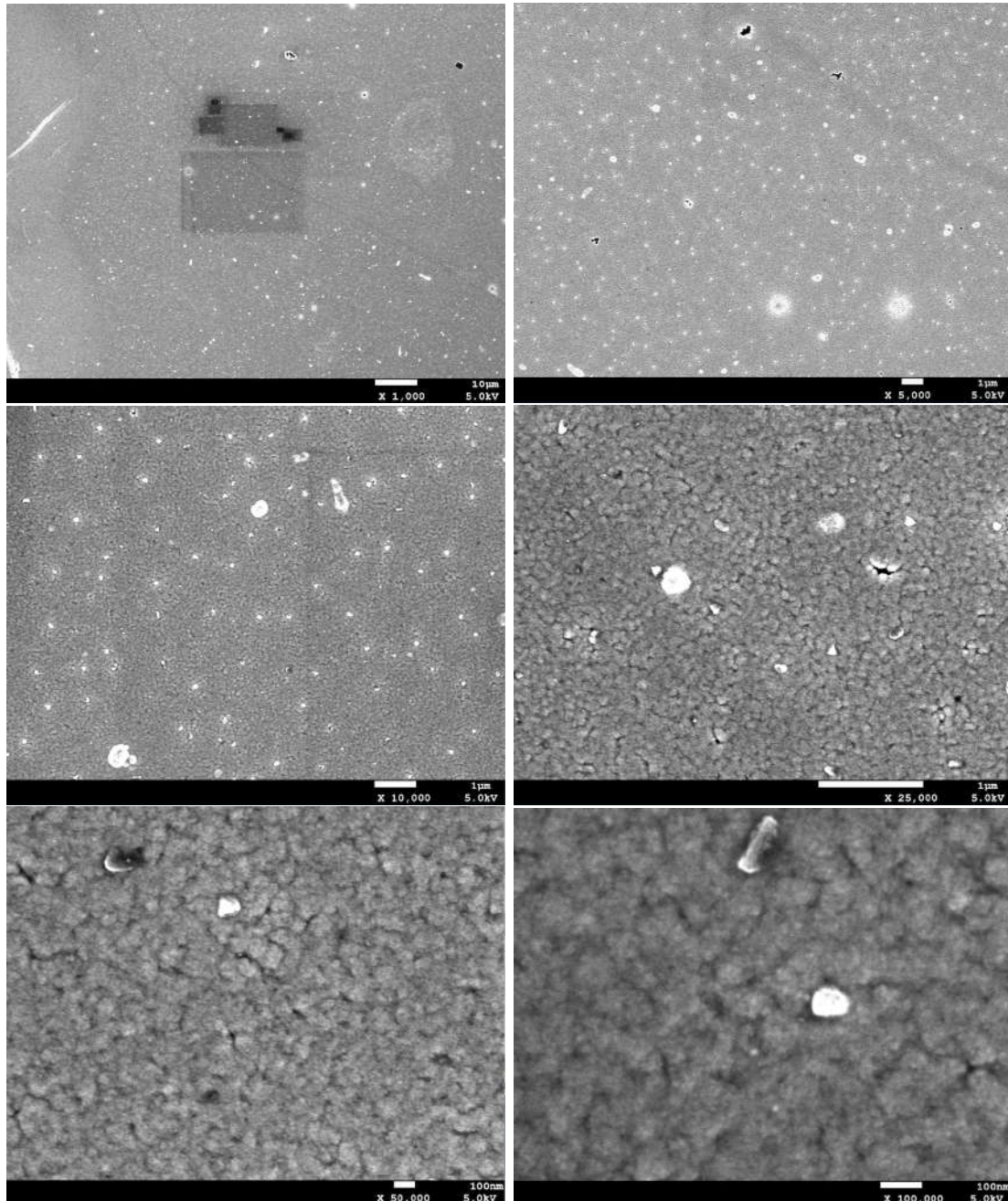


FIG. 4.23 : Micrographies MEB du dépôt de Ni-Dz sur Si pour  $I=8\text{mA}$ .

La figure 4.24 montre l'évolution du taux de porosité (%), calculé avec le logiciel ImageJ, en fonction de l'intensité de courant. On remarque qu'ici aussi la porosité diminue plus le courant augmente, ce qui concorde avec nos observations faites précédemment pour les micrographies MEB. En comparant avec les dépôts par la solution Ni-Lab (figure 3.8) on remarque que pour tous les échantillons le taux de porosité est moins important, ce qui confirme nos suppositions plus haut.

De même que pour l'échantillon de 8mA, la porosité est quasi-nulle et est représentée par un taux de 0% : la coalescence des particules a donc bien eu lieu aussi par le dépôt de la solution Ni-Dz.

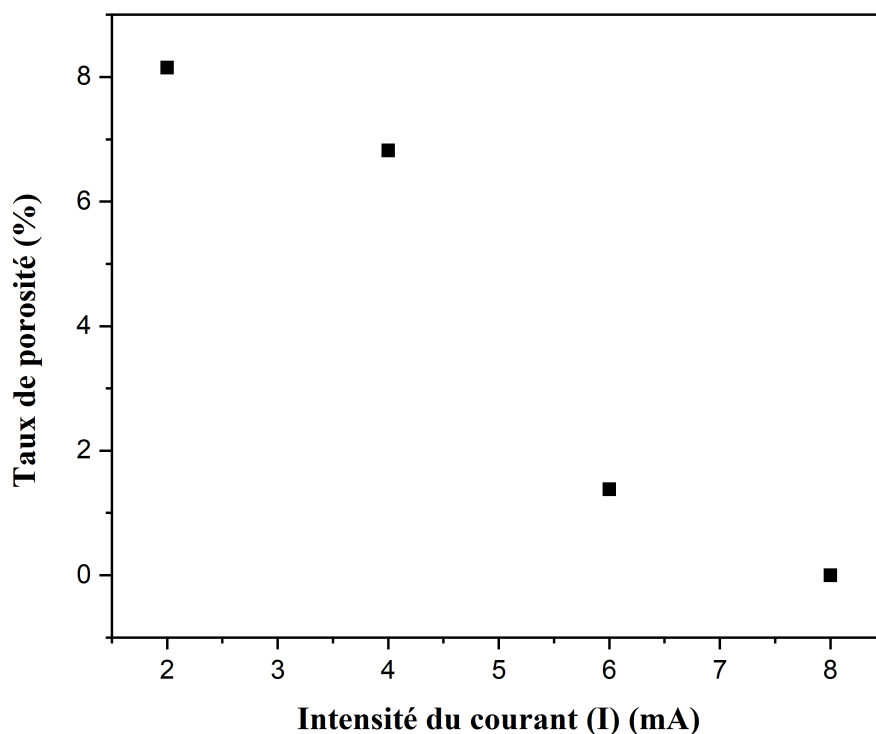


FIG. 4.24 : Courbe représentant l'évolution du taux de porosité du dépôt par la solution Ni-Dz.

### Micrographies MEB en section

La figure 4.25 montre des micrographies MEB en section du dépôt par la solution Ni-Dz pour les différentes intensités de courant. On note pour les quatre dépôts une bonne cohésion entre les particules, on ne distingue pas entre elles.

En comparant avec les micrographies en section pour les dépôts par la solution Ni-Lab (figure 4.8), on note une meilleure continuité des dépôts et des épaisseurs plus importantes : on passe de 61nm pour  $I=2\text{mA}$  à jusqu'à 141,43nm pour  $I=6\text{mA}$ . On observe également que les particules sont plus uniformes.

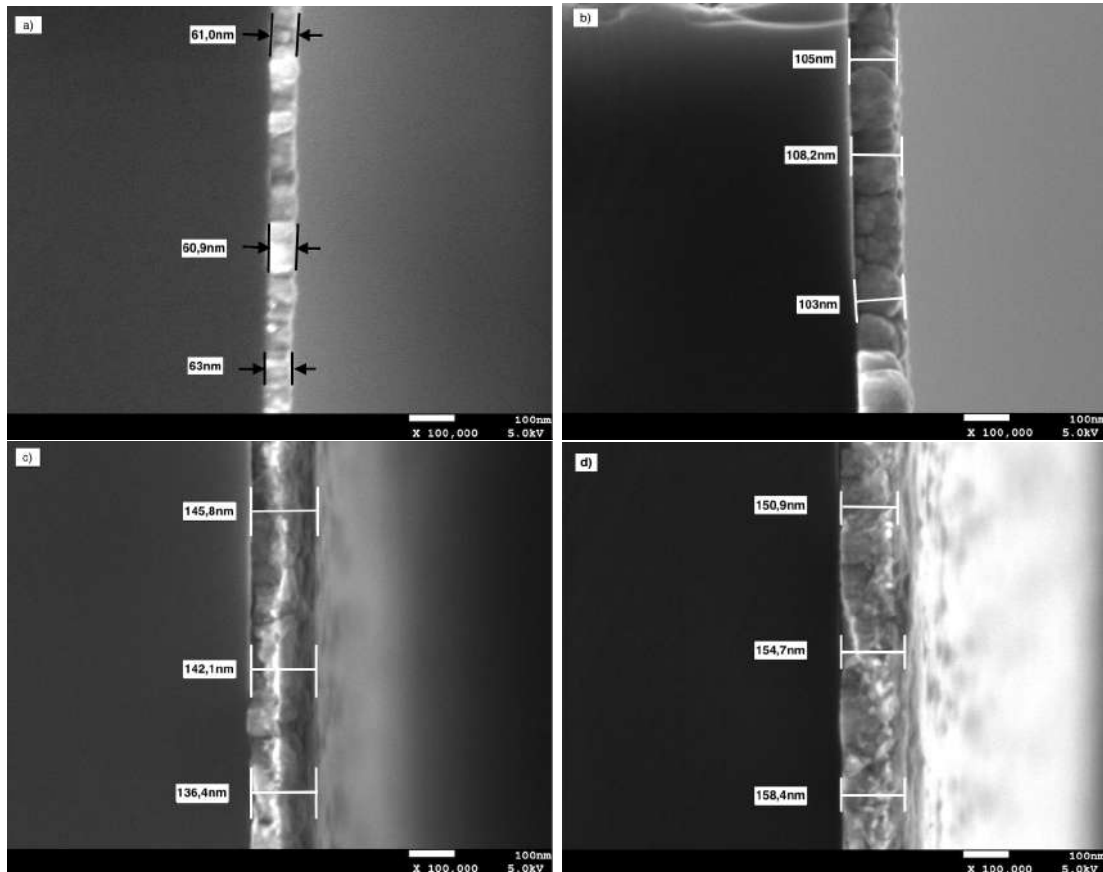


FIG. 4.25 : Micrographies MEB du dépôt de Ni-Dz en cross-section a)  $I=2\text{mA}$ , b)  $I=4\text{mA}$ , c)  $I=6\text{mA}$ , d)  $I=8\text{mA}$ .



La figure 4.26 représente l'évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de l'intensité du courant :

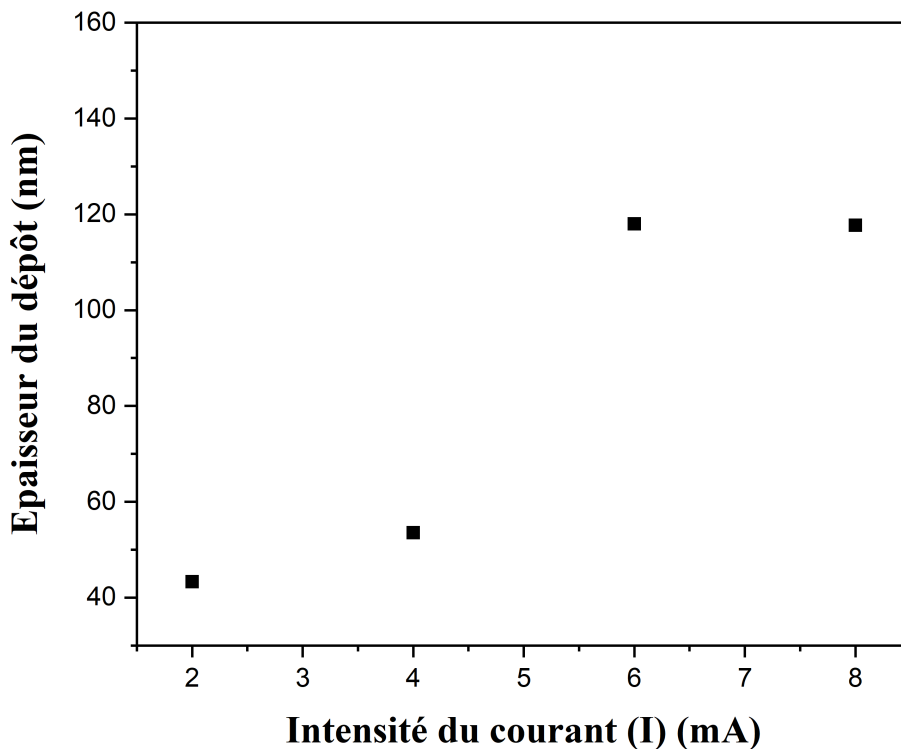


FIG. 4.26 : Courbe représentant l'évolution de l'épaisseur du dépôt par la solution Ni-Dz.

### 4.3.4 Analyse EDS des dépôts de nickel par Ni-Dz

Les figures 4.27 -4.30 montrent les analyses EDS surfaciques du dépôt de nickel par la solution commerciale Ni-Dz pour les différentes intensités de courant.

On remarque que le nickel est l'élément majoritaire pour les quatre intensités de courant. Cela confirme la réussite de nos dépôts.

## Chapitre 4. Résultats et interprétations

Pour  $I=2\text{mA}$ , les résultats de l'analyse sont similaires à ceux obtenus pour la solution Ni-Lab présentés précédemment. La teneur en silicium est la plus élevée après le nickel, cela est dû à la faible épaisseur du dépôt (Figure 4.25.a). On remarque aussi la présence d'une teneur en carbone et en oxygène, due au contact avec l'air.

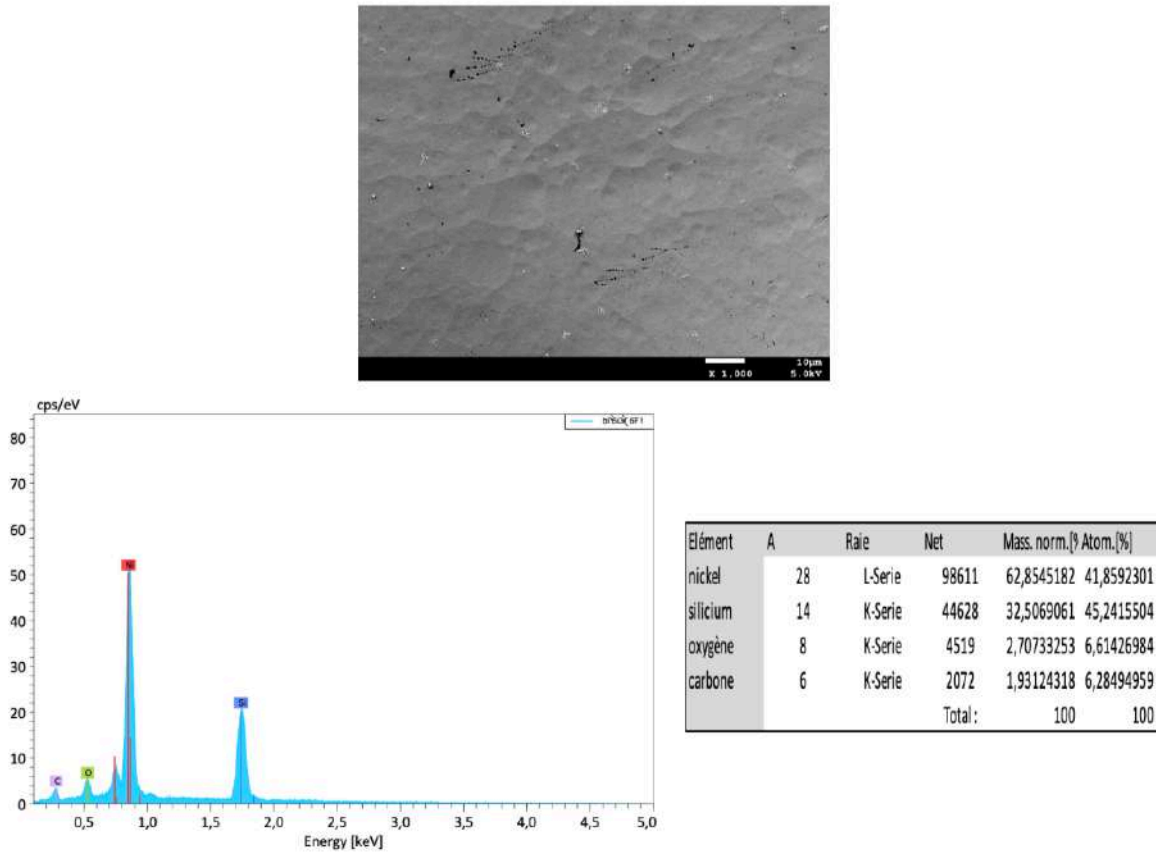


FIG. 4.27 : Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Dz sur Si pour  $I=2\text{mA}$ .

## Chapitre 4. Résultats et interprétations

Pour  $I = 4\text{mA}$ , on note que la teneur en Ni a considérablement augmenté (89.5%), cependant elle reste inférieure à celle obtenue pour la solution Ni-Lab. D'autre part, on remarque une diminution importante de la teneur en Si due à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt (figure 4.25.b). De plus, les teneurs en carbone et en oxygène ont diminué, reflétant une meilleure qualité du dépôt.

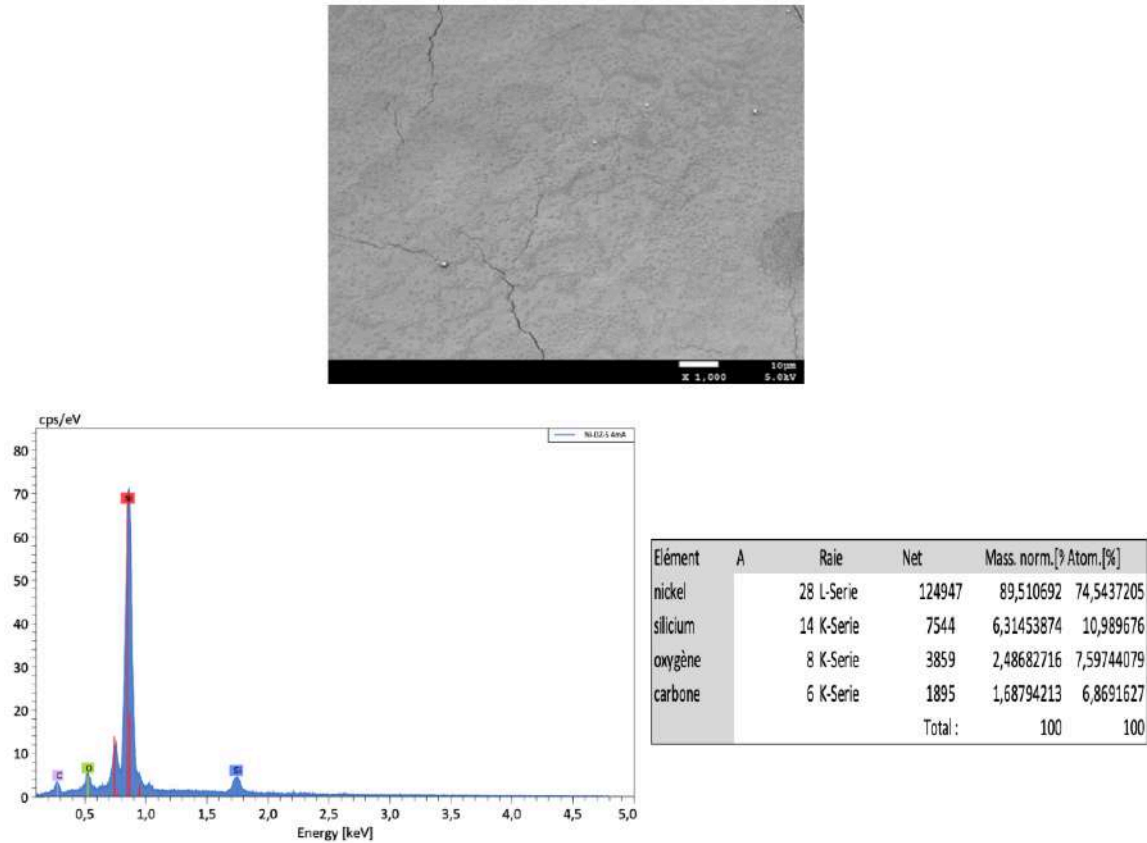


FIG. 4.28 : Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Dz sur Si pour  $I=4\text{mA}$ .

## Chapitre 4. Résultats et interprétations

Pour  $I=6\text{mA}$ , on remarque une augmentation de la teneur en Ni qui atteint 95.99%, accompagnée par une diminution de la teneur en Si. Cela s'explique par l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée comme le montre la figure 4.25.c.

En comparant avec le dépôt par la solution Ni-Lab pour la même intensité de courant, on remarque que les teneurs en oxygène et carbone sont plus faibles. Cela reflète une meilleure qualité du dépôt.

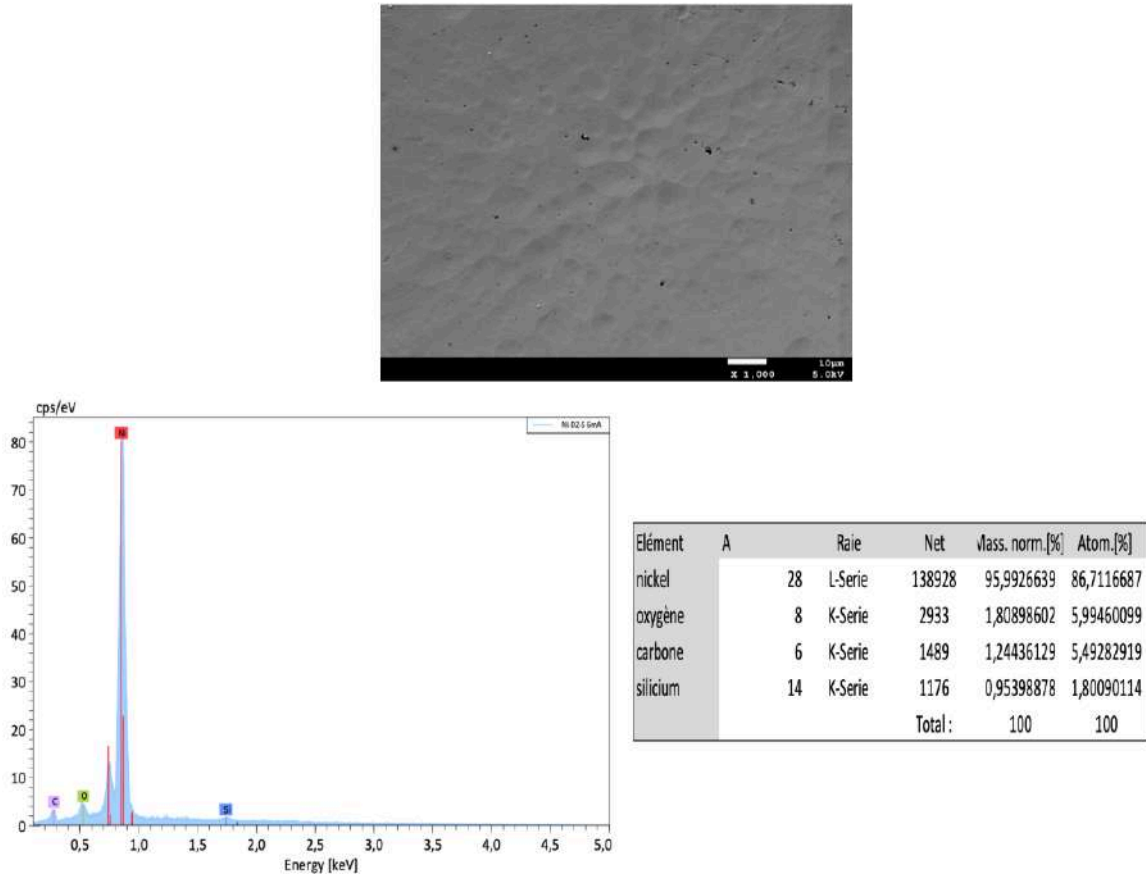


FIG. 4.29 : Analyse EDS surfacique du dépôt par la solution Ni-Dz sur Si pour  $I=6\text{mA}$ .

Pour  $I=8\text{mA}$ , l'élément prédominant est toujours le Ni (97%). On note cependant l'absence du Si. Cela est dû à la bonne cohésion entre les particules de Ni déposées qui recouvrent totalement la surface du substrat. On remarque que les teneurs en carbone et en oxygène ont légèrement diminué. En comparaison avec le dépôt par la solution Ni-Lab, le dépôt est moins oxydé (teneurs en carbone et en oxygène plus faibles). Cela confirme les résultats obtenus par la microscopie optique où l'on avait noté l'absence des taches noires supposément dues à l'oxydation de notre dépôt.

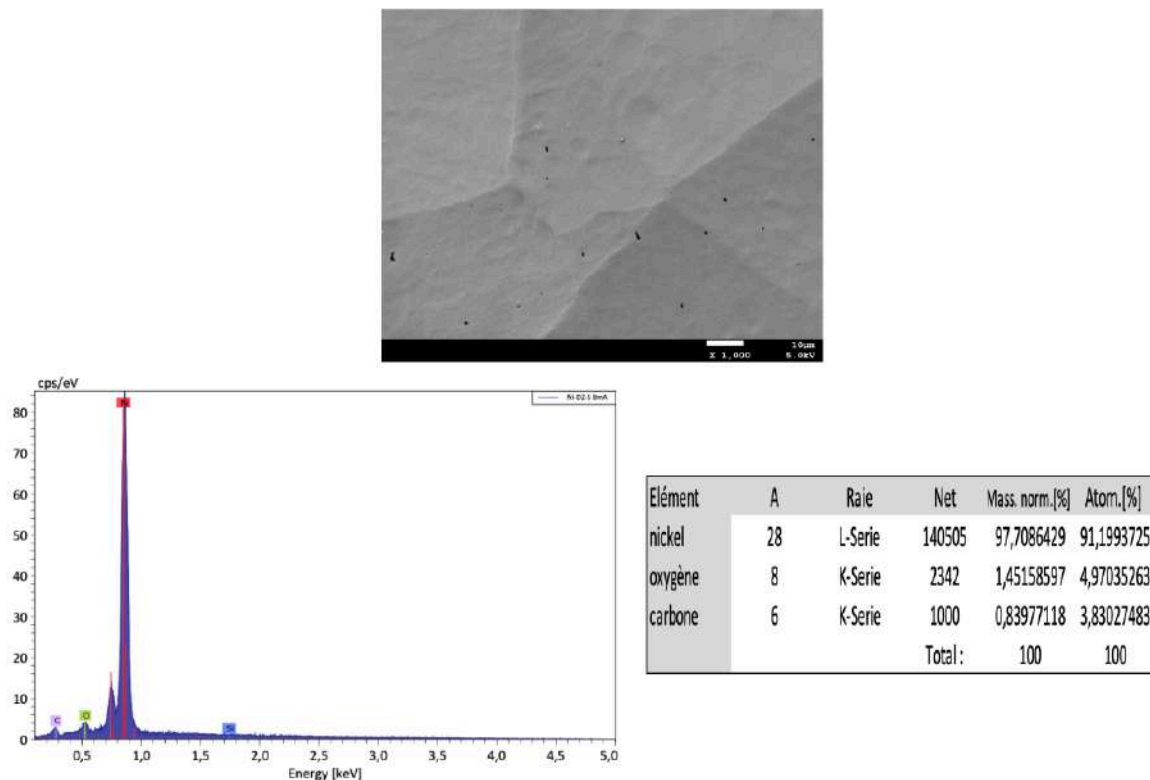


FIG. 4.30 : Analyse EDS surfacique du dépôt par Ni-Dz sur Si pour  $I=8\text{mA}$ .

### 4.3.5 Résistance par carré par la méthode des 4 pointes

La figure 4.31 présente la variation de la résistance par carré en fonction de l'intensité du courant de dépôt pour le substrat et la couche de nickel après dépôt par la solution Ni-Dz.

On note clairement que l'évolution de la résistance en fonction de l'intensité du courant de dépôt suit une fonction exponentielle décroissante : la résistance par carré diminue avec l'augmentation de l'intensité. Cela peut revenir au fait que plus l'intensité du courant est élevée, plus le nombre de particules de Ni déposées est important est donc la résistivité du substrat diminue. Ceci est en accord avec les observations MEB établies plus haut : en augmentant l'intensité du courant nous avons plus de particules déposées.

On note que la résistance par carré diminue considérablement entre  $2\text{mA}$  et  $4\text{mA}$ , de  $22.32 \Omega/\text{carr}$  à  $3.83 \Omega/\text{carr}$ . Pour  $I=6\text{mA}$  elle atteint sa valeur la plus basse de  $1.078 \Omega/\text{carr}$ , puis elle augmente légèrement à  $I=8\text{mA}$ . Cela indique qu'à partir de  $I=6\text{mA}$  le

dépôt de Ni devient plus homogène et que la surface du substrat est presque entièrement recouverte. Cette explication est en accord avec les mesures d'épaisseur par micrographies MEB cross-section.

On conclue d'après ces analyses que  $I=6\text{mA}$  est l'intensité de courant optimale pour déposer le nickel à partir de la solution Ni-Dz.

On note aussi que les valeurs de la résistance mesurées pour le dépôt réalisé par la solution Ni-Dz sont inférieures par rapport à celles mesurées pour la solution Ni-Lab. Cela peut être expliqué par la qualité supérieure des dépôts obtenus par la solution Ni-Dz où la taille des particules de Ni est plus importante avec une meilleure cohésion entre elles, une épaisseur plus élevée et une teneur plus faible en oxygène et en carbone.

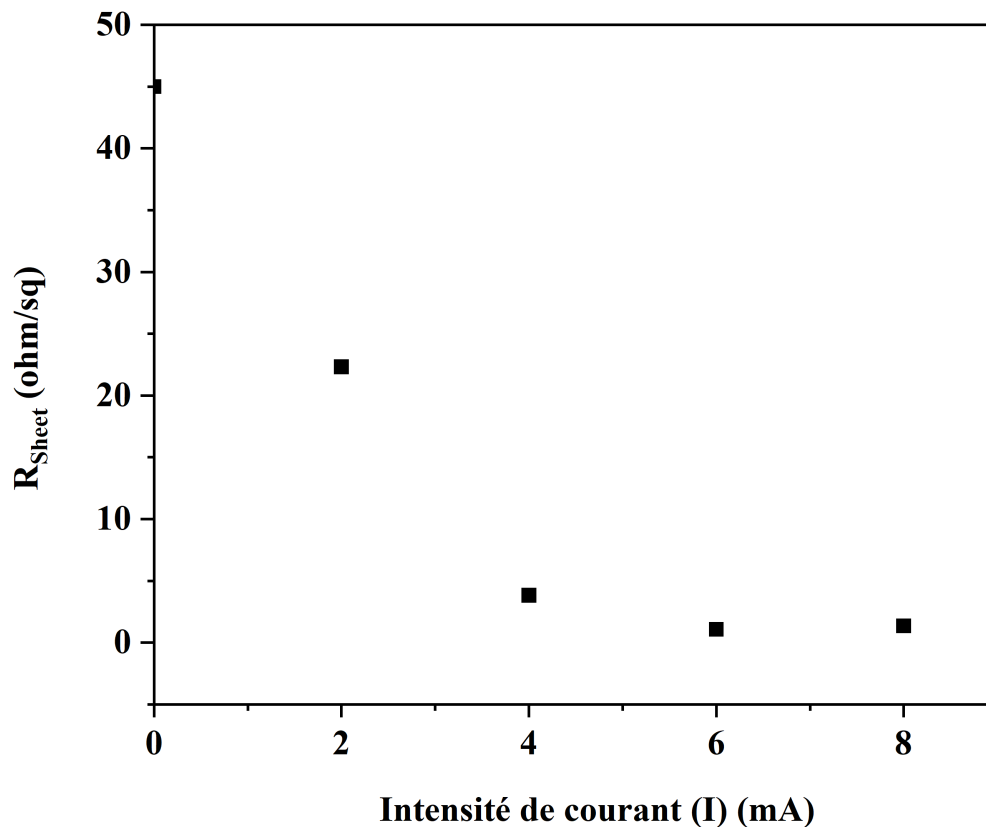


FIG. 4.31 : Variation de la résistance par carré  $R_{sheet}$  en fonction de l'intensité du courant de dépôt pour les substrats après dépôt par Ni-Dz.

### 4.3.6 Analyse XPS

La figure 4.32 présente les spectres XPS survey pour les dépôts de Ni sur Si par la solution Ni-Dz pour les différentes intensités de courant. Les mesures montrent la présence de pics de Carbone (C), Oxygène (O) et Nickel (Ni). Cela confirme la composition des dépôts réalisés et les résultats des analyses EDS présentés dans le paragraphe 4.3.4. En

comparaison avec les résultats obtenus pour la solution Ni-Lab, on remarque que le pic correspondant à l'oxygène est plus important.

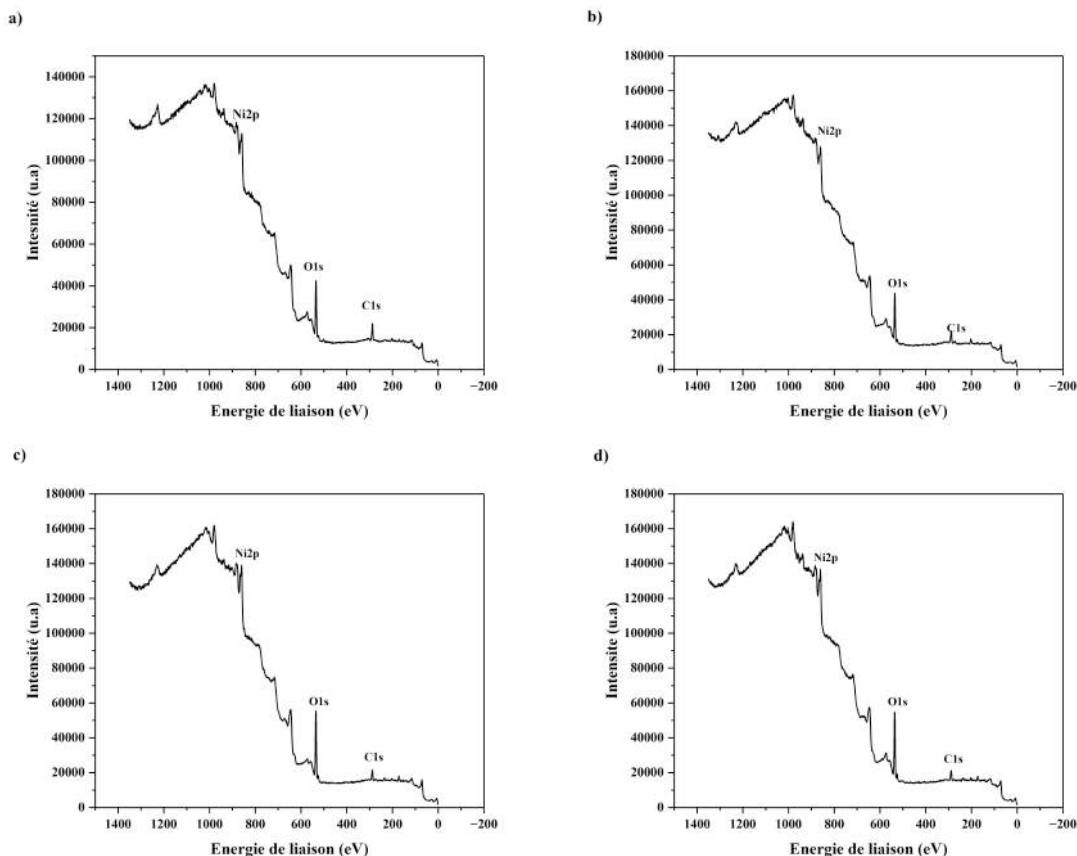


FIG. 4.32 : Spectres XPS survey des dépôts réalisés par la solution Ni-Dz pour : a)  $I=2\text{mA}$ , b)  $I=4\text{mA}$ , c)  $I=6\text{mA}$ , d)  $I=8\text{mA}$ .

Les spectres XPS de Ni2p résolu à haute énergie des dépôts Ni sur Si par la solution Ni-Dz pour les différentes intensités de courant sont illustrés dans la figure 4.33.

Les pics apparus à 856-859 eV et 873-881 eV se situent dans les plages des valeurs d'énergies de liaisons rapportées pour Ni2p<sub>2/3</sub> et Ni2p<sub>1/2</sub> respectivement [38], [39]. Le spectre de Ni2p<sub>3/2</sub> pourrait être déconvolué en trois pics, Ni (853 eV), NiO (859 eV) et  $Ni(OH)_2$  (864 eV), respectivement, ce qui indique que le nickel était partiellement oxydé à la surface [38], [40]. En comparaison avec les résultats obtenus pour la solution Ni-lab, on remarque un léger décalage vers les énergies de liaisons les plus élevées, ce qui peut s'expliquer par l'oxydation des dépôts [42]. De plus, on note l'apparition de plus de pics satellites liés à l'oxydation de la surface. Cela peut s'expliquer par la déposition d'une quantité de nickel plus importante comme le montrent les analyses EDS, ce qui augmente la réactivité avec l'oxygène.

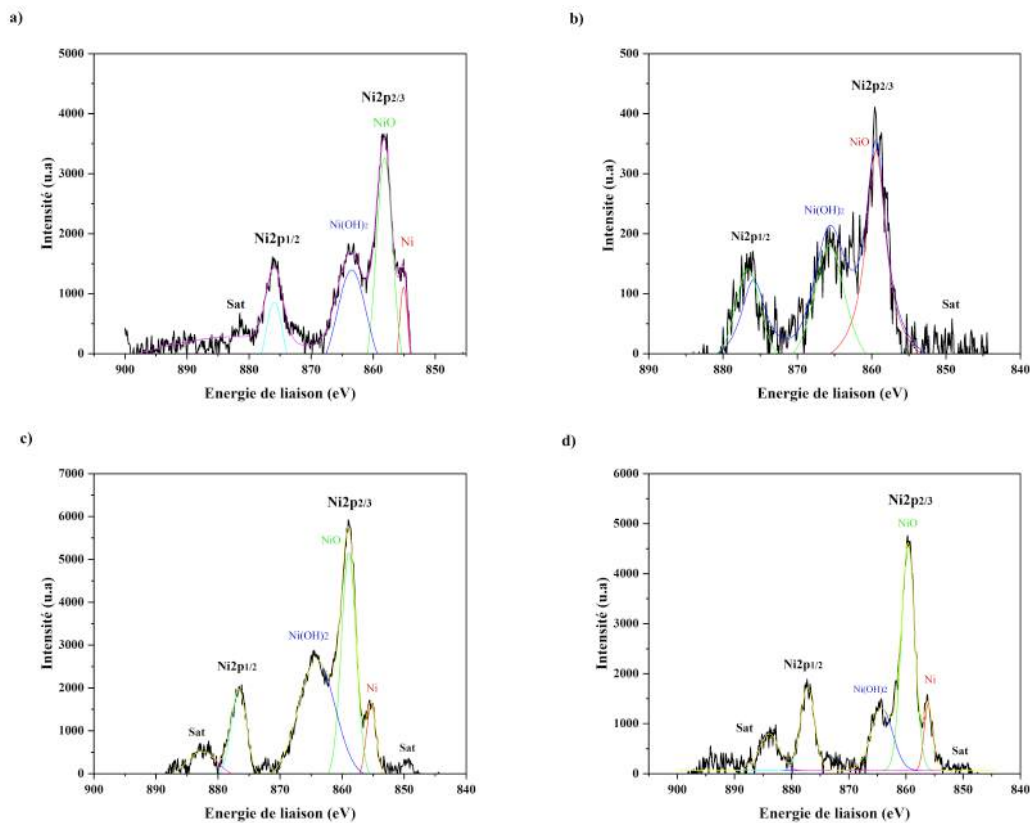


FIG. 4.33 : Spectres XPS haute résolution de Ni2p des dépôts réalisés par la solution Ni-Dz pour : a)  $I=2\text{mA}$ , b)  $I=4\text{mA}$ , c)  $I=6\text{mA}$ , d)  $I=8\text{mA}$ .

## 4.4 L'effet de la température et de l'atmosphère du recuit

Dans cette section, nous allons étudier l'effet de la température et l'atmosphère de recuit (sous  $N_2$  et sous vide) sur la formation de la phase NiSi qui réduit la résistance de contact métal-semi-conducteur. Les températures de recuit ont été choisies en se basant sur le diagramme de phase Ni-Si (figure 2.4) et les travaux rapportés dans la littérature. Les dépôts par la solution Ni-Lab et Ni-Dz choisis ont été réalisés avec l'intensité de courant  $I=4\text{mA}$  et  $I=6\text{mA}$  respectivement. Le choix de ces deux intensités de courant a été basé sur les caractérisations faites dans les deux sections précédentes où nous avons eu les meilleurs dépôts à ces deux intensités de courant.

### 4.4.1 Recuit sous atmosphère de $N_2$

Les recuits ont eu lieu dans un four sous atmosphère neutre d'azote aux températures de 350, 400, 450 et 500°C pour une durée fixe de 5 minutes.



## Dépôts par la solution Ni-Lab

### Micrographies optiques

La figure 4.34 montre les micrographies optiques des dépôts de nickel obtenus par la solution Ni-Lab après les différentes températures de recuit sous atmosphère d'azote. En comparant avec les micrographies avant recuit de la figure 4.3, la couleur n'a pas changé pour les températures 350°C et 400°C, ce qui indique qu'il n'y a pas eu d'oxydation ou brûlure. À T=450°C on remarque l'apparition de quelques taches noires qui sont encore plus prononcées et nombreuses à 500°C, ce qui laisse supposer la brûlure. Cela indique que les températures optimales pour les dépôts de nickel réalisés par Ni-Lab sont 350°C et 400°C.

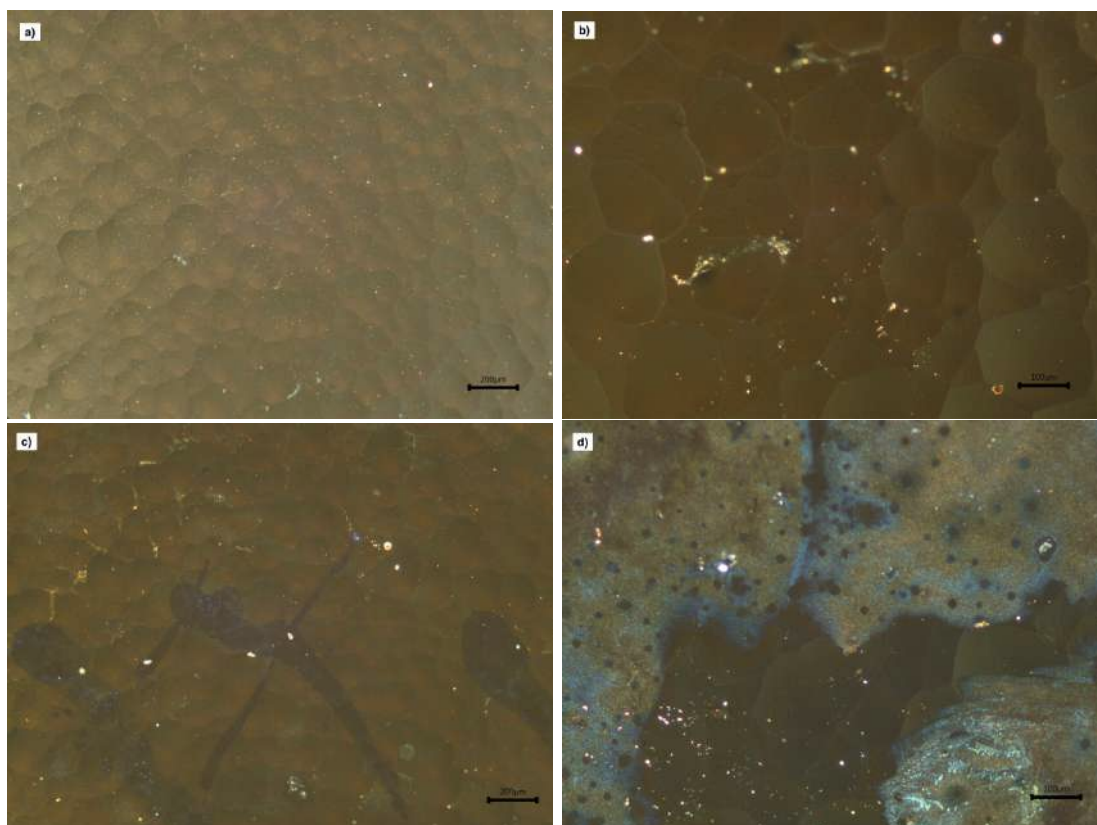


FIG. 4.34 : Micrographies optiques des échantillons Ni-Lab après recuit sous atmosphère d'azote pour a) T=350°C, b) T=400°C, c) T=450°C, d) T=500°C.

### Analyses par spectroscopie infrarouge FTIR

La figure 4.35 montre les spectres FTIR des dépôts de nickel par la solution Ni-Lab suivis de recuits à 350°C (figure 4.35.a) et 400°C (figure 4.35.b).

Les pics qui apparaissent sont notés à différentes zones des spectres :

TAB. 4.1 : Identification des pics FTIR pour 350-360°C et 400°C [43].

Température de recuit	Liaison	Nombre d'ondes	Référence
350 - 360°C	O-H	3807 - 3982	[44]
	Ni-OH	3609	[45]
	Ni-Si	2327	[46]
	Ni-O	601	[47], [48]
	Si-OH	3700	[49]
400°C	Ni-Si	2327 - 2366	[46]
	Si-OH	3700	[46]
	Si-O-Si	414	[50]
	Ni-O	601	[47], [48]
	Ni-OH	3654	[45]

On remarque d'abord la présence du pic caractéristique de la liaison Ni-Si à 2327  $cm^{-1}$  [51] après les deux recuits, ce qui prouve que la phase NiSi s'est créée. Le pic est distinctement plus large pour T=400°C, ce qui nous laisse supposer que la fraction de la phase NiSi est plus importante à 400°C par rapport à 350°C.

D'autres liaisons chimiques apparaissent à travers le spectre. Pour T=350°C on retrouve de petits pics qui correspondent aux liaisons Si-OH qui correspondent à l'eau absorbée par la surface du substrat lors du rinçage et séchage. La liaison Si-O-Si est due à l'oxyde natif de silicium (Si<sub>2</sub>O).

Pour T=400°C ces mêmes liaisons sont présentes avec l'apparition aussi de la liaison Ni-OH et Ni-O, ce qui concorde avec les résultats obtenus par l'analyse XPS. La présence de ces deux liaisons est peut être due au grossissement causé par la température de recuit plus élevée.

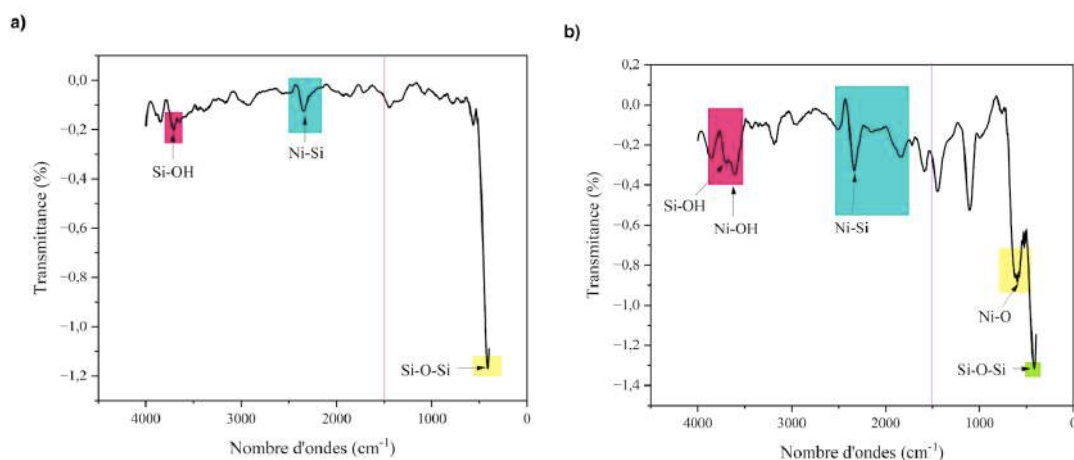


FIG. 4.35 : Spectres FTIR des échantillons Ni-Lab après recuit sous atmosphère d'azote pour a) T=350°C, b) T=400°C

## Dépôts par la solution Ni-Dz

### Micrographies optiques

La figure 4.36 montre les micrographies optiques des dépôts de nickel obtenus par la solution Ni-Dz après les différentes températures de recuit sous atmosphère d'azote. En comparant avec les micrographies avant recuit de la figure 4.19, on n'observe pas de changement important de la couleur pour  $T=350^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ , ce qui indique qu'il n'y a pas eu d'oxydation ou brûlure. À  $T=450^{\circ}\text{C}$  et  $500^{\circ}\text{C}$  on remarque le changement significatif de la couleur du dépôt qui devient sombre : c'est peut être dû à la brûlure du dépôt lors du recuit.

Cela indique que les températures optimales pour les dépôts de nickel réalisés par Ni-Dz sont aussi  $350^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ .

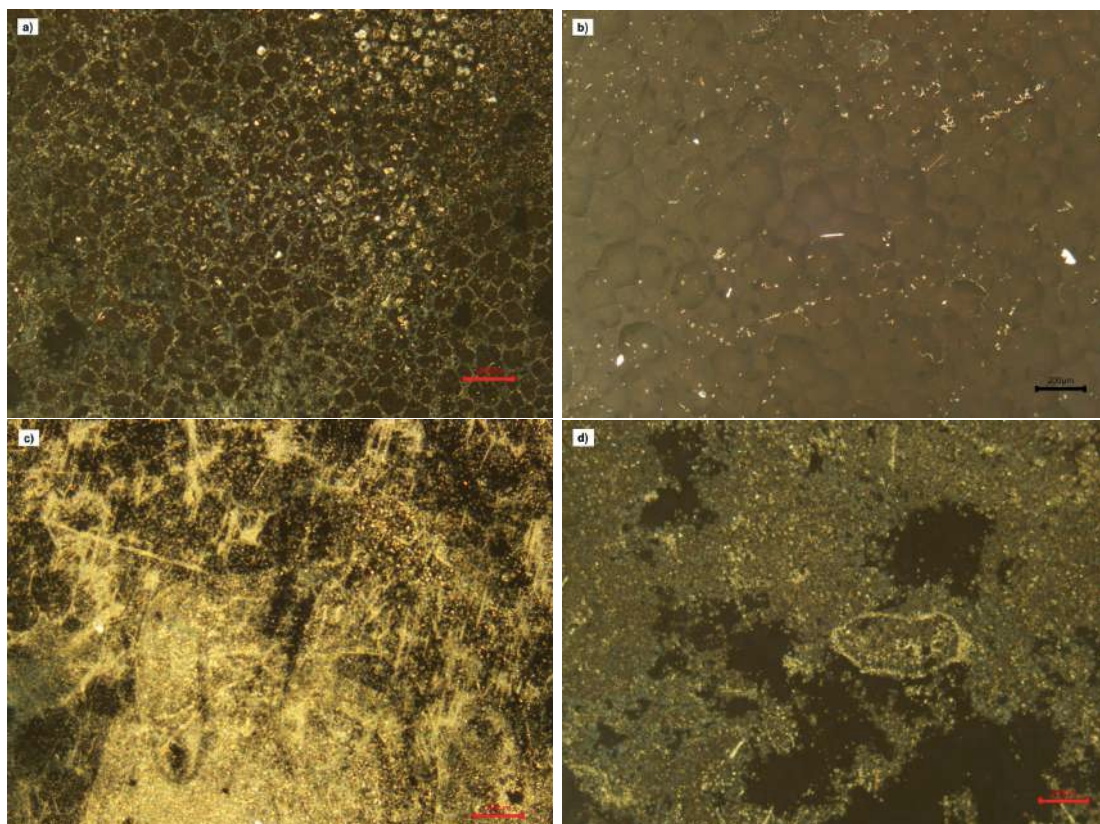


FIG. 4.36 : Micrographies optiques des échantillons Ni-Dz après recuit sous atmosphère d'azote pour a)  $T=350^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=400^{\circ}\text{C}$ , c)  $T=450^{\circ}\text{C}$ , d)  $T=500^{\circ}\text{C}$ .

### Analyses par spectroscopie infrarouge FTIR

La figure 4.37 montre les spectres FTIR des dépôts de nickel par la solution Ni-Lab suivis de recuits à  $350^{\circ}\text{C}$  (figure 4.37.a) et  $400^{\circ}\text{C}$  (figure 4.37.b).

On remarque toujours la présence du pic caractéristique de la liaison Ni-Si aux environs de  $2327\text{ cm}^{-1}$  après les deux recuits, ce qui prouve que la phase NiSi s'est créée. Cependant, l'intensité du pic est plus importante pour  $T=400^{\circ}\text{C}$  par rapport à  $350^{\circ}\text{C}$ , ce qui indique que la fraction de la phase NiSi est plus élevée. En comparant avec les spectres FTIR obtenus par la solution Ni-Lab, on note que les pics de Ni-Si sont beaucoup plus intenses :

la quantité de NiSi est plus importante pour les dépôts par la solution Ni-Dz, ceci peut être dû à la quantité de Ni plus importante déposée par Ni-Dz par rapport à Ni-Lab.

Nous remarquons ici aussi la présence d'autres liaisons chimiques à travers le spectre. Pour  $T=350^{\circ}\text{C}$  on retrouve des pics qui correspondent aux liaisons Ni-OH et O-H, attestant de la présence de l'eau absorbée par le dépôt.

Pour  $T=400$  ces mêmes liaisons sont présentes avec l'apparition aussi d'un pic étroit de Ni-O dû à la croissance des oxydes à une température de recuit élevée.

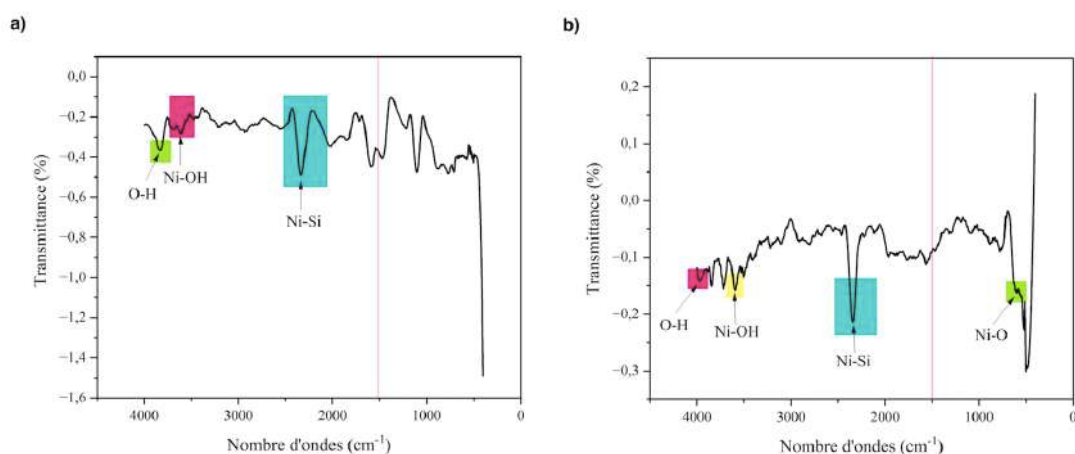


FIG. 4.37 : Spectres FTIR des échantillons Ni-Dz après recuit sous atmosphère d'azote pour a)  $T=350^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=400^{\circ}\text{C}$

### 4.4.2 Recuit sous atmosphère sous-vide

Les recuits ont eu lieu dans un four sous-vide aux températures de  $350^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$  pour une durée fixe de 5 minutes.

## Dépôts par la solution Ni-Lab

### Micrographies optiques

La figure 4.38 montre les micrographies optiques des dépôts de nickel obtenus par la solution Ni-Lab après les différentes températures de recuit sous-vide. En comparant avec les micrographies avant recuit de la figure 4.3, on remarque qu'il n'y a pas de changement de couleur de dépôt. Cela indique qu'il n'y a pas eu d'oxydation ou brûlure. Cependant, on note à la température de  $400^{\circ}\text{C}$  l'apparition de certaines taches blanches.



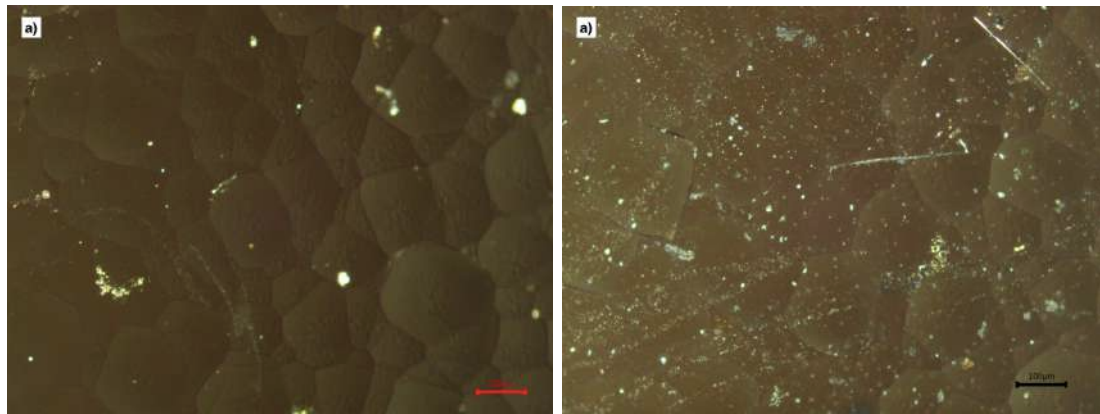


FIG. 4.38 : Micrographies optiques des échantillons Ni-Lab après recuit sous-vide pour a)  $T=350^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=400^{\circ}\text{C}$ .

### Analyses par spectroscopie infrarouge FTIR

La figure 4.39 montre les spectres FTIR des dépôts de nickel par la solution Ni-Lab suivis de recuits à  $350^{\circ}\text{C}$  (figure 4.39.a) et  $400^{\circ}\text{C}$  (figure 4.39.b).

On note pour les deux températures la présence du pic caractéristique de la liaison Ni-Si aux environs de  $2337\text{ cm}^{-1}$  cette fois-ci (décalage de  $10\text{ cm}^{-1}$  qui peut être dû à l'atmosphère du four), ce qui indique que la phase NiSi s'est formée. Cependant, l'intensité du pic est plus importante pour  $T=350^{\circ}\text{C}$  par rapport à  $400^{\circ}\text{C}$  : la fraction de la phase NiSi formée lors du recuit à  $350^{\circ}\text{C}$  est donc plus élevée.

Le spectre FTIR pour le recuit à  $350^{\circ}\text{C}$  montre aussi l'apparition des liaisons Si-OH à  $3750\text{ cm}^{-1}$  et Ni-O à  $601\text{ cm}^{-1}$ . Leur présence est probablement due à l'eau absorbée par la surface du substrat de Si ainsi que l'oxyde natif de nickel (NiO) qui existait déjà avant les traitements de recuits d'après les spectres XPS (figure 4.16).

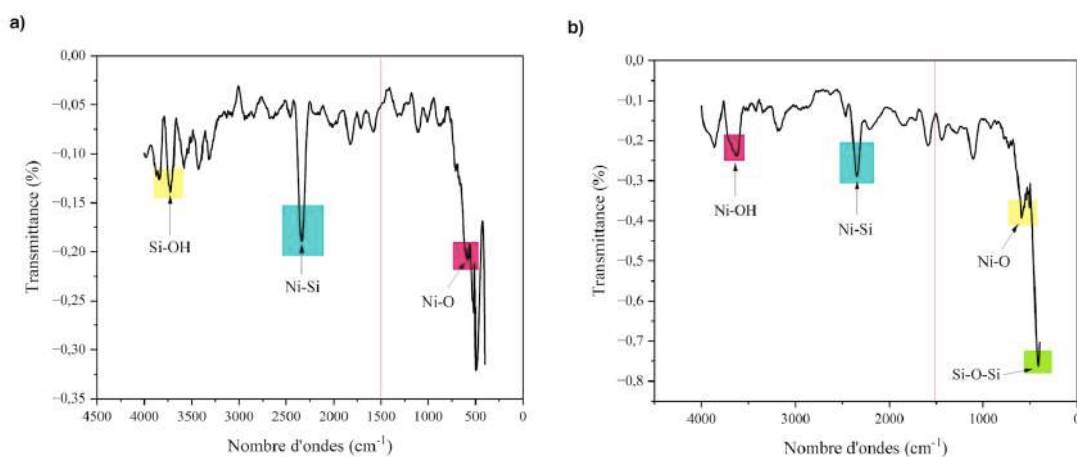


FIG. 4.39 : Spectres FTIR des échantillons Ni-Lab après recuit sous-vide pour a)  $T=350^{\circ}\text{C}$ , b)  $T=400^{\circ}\text{C}$

Pour le spectre après recuit à  $T=400^{\circ}\text{C}$ , l'intensité du pic de la liaison Ni-O due à l'oxyde natif du nickel est légèrement plus intense par rapport à celui observé précédem-

ment. Cela est expliqué par la température de recuit élevée qui provoque une croissance importante des particules de NiO déjà présentes sur les dépôts avant recuit. On note aussi l'apparition des liaisons Ni-OH et Si-O-Si à X et Y  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. La présence de ces deux liaisons est due à l'eau absorbée par la surface du dépôt ainsi que l'oxyde natif de silicium ( $\text{SiO}_2$ ).

## Dépôts par la solution Ni-Dz

### Micrographies optiques

La figure 4.40 montre les micrographies optiques des dépôts de nickel obtenus par la solution Ni-Dz après les différentes températures de recuit sous-vide. En comparant avec les micrographies avant recuit de la figure 4.19, on remarque que la couleur des dépôts devint plus sombre, suggérant la brûlure de la surface de dépôt. Cela peut être probablement expliqué par la grande quantité de Ni déposée à travers la solution Ni-Dz, ce qui augmente sa réactivité avec la température de recuit.

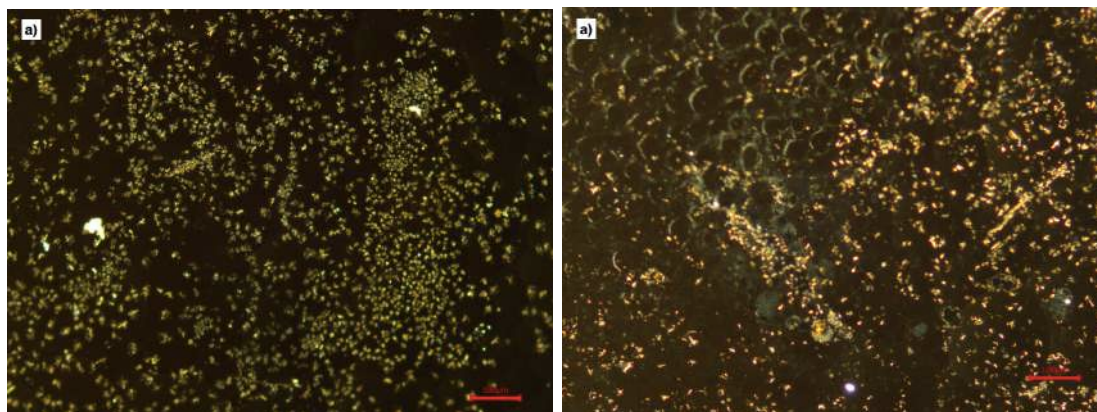


FIG. 4.40 : Micrographies optiques des échantillons Ni-Dz après recuit sous-vide pour a)  $T=350^\circ\text{C}$ , b)  $T=400^\circ\text{C}$ .

### Analyses par spectroscopie infrarouge FTIR

La figure 4.41 montre les spectres FTIR pour les dépôts de nickel par la solution Ni-Dz suivis de recuits à  $350^\circ\text{C}$  (figure 4.41.a) et  $400^\circ\text{C}$  (figure 4.41.b).

Pour les deux températures de recuit, on remarque la présence du pic caractéristique de la liaison Ni-Si aux environs de  $2337\text{ cm}^{-1}$ , ce qui indique que la phase NiSi s'est formée. Néanmoins, l'intensité du pic est beaucoup plus faible par rapport aux pics observés pour les dépôts par la solution Ni-Lab : la phase NiSi s'est créée, mais sa fraction est nettement plus inférieure. Nous remarquons ici aussi la présence d'autres liaisons chimiques à travers le spectre. Pour  $T=350^\circ\text{C}$ , on retrouve des pics qui correspondent aux liaisons Si-OH et Ni-OH, attestant de la présence de l'eau absorbée par le substrat et le dépôt.

Pour  $T=400^\circ\text{C}$ , on retrouve uniquement la liaison Ni-OH à  $3500\text{cm}^{-1}$ , attestant de la présence de l'eau absorbée par le dépôt avant le traitement de recuit, tel qu'il est montré par les analyses XPS (figure 4.32).

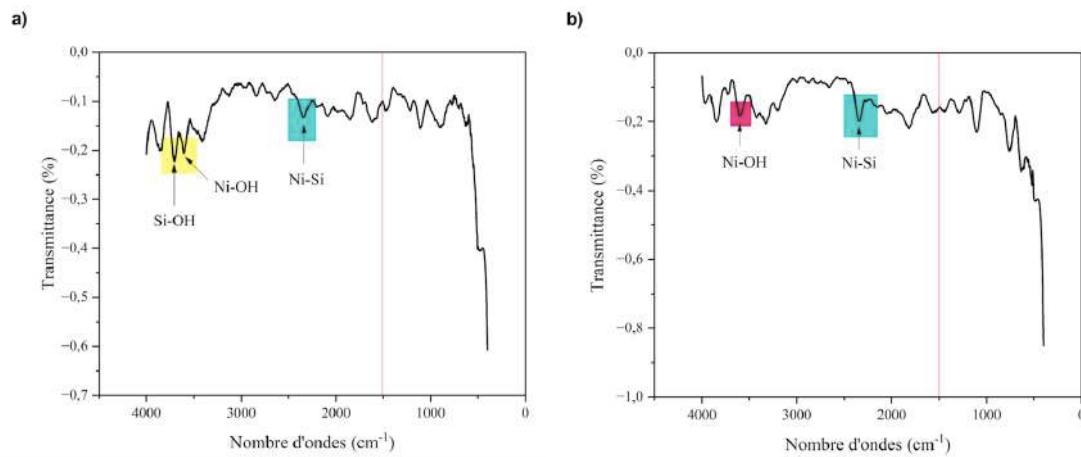


FIG. 4.41 : Spectres FTIR des échantillons Ni-Dz après recuit sous-vide pour a) T=350°C, b) T=400°C

### 4.5 Conclusion du chapitre

Ce chapitre nous a permis de présenter les résultats expérimentaux obtenus pour les dépôts électrochimiques du nickel utilisé comme couche d'accrochage pour les contacts en cuivre dans les cellules solaires par le biais de deux solutions différentes. Dans la première partie de travail, nous avons optimisé les intensités de courants de dépôt optimales pour chaque solution grâce aux caractérisations physico-chimiques. Dans la deuxième partie, nous avons optimisé les paramètres de recuit (température, atmosphère) pour la formation de la phase NiSi qui réduit la résistance de contact métal/semi-conducteur.

# Conclusions et perspectives

Ce travail a abordé les caractérisations structurales et électriques de la couche de nickel électro-déposée sur silicium dans le contexte des applications photovoltaïques. Les principales conclusions de notre recherche sont les suivantes :

- La déposition de la couche de nickel sur le silicium par voie électrochimique a été réussie en utilisant deux solutions de déposition différentes (Ni-Lab et Ni-Dz).
- La variation de l'intensité de courant de déposition montre que les propriétés électriques et structurales du dépôt de nickel dépendent de l'intensité électrique appliquée. L'intensité de courant optimale pour la solution Ni-Lab est de 4 mA, tandis que celle pour la solution Ni-Dz est de 6 mA.
- Les variations de température et d'atmosphère de recuit visant à déterminer les paramètres optimaux pour la formation de la phase NiSi pour les deux solutions de dépôt montrent que le recuit optimal pour la solution Ni-Lab est à 350°C sous vide, tandis que celui pour la solution Ni-Dz est à 400°C sous atmosphère d'azote ( $N_2$ ).

En guise de perspective, il serait souhaitable d'étudier en détails la résistance de contact entre la couche de nickel et le substrat de silicium après recuit par la méthode TLM (Transmission Line Model).

Il serait également pertinent de réaliser une diffraction des rayons X (DRX) afin de calculer la fraction de la phase NiSi ainsi que ses paramètres structuraux.

En outre, une analyse microstructurale plus approfondie à l'aide du Microscope Électronique à Transmission (MET) permettrait d'observer la phase NiSi.

Enfin, une autre perspective intéressante serait d'effectuer des études de vieillissement et de stabilité à long terme de la couche de nickel pour évaluer sa durabilité et son comportement à long terme dans des conditions réelles d'utilisation, avec pour objectif final la réalisation des cellules photovoltaïques contenant les contacts Cu/Ni.



# Bibliographie

- [1] S. D. VECCHI, « Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonction de silicium et contacts interdigités », thèse de doct., INSA Lyon, 2013.
- [2] C. BOULORD, « Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement. », thèse de doct., Institut national des sciences appliquées de Lyon., 2011.
- [3] O. DJEMA, *Dépôt électrochimique et électroless de couches métalliques pour la stabilisation des couches de cuivre sur les cellules solaires*. CRTSE, 2022.
- [4] K. HAMDANI, « Elaboration par voie chimique de matériaux nanostructurés à base d'oxydes métalliques pour la conversion photovoltaïque », thèse de doct., Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, 2020.
- [5] M.SZE, *Physics of semiconductor devices*, 3rd. John Wiley et Sons, Ltd, 2007.
- [6] C. HU, *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits*. Prentice Hall, 2010.
- [7] L. BAILLY, « Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface », thèse de doct., Université de Bordeaux, 2010.
- [8] [HTTP ://ENERGIE28.BLOGSPOT.COM/...](http://energie28.blogspot.com/), Dernière consultation : 30/03/2023.
- [9] T. SCHUTZ-KUCHLY, « Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques », thèse de doct., Aix-Marseille Université, 2011.
- [10] Y. BOYE, « Réalisation de cellules solaires intégrées par oxydation localisée d'un substrat de silicium fritté poreux », thèse de doct., Université d'Orléans, 2016.
- [11] R.CHAMPORY, « Cellules solaires silicium ultra-minces nanostructurées : conception électro-optique et développement technologique », thèse de doct., Lyon, 2016.
- [12] I. BOUTRIA, *Etude expérimentale des contacts électriques Ag/Si (n+) destinés à l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires à base de silicium*. 2018.
- [13] F. JAY, « Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïque à haut rendement : cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l'oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium », thèse de doct., Université Grenoble Alpes, 2016.
- [14] L. ZOUGAR, « Contribution à l'étude de nouvelles voies de passivation par dépôt combiné de multicouches oxydées sur la face arrière de cellules solaires au silicium multicristallin et à contacts sérigraphiés », thèse de doct., USTHB, 2019.

- [15] M. BENABDELAZIZ et E. H. BRITEL, *Influence des paramètres de co-diffusion sur les propriétés électriques d'une cellule photovoltaïque de type n*. 2020.
- [16] D.KING et M.BUCK, « Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells », *Proceedings of the 2nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, p. 303-308,
- [17] S. THIBERT, « Étude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques au silicium », thèse de doct., Université Grenoble Alpes, 2014.
- [18] M. GRAU, « Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudre », thèse de doct., INSA Lyon, 2012.
- [19] C. MOLTO, « Understanding reaction mechanisms of electrochemical metallization processes used for silicon photovoltaic cells », thèse de doct., Université Paris-Saclay, 2020.
- [20] A. U. REHMAN et S. H. LEE, « Review of the Potential of the Ni/Cu Plating Technique for Crystalline Silicon Solar Cells », *Materials*, t. 7, p. 1318-1341, 2014.
- [21] C. SEDRATI, *Etude de barrières de diffusion en vue d'application entre le nickel et le silicium*. 2010.
- [22] B. IMBERT, « Étude de la formation du siliciure de Nickel-Platine intégré dans la fabrication de transistors CMOS pour les technologies 65 et 45 nm », thèse de doct., INP Grenoble, 2009.
- [23] F. CACHO, « Etude de simulation de la siliciurisation du nickel : application dans les technologies MOS », thèse de doct., L'Ecole des Mines de Paris, 2005.
- [24] S. TAPIN-LINGUA et V. MEYER, « Les techniques de microscopie : application à l'étude des matériaux lignocellulosiques », *Informations forêt*, 2007.
- [25] B. INKSOM, « Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterizations », *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, p. 17-43, 2016.
- [26] F. A. STEVIE et C. L. DONLEY, « Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy », *J. Vac. Sci. Technol. A* 38, 063204 (2020),
- [27] W. EL-HUNI, « Modélisation de cellules solaires multi-tandem bas coût et très haut rendement à base de nitrures des éléments III-V », thèse de doct., Université Paris Saclay, 2016.
- [28] A. JAMES, « Développement de méthodes de caractérisation chimiques de surface en support à l'amélioration des procédés de la microélectronique avancée », thèse de doct., Université Claude Bernard Lyon 1, 2015.
- [29] M. DALIBART et L. SERVANT, « Spectroscopie dans l'infrarouge », *Techniques de l'ingénieur*, p. 17-43, 2000.
- [30] F. ROUESSAC et A. ROUESSAC, *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes*. Dunod, 2000.
- [31] K. HEMDANI, « Elaboration par voie chimique de matériaux nanostructurés à base d'oxydes métalliques pour la conversion photovoltaïque », thèse de doct., Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2020.

- [32] W. BRUGEL, *An introduction to infrared spectroscopy*. Methuen et Co. Ltd, 1962.
- [33] F. CHABANE, *Synthèse et élaboration d'anodes à base de  $\text{Sn}(1-X)(M)x\text{O}_2$  pour application de batterie au lithium*. École Nationale Polytechnique, 2022.
- [34] Y.-S. PARK, C. Y. AN, P. K. KANNAN et al., « Fabrication of dendritic silver-coated copper powders by galvanic displacement reaction and their thermal stability against oxidation », *Applied Surface Science*, t. 389, p. 865-873, 2016.
- [35] K. BARA, *Dépôt de nanoparticules de Nickel sur un substrat d'Argent et de Silicium*. 2017.
- [36] T. C. DAO et T. Q. N. LUONG, « Fabrication of uniform arrays of silver nanoparticles on silicon by electrodeposition in ethanol solution and their use in SERS detection of difenoconazole pesticide », *RSC Adv.*, t. 10, p. 40 940-40 947, 67 2020.
- [37] W. CHEHBOUB, *Effet des recuits thermiques sur la stabilisation de la couche de cuivre dans une cellule solaire en Silicium*. ENSMM Annaba, 2016.
- [38] Z. QIN, W. ZHANG, M. YU, L. CUI, X. CAO et J. LIU, « Super-light Cu@Ni nanowires/graphene oxide composites for significantly enhanced microwave absorption performance », *Scientific Reports*, t. 7, déc. 2017.
- [39] N. PANT, M. YANAGIDA, Y. SHIRAI et K. MIYANO, « Effect of different surface treatments of sputtered NiO X on the photovoltaic parameters of perovskite solar cells : A correlation study », *Applied Physics Express*, t. 13, fév. 2020.
- [40] H. NESBITT, D. LEGRAND et G. BANCROFT, « Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductor and Ni insulators », *Physics and Chemistry of Minerals*, t. 27, p. 357-366, mai 2000.
- [41] N. KLOCHKO, G. KHRYPUNOV, V. KOPACH et al., « Ultrasound assisted nickel plating and silicide contact formation for vertical multi-junction solar cells », *Solar Energy*, t. 98, 2013.
- [42] K. LAHTONEN, M. LAMPIMÄKI, M. HIRSIMÄKI et M. VALDEN, « Kinetic hindrance during the surface oxidation of Cu(100)-c(10×2)-Ag », *The Journal of chemical physics*, t. 129, p. 194 707, déc. 2008.
- [43] A. MOUSSI, L. MAHIOU, M. MOURAD et al., « Electroless Plating, a Simple Route for Nickel Deposition for Solar Cells », oct. 2016.
- [44] C. WONG, H. WONG, M. CHAN, C. KOK et H. CHAN, « Minimizing hydrogen content in silicon oxynitride by thermal oxidation of silicon-rich silicon nitride », *Microelectronics Reliability*, t. 46, n° 12, p. 2056-2061, 2006.
- [45] R. NARES, J. RAMÍREZ, A. GUTIERREZ-ALEJANDRE et R. CUEVAS-GARCÍA, « Characterization and Hydrogenation Activity of Ni/Si(Al)-MCM-41 Catalysts Prepared by Deposition–Precipitation », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, t. 48, p. 1154-1162, sept. 2008.
- [46] F. TEMPLIER, L. VALLIER, R. MADAR, J.-C. OBERLIN et R. DEVINE, « Millitorr range PECVD of a-SiO<sub>2</sub> films using TEOS and oxygen », *Thin Solid Films*, t. 241, n° 1, p. 251-254, 1994.

- [47] M. V. NIKOLIĆ, V. BLAGOJEVIĆ, K. PARASKEVOPOULOS et al., « Far infrared properties of sintered NiO », *Journal of the European Ceramic Society*, t. 27, p. 474-469, 2007.
- [48] A. K. SHARMA, S. DESNAVI, C. DIXIT, U. VARSHNEY et A. SHARMA, « Extraction of Nickel Nanoparticles from Electroplating Waste and Their Application in Production of Bio-diesel from Biowaste », *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, t. 6, 2014.
- [49] K. RUMPF, P. GRANITZER, P. PÖLT, A. REICHMANN et H. KRENN, « Fabrication and optical properties of a self-organized ferromagnetic Ni/Si-nanocomposite », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, t. 316, n° 2, p. 114-117, 2007.
- [50] P. INNOCENZI, P. FALCARO, D. GROSSO et F. BABONNEAU, « Order–Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure in Self-Assembled Mesostructured Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy », *The Journal of Physical Chemistry B*, t. 107, n° 20, p. 4711-4717, 2003.
- [51] A. INFANTES-MOLINA, J. MÉRIDA-ROBLES, P. BRAOS-GARCÍA et al., « Nickel supported on porous silica as catalysts for the gas-phase hydrogenation of acetonitrile », *Journal of Catalysis*, t. 225, n° 2, p. 479-488, 2004.