

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de métallurgie

Centre de recherche en technologie des semi conducteur



MÉMOIRE DE PROJET FIN D'ETUDE  
Pour l'obtention du **diplôme d'Ingénieur d'Etat**  
**En** Génie des matériaux

**Presenté par :** ADMANE Aimad-Eddine  
BOUABDALLAH Mahfoud

**Sujet**

**Etude de la métallisation d'un émetteur p+ par un  
alliage Ag/Al**

Soutenu publiquement, le 06/07/2023, devant le jury composé de :

Mme.	MERMOUL Somia	MAA	à l'ENP	Présidente
M.	DJEMA Oussama	MRB	à CRTSE	Examinateur
M.	BOUCHEHAM Abdelghani	MRA	à CRTSE	Encadrant
M.	LARIBI Merzak	Professeur	à ENP	Encadrant

---

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de métallurgie

Centre de recherche en technologie des semi conducteur



MÉMOIRE DE PROJET FIN D'ETUDE  
Pour l'obtention du **diplôme d'Ingénieur d'Etat**  
**En** Génie des matériaux

**Presenté par :** ADMANE Aimad-Eddine  
BOUABDALLAH Mahfoud

**Sujet**

**Etude de la métallisation d'un émetteur p+ par un  
alliage Ag/Al**

Soutenu publiquement, le 06/07/2023, devant le jury composé de :

Mme.	MERMOUL Somia	MAA	à l'ENP	Présidente
M.	DJEMA Oussama	MRB	à CRTSE	Examinateur
M.	BOUCHEHAM Abdelghani	MRA	à CRTSE	Encadrant
M.	LARIBI Merzak	Professeur	à ENP	Encadrant

# Dédicaces

Je commencerai bien évidemment par les deux premières connaissances que j'ai faites dans ma vie, un couple en diamant que Dieu vous bénisse et vous protège. Pour tout ce qui s'est passé en juillet 2018, votre soutien pendant cette période a fini par fleurir. À toi HADJIII, pour le caractère de ténacité qui me donne la force de toujours résister aux obstacles que tu m'as transmis parmi d'autres. À toi HADJIYAAA, pour ton intransigeance qui me pousse toujours vers l'excellence. Ce travail est le fruit de vos sacrifices pour mon éducation et ma formation... Que vous trouviez en moi la source de fierté... Je n'arriverai jamais à leur exprimer ma gratitude... À qui je dois tout... À mes parents... À mon frère Badis qui a toujours été près de moi et pour ces allers-retours afin de me récupérer et me déposer, à ma petite sœur Ihssene pour son existence, car sa présence seulement a été suffisante pour m'apaiser et me soutenir. À mes deux grandes mères Ouerdia et Fatma pour toute votre sagesse transmise et tous mes vacances chez vous que dieu vous protège. À toute la grande famille et mes cousins.

À mon binôme le légendaire Mahfoud, qui a vécu avec moi toute cette aventure depuis la 3ème année, qui a demandé une très grande volonté et patience, pour tous les allers-retours au centre et les galères qu'on a vécues kif-kif, je te retrouverai dans de plus grandes réussites inshallah.

À mes très chers amis : Fouzi Gambita, Anis S'habna, Younes le Blidi, Chayeb, Boudi Habibo, Samy Kalakilou, Sofia et Hayatooo, la team Tamenrassert 2022, tout le CAP qui a été une époque en OR dans mon passage à l'ENP et bien sûr le comité 2022.

À toi, mon frère d'arme, que Dieu te protège et comme aujourd'hui tu vas être parmi nous inshallah, à toi ARIBOSS L'BOSS, tu es pour toujours un être cher pour nous tous.

À toi qui peut-être un A de plus dans ma vie.

**Aimad (El-Admadi) ...**

# Dédicaces

Ce travail est le fruit de plusieurs années de labeur, je voudrais adresser mes remerciements à toutes les personnes qui ont participés de près ou de loin à cette réalisation. En commençant par mes chers parents, leurs soutien inconditionnel durant les moments de doutes mais aussi les moments de joie, seront à jamais les plus gros moteurs pour ma motivation et mon envie de les rendre fiers, merci pour tous les sacrifices que vous avez fait pour moi, j'espère un jour être à la hauteur de vous rendre un epsilon de cela. Ma très chère soeur Lyliya et mon très cher frère Hichem, je vous souhaite un parcours plus fructueux et enrichissant encore que le mien. A mon fabuleux binôme qui est devenu un frère Admane Aimad Eddine, merci pour tous les moments de rigolade, de travail, de persévérance, et merci pour le soutien moral inébranlable, je te souhaite toute la réussite du monde ! A toutes les merveilleuses rencontres que j'ai pus faire au cours de mes années à l'Ecole Nationale Polytechnique, je ne vous oublierai jamais, aux membres du CAP qui sont devenus bien plus que des amis, à l'équipe Charity Trip 2022 ma seconde famille, à mes chères camarades de classe, merci pour tous les moments magnifique. A tous mes amis de Tlemcen. Aux professeurs qui auront sus marqué mon esprit durant mon cursus, merci pour vos effort, votre dévotion et votre transmission du savoir. Ce travail nous est dédié a tous.

**MERCI !**

**Bouabdallah Mahfoud**

# Remerciement

En tout premier lieu, nous tenons à remercier le bon Dieu, de nous avoir donné le privilège et l'opportunité d'étudier, ainsi que la force, le courage et la patience pour dépasser toutes les difficultés et accomplir ce travail après 5 ans de dure labeur. La réalisation de ce mémoire à été possible grâce à l'apport de plusieurs personnes auxquels nous souhaitons représenter nos remerciements. Nous adressons donc nos remerciements à notre encadrant au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs (CRTSE) **Mr Boucheham Abdelghani** pour le temps, l'accueil et la confiance qu'il nous a accordé en nous proposant ce sujet, sans oublier l'ensemble du personnel du CRTSE pour leur bienveillance, leur aide ainsi que le temps qu'ils nous ont attribuées pour mener à bien notre travail, En particulier **Mr. A.MINARE** pour son expertise et son expérience qui n'a d'égale que sa gentillesse, **Mr.O.DJEMAA** et **Mr.K.DERKAOUI** qui nous ont supervisés et aider pour l'analyse XPS, **Mr.A.MANSERI** pour les résultats MEB. Nos remerciements s'adressent tout naturellement à notre encadrant académique **Pr. M.LARIBI** pour son soutien, et ces conseils. Nous exprimons aussi notre profonde reconnaissance à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont accordées en acceptant de lire et d'examiner notre travail. Nous exprimons également notre gratitude à la famille polytechnicienne notamment aux enseignants du département Génie des matériaux auxquels nous devons notre formation d'ingénieurs.

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

## ملخص

توصيل المشع  $p^+$  مع معجون طباعة الفضة قد يؤدي إلى مقاومات اتصال محددة مرتفعة، مما يعتبر ضعيفاً نسبياً بالمقارنة مع جهات الاتصال القائمة على الفضة مع الاتصالات  $n^+$  المنقوعة بالفوسفور والتي تتمتع بمقاومات اتصال محددة منخفضة. إضافة الألومنيوم إلى المعجون يؤدي إلى تقليل مقاومة الاتصال المحددة. هدف هذا العمل هو دراسة تأثير إضافة الألومنيوم في المعجون، ولذلك ستُستخدم طريقتان لتصفية المعدن بالإضافة إلى تقنيات متنوعة للتوصيف.

**الكلمات المفتاحية:** الترسيب المعدني، الطباعة الشاشية، السيليكون

## Abstract

The contact of the  $p^+$  emitter with Ag screen-printing pastes can lead to high specific contact resistances, which is rather poor compared to Ag-based contacts with phosphorus-doped  $n^+$  junctions exhibiting low specific contact resistances. The addition of Al to the paste results in a lower specific contact resistance. The objective of this work is to study the effect of adding aluminum to the paste. For this purpose, two metallization methods will be used along with various characterization techniques.

**Keywords:** Métallization, screen-printing, silicon...

## Résumé

La mise en contact de l'émetteur  $p^+$  avec des pâtes de sérigraphie Ag peut conduire à des résistances de contact spécifiques élevées, ce qui est plutôt médiocre par rapport aux contacts à base d'Ag avec des jonctions  $n^+$  dopées au phosphore présentant de faibles résistances de contact spécifiques. L'ajout d'Al à la pâte conduit à une résistance de contact spécifique plus faible. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'ajout d'aluminium dans la pâte, pour cela deux méthodes de métallisation seront utilisées ainsi que diverses techniques de caractérisation.

**Mots Clé :** Métallisation, cellules, silicium...

# Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Nomenclature

<b>Introduction Générale</b>	<b>14</b>
<b>1 Energie solaire et cellule photovoltaïque</b>	<b>15</b>
1.1 L'énergie . . . . .	15
1.1.1 L'énergie solaire dans le monde . . . . .	17
1.1.2 L'énergie solaire en Algérie . . . . .	19
1.2 Effet photovoltaïque . . . . .	20
1.2.1 Rappel sur les semi-conducteur et la jonction PN . . . . .	20
1.2.2 Effet photovoltaïque . . . . .	25
1.2.3 Modélisation électrique et caractéristique physique d'une cellule photovoltaïque . . . . .	26
1.3 Contact métal semi-conducteur . . . . .	29
1.3.1 Les types de pertes . . . . .	29
1.3.2 Modèle du contact métal semi-conducteur . . . . .	29
1.3.3 Phénomène de diffusion . . . . .	34
1.4 Fabrication d'une cellule photovoltaïque . . . . .	35
1.4.1 Silicium monocristallin . . . . .	36
1.4.2 Le silicium multicristallin . . . . .	37
1.4.3 Métallisation par sérigraphie . . . . .	41
1.4.4 Métallisation par PVD (Déposition en phase vapeur) . . . . .	44
1.5 Formation des contacts Ag-Al avec l'émetteur au silicium . . . . .	46
1.5.1 Phénomène de transport de charge . . . . .	51
1.5.2 Influence de l'ajout de l'aluminium . . . . .	53



1.5.3	Métallisation par déposition par voie physique PVD . . . . .	57
<b>2</b>	<b>Protocole expérimental et méthode de caractérisation</b>	<b>62</b>
2.1	Echantillons métallisés par sérigraphie . . . . .	62
2.1.1	Préparation de la plaquette . . . . .	62
2.1.2	Préparation des pâtes . . . . .	64
2.1.3	Recuit RTP . . . . .	64
2.2	Echantillons métallisés par PVD . . . . .	65
2.3	Technique de caractérisation . . . . .	67
2.3.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) . . . . .	67
2.3.2	Spectrométrie de photoélectrons (XPS) . . . . .	68
2.3.3	Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) . . . . .	69
2.3.4	Diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	70
<b>3</b>	<b>Résultats et interprétations</b>	<b>71</b>
3.1	caractérisation de la métallisation par sérigraphie . . . . .	71
3.1.1	Microscopie électronique à balayage MEB . . . . .	71
3.1.2	Spectrométrie photoélectronique X (XPS) . . . . .	76
3.1.3	Diffraction des rayons X DRX . . . . .	91
3.2	Caractérisation de la métallisation par PVD . . . . .	94
3.2.1	Diffraction des rayons X DRX . . . . .	95
3.2.2	Spectrométrie de masse des ions secondaires SIMS . . . . .	99
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>101</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>103</b>

# Table des figures

1.1	Energie primaire et énergie secondaire . . . . .	15
1.2	Consommation énergétique mondiale en Exajoule ( $1\text{EJ} = 10^{18}$ ) entre 2000 et 2021 en fonction des différentes sources d'énergie . . . . .	17
1.3	Comparaison qualitative entre la quantité d'énergie reçue chaque année sur Terre avec la consommation annuelle et les réserves en énergie des autres différentes sources . . . . .	18
1.4	Irradiation globale horizontale en Algérie . . . . .	20
1.5	Gap d'énergie pour les différentes classes de matériaux. . . . .	22
1.6	Schéma simplifier de la formation d'une jonction PN . . . . .	23
1.7	Formation de la jonction PN . . . . .	24
1.8	Circuit électrique équivalent à une cellule photovoltaïque . . . . .	28
1.9	Schéma des résistances. $R_1$ : résistance du contact arrière-base, $R_2$ : Résistance de la base, $R_3$ : Résistance de l'émetteur, $R_4$ : Résistance du contact émetteur-métal, $R_5$ : Résistance de ligne du métal, $R_6$ : Résistance des bus-bars. . . . .	29
1.10	Les différents mécanismes de recombinaison au sein de la cellule. . . . .	30
1.11	Bande d'énergie pour un contact SC(n)-M ohmique . . . . .	31
1.12	Bande d'énergie pour un contact SC(n)-M redresseur . . . . .	31
1.13	Diagramme des bandes du contact SC(n)-M selon le modèle unifié . . . . .	34
1.14	Rendement théorique maximale en fonction de la largeur du gap . . . . .	36
1.15	Méthode de tirage de Czochralski . . . . .	37
1.16	Structure d'une cellule solaire standard au silicium . . . . .	38
1.17	Architecture cellule P-PERC . . . . .	40
1.18	Cellule solaire N-PERT . . . . .	40
1.19	n-PERT back junction . . . . .	41
1.20	Schématisation des trois principales étapes de la sérigraphie . . . . .	42
1.21	Profil type des températures lors d'un recuit thermique rapide. . . . .	43
1.22	Déposition PVD sous vide . . . . .	45

---

1.23	Image MEB pour deux échantillons décapés par HF et aqua regia respectivement . . . . .	48
1.24	Image MEB du contact Ag/Al . . . . .	49
1.25	Vue transversale des doigts Ag/Al . . . . .	49
1.26	Différentes étapes de formation du contact Ag/Al . . . . .	51
1.27	Cartographie élémentaire des échantillons T1 et T3 . . . . .	52
1.28	Micrographie MEB de la face transversale . . . . .	53
1.29	Evolution de la résistance de contact en fonction de la teneur en Al . . . . .	54
1.30	Visualisation du phénomène de spiking . . . . .	55
1.31	Densité de photo-courant sous les pics profond et peu profond . . . . .	56
1.32	Illustration combinant la micrographie MEB et la caractérisation micro-électrique . . . . .	56
1.33	Schéma d'une cellules n-PERT . . . . .	58
1.34	Micrographie MEB avec métallisation retiré du substrat avec : a) $2\mu\text{m}$ Al, f) $2\mu\text{m}$ Al-Si, b) empilement Al-Si (60nm)/Al, c) empilement Al-Si (240nm)/Al, d) empilement Al-Si (420nm)/Al, e) empilement Al-Si (600nm)/Al, f) $2\mu\text{m}$ Al-Si . . . . .	59
1.35	la configuration et les paramètres des différents échantillons . . . . .	60
1.36	Spectre DRX a) Pour les échantillon avec la couche anti reffet pour différentes température de recuit et pour les mêmes épaisseurs des couches métalliques. b) Deux épaisseurs des couches métalliques différentes, et pour la même température de recuit de 900 900 °C pour 30s . . . . .	61
2.1	Illustration des différents échantillons métallisés par PVD . . . . .	66
2.2	Schéma simplifié du MEB . . . . .	67
2.3	Schéma d'ensemble XPS . . . . .	68
2.4	Schéma du principe de fonctionnement SIMS . . . . .	69
2.5	Schéma principe DRX . . . . .	70
3.1	Echantillon métallisé par une pâte d'argent pure avant recuit . . . . .	71
3.2	Echantillon métallisé par une pâte d'argent pure après recuit . . . . .	71
3.3	Echantillon métallisé par une pâte d'aluminium pure avant recuit. . . . .	72
3.4	Echantillon métallisé par une pâte d'aluminium pure après recuit. . . . .	72
3.5	Vue transversale du contact pâte/substrat . . . . .	72
3.6	Vue transversale de la morphologie de la pâte . . . . .	72
3.7	Vue transversale du contact pâte/substrat . . . . .	73
3.8	Vue transversale de la morphologie de la pâte . . . . .	73

---

3.9	Vue transversale du contact pâte/substrat . . . . .	74
3.10	Vue transversale de la morphologie de la pâte . . . . .	74
3.11	Vue transversale du contact pâte/substrat . . . . .	74
3.12	Vue transversale de la morphologie de la pâte . . . . .	74
3.13	XPS Survey des différents échantillons sans traitement . . . . .	77
3.14	Déconvolution des pics en haute résolution des différents échantillons sans traitement . . . . .	78
3.15	Déconvolution des pics Ag3d et Al2p dans la littérature . . . . .	79
3.16	XPS Survey des différents échantillons avec traitement 3 . . . . .	80
3.17	Déconvolution des pics en haute résolution des différents échantillons avec traitement . . . . .	81
3.18	XPS Survey des différents échantillons décapés avec traitement . . . . .	82
3.19	Déconvolution des pics en haute résolution de l'échantillons 1 décapé . . . . .	83
3.20	Spectre XPS du pic Ag3d . . . . .	84
3.21	Spectre XPS du pic N1s . . . . .	85
3.22	Spectre XPS du pic Si2p . . . . .	85
3.23	Spectre XPS du pic Pb4f . . . . .	86
3.24	Déconvolution des pics en haute résolution de l'échantillons 2 décapé . . . . .	86
3.25	Spectre XPS du pic Si2p [1] . . . . .	87
3.26	Spectre XPS du pic Al2s . . . . .	87
3.27	Déconvolution des pics en haute résolution de l'échantillon 3 décapé . . . . .	88
3.28	Déconvolution des pics en haute résolution de l'échantillon 4 décapé . . . . .	89
3.29	Diffractogramme DRX de l'échantillon 3 avant traitement . . . . .	91
3.30	Diffractogramme DRX de l'échantillon 3 après traitement . . . . .	92
3.31	Diffractogramme DRX de l'échantillon 4 avant traitement . . . . .	93
3.32	Diffractogramme DRX de l'échantillon 4 après traitement . . . . .	94
3.33	Diffractogramme DRX-échantillon PVD sans traitement . . . . .	95
3.34	Diffractogramme DRX-échantillon PVD avec traitement-température du pic 400 °C . . . . .	96
3.35	Diffractogramme DRX-échantillon PVD avec traitement-température du pic 600 °C . . . . .	97
3.36	Diffractogramme DRX-échantillon PVD avec traitement-température du pic 740 °C . . . . .	98
3.37	Résultat de l'analyse SIMS échantillon métallisé à 600 °C . . . . .	99
3.38	Résultat de l'analyse SIMS échantillon métallisé à 740 °C . . . . .	100

# Liste des tableaux

1.1	Classification des matériaux selon résistivité . . . . .	21
1.2	Les matériaux semi-conducteurs . . . . .	21
1.3	Les pâtes utilisées par Fritz et al . . . . .	47
2.1	Composition des pâtes utilisées pour la métallisation . . . . .	64
2.2	Données sur les échantillons et recuit RTP. . . . .	65
3.1	Evolution de la porosité des différents échantillons . . . . .	75
3.2	Profondeur des pics en fonction du % d'aluminium . . . . .	75
3.3	Interprétation de l'analyse XPS des échantillons non traités . . . . .	79

# Nomenclature

## Acronymes / Abréviations

$\rho_c$	Résistance de contact $\text{m}\Omega \text{cm}^2$
$E_c$	Energie bande de conduction [eV]
$E_v$	Energie de la bande de valence [eV]
$E_{ph}$	Energie du photon incident [eV]
$I_d$	Courant de diffusion [A]
$I_{cs}$	Courant de court circuit [A]
$I_{obs}$	Courant d'obscurité [A]
$I_{ph}$	Courant photo généré [A]
$I_s$	Courant de saturation inverse [A]
$P_{inc}$	Puissance [W]
$P_{mp}$	Puissance maximale de la cellule [W]
$R_s$	Résistance série [ $\Omega$ ]
$V_{oc}$	Tension de circuit ouvert [V]
$\chi_{sc}$	Affinité électronique [eV]
$\Phi$	Travail de sortie [eV]
BSF	Back surface field
FF	Facteur de forme
$\Gamma$	Courant d'une cellule sans fuite dans la résistance shunt [A]
$I_0$	Courant de saturation de la diode [A]
$k_b$	Constante de Boltzmann [ $\text{J K}^{-1}$ ]

## NOMENCLATURE

---

$n_1$	Facteur d'efficacité
$q$	Charge électrique [C]
$S$	Surface d'une cellule
$T$	Température [K]
$V'$	Tension d'une cellule sans perte résistive [V]
$V_D$	Tension de diffusion [eV]

# Introduction Générale

L'énergie a toujours été une préoccupation majeure pour l'humanité. Au fil de l'histoire, l'homme a démontré son ingéniosité en développant des systèmes pour exploiter au mieux les différentes ressources énergétiques à sa disposition. Dans ce contexte, notre travail s'inscrit, à une époque où les sources d'énergie les plus utilisées proviennent des combustibles fossiles et où les populations du monde entier s'engagent dans une transition vers un développement plus durable axé sur les énergies renouvelables. Dans l'industrie photovoltaïque, les cellules les plus couramment utilisées ont des émetteurs  $n^+$ , leur métallisation en face avant est réalisée par sérigraphie avec une pâte d'argent. Grâce aux avancées continues de ce secteur, il est apparu que les cellules à émetteur  $p^+$  étaient plus résistantes à la dégradation due à la lumière, ce qui allonge leur durée de vie. Cependant, une métallisation classique avec une pâte d'argent sur un émetteur  $p^+$  présente une résistance de contact médiocre. Une piste de recherche consiste à modifier la composition de la pâte de métallisation en ajoutant une certaine quantité d'aluminium à la pâte d'origine. Cela permettrait de résoudre ce problème technique tout en réduisant les coûts de production.

Notre travail s'est donc articulé au tour de trois chapitres :

**Le premier chapitre** est une introduction au contexte énergétique mondial, particulièrement concernant l'énergie solaire ainsi que son exploitation au niveau mondial et en Algérie, suivi d'un rappel sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs ainsi que l'effet photovoltaïque, la définition des propriétés physiques du contact métal-semi conducteur, puis une investigation des techniques de métallisation par sérigraphie et déposition par voie physique dans la littérature, le mécanisme de formation des contacts Ag/Al au niveau des émetteurs  $p^+$ , le mécanisme de transport de charge, et pour finir le phénomène de formation des pics.

**Le deuxième chapitre** concerne notre protocole expérimentale et les techniques de caractérisation utilisés.

**Le troisième chapitre** présente les résultats de nos expérimentations ainsi que leurs interprétations.



# Chapitre 1

## Energie solaire et cellule photovoltaïque

### Introduction

#### 1.1 L'énergie

L'énergie, du latin "Energia", qui veut dire force en action, est définie comme la capacité à réaliser un travail, elle peut se trouver sous différentes formes : mécanique, électrique, chimique, thermique... [2]. Un peu comme la matière qui se conserve au cours d'une réaction chimique et respecte la loi de la conservation de la matière, l'énergie respecte aussi la célèbre phrase de Lavoisier : « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ! » Qui peut également être définie comme le principe de conservation de l'énergie. En effet l'énergie ne se crée pas, elle est là tout autour de nous, l'humain ne fait que transformer une forme d'énergie "peu utile" en une énergie "plus utile".

On peut classer l'énergie en 2 : énergie primaire et énergie secondaire :

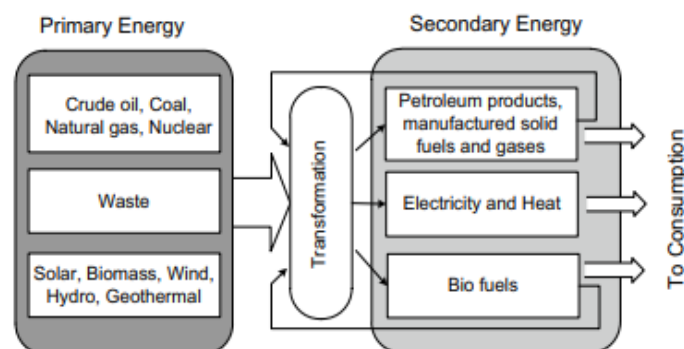


Figure 1.1: Energie primaire et énergie secondaire [2]

L'énergie primaire est celle que l'on récupère de la nature, à son état pur, puis elle subit une transformation grâce à divers procédés pour obtenir une énergie dite secondaire, qui est utilisable. Prenons comme exemple la production d'électricité dans les barrages hydrauliques. L'énergie primaire est disponible sous forme d'énergie potentielle gravitationnelle, qui est due à la position relative de l'eau par rapport aux turbines. Ces dernières vont alors transformer cette énergie en énergie mécanique qui sera ensuite convertie en énergie électrique. C'est l'énergie électrique qui sera utilisée, c'est donc elle l'énergie secondaire. On peut aisément définir la notion de perte ou de rendement, qui permet d'avoir une estimation sur le taux de conversion de l'énergie primaire. Les pertes sont les énergies perdues sous forme de chaleur lors des différentes transformations, et le rendement est défini comme le rapport de la quantité d'énergie primaire totale disponible et l'énergie secondaire utilisable. Ces deux notions s'avèrent être des indicateurs importants sur la performance et l'évolution des différents procédés de production d'énergie.

- Énergie non renouvelable : C'est une source d'énergie qui ne se renouvelle pas assez rapidement pour être considérée comme inépuisable à l'échelle de l'homme. Le pétrole, le gaz naturel et le charbon sont des sources d'énergie dites "fossiles" car leur présence est due à une lente décomposition de fossiles dans la croûte terrestre sous des pressions et des températures extrêmes. Jusqu'à aujourd'hui, ces énergies prennent la part majoritaire du mix énergétique dans la plupart des nations.
- Énergie renouvelable : Par opposition aux énergies non renouvelables, c'est une source dont les stocks sont théoriquement illimités à l'échelle humaine, comme les rayons du soleil ou encore le vent. Ou du moins, elles sont reconstituées plus rapidement qu'elles ne sont consommées [3]

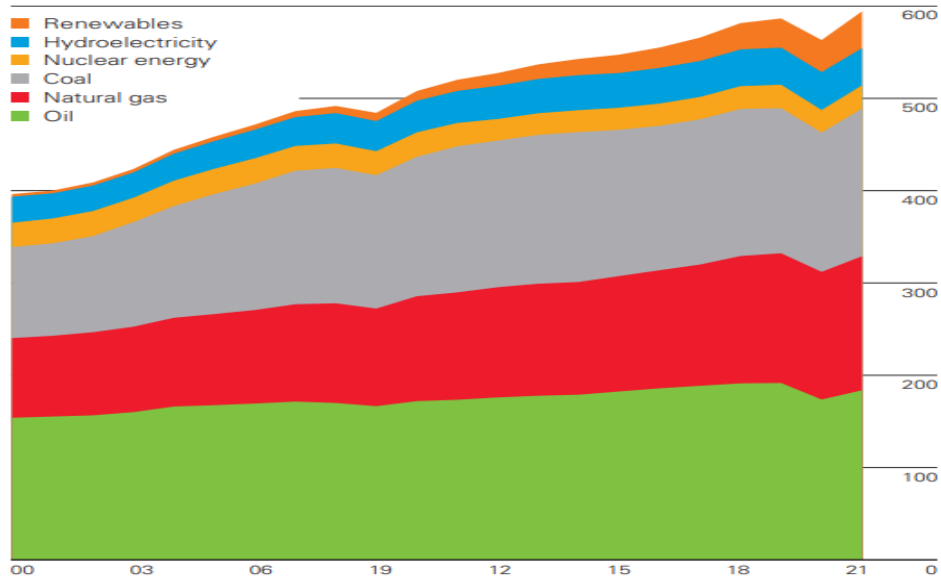


Figure 1.2: Consommation énergétique mondiale en Exajoule ( $1\text{EJ} = 10^{18}$ ) entre 2000 et 2021 en fonction des différentes sources d'énergie [4].

On remarque que la consommation énergétique mondiale ne cesse d'augmenter, et même si la part des énergies renouvelables s'est considérablement accrue, on voit bien que les énergies fossiles détiennent toujours la part la plus importante. Cela nous amène à l'un des plus grands défis auxquels l'humanité fait face depuis plusieurs décennies : comment réduire la part des énergies fossiles dans le mix énergétique.

### 1.1.1 L'énergie solaire dans le monde

L'énergie solaire peut être utilisée à l'aide de technologies très différentes. Il y a l'énergie solaire thermique, qui permet de produire de la chaleur pour le chauffage direct. Il y a également l'énergie solaire thermodynamique, qui utilise des miroirs pour chauffer des fluides qui alimenteront un générateur électrique. Enfin, il y a l'énergie solaire photovoltaïque, qui convertit l'énergie lumineuse des rayons solaires en énergie électrique. C'est sur cette dernière que nous allons nous concentrer lors de notre étude.

Le soleil dégage une énorme quantité d'énergie thermonucléaire, due à la fusion des noyaux d'hydrogène pour former de l'hélium. Cette énergie arrive sur Terre sous forme de radiations électromagnétiques, ou photons, en une quantité 7000 fois plus importante que l'énergie consommée par l'humanité [5].

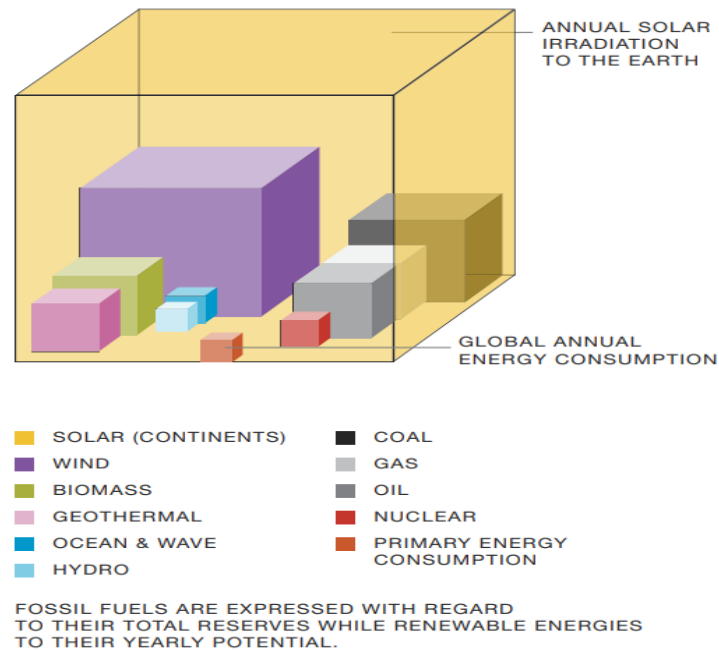


Figure 1.3: Comparaison qualitative entre la quantité d'énergie reçue chaque année sur Terre avec la consommation annuelle et les réserves en énergie des autres différentes sources [6].

Sachant qu'une bonne partie du rayonnement est absorbée et réfléchi par l'atmosphère, l'énergie solaire est de loin le gisement énergétique le plus important que l'homme ait connu. De plus, le soleil a une durée de vie estimée de 4 milliards d'années, à l'échelle humaine. Par conséquent, il peut être considéré comme une ressource inépuisable, cependant la distribution du rayonnement solaire n'est pas homogène à la surface de la Terre. La figure (1.4) illustre clairement l'énorme potentiel de l'Algérie dans ce domaine.

L'ensoleillement est un facteur déterminant pour la production d'énergie, car il conditionne la quantité d'énergie électrique que l'on pourra produire. L'accès, l'exploitation, mais aussi le transport des ressources énergétiques sont cruciaux pour la souveraineté des États [7]. Il existe toute une branche de la géopolitique dénommée géopolitique des énergies, dont l'objectif est de se consacrer aux enjeux liés aux ressources énergétiques et à leur distribution. Elle s'intéresse également aux impacts environnementaux et économiques des différentes sources d'énergie, ainsi qu'à leur évolution.

L'énergie solaire permet en ce sens de s'affranchir des conflits entre pays, de par sa nature gratuite et disponible pour tous. Cependant, il y a une grande disparité dans sa répartition dans le monde.

C'est également en réponse aux enjeux liés au réchauffement climatique et dans le but de réaliser la transition écologique en optant pour des modes de production d'énergie plus

propres que les gouvernements investissent massivement dans ce domaine la. La production d'électricité par la technologie photovoltaïque se réalise sans émission directe de gaz à effet de serre et avec des émissions indirectes relativement faibles. L'empreinte carbone des nouveaux systèmes diminue régulièrement, car la plupart des matériaux composant les systèmes photovoltaïques sont recyclables. De plus, l'énergie utilisée pour fabriquer ces systèmes peut être compensée en quelques années seulement [8].

Depuis l'année 2015, le nombre d'installations photovoltaïques ne cesse d'augmenter. Cette tendance pourrait permettre, selon les estimations, qu'à partir de 2035, la plus grande part des puissances générées sera due à l'énergie solaire. L'une des raisons de ce développement est que le rendement des cellules photovoltaïques augmente de plus en plus. De plus, l'aspect économique n'est pas négligeable. Depuis 1980, on observe une décroissance des prix des installations de plus de 20% pour chaque doublement du parc installé.

### 1.1.2 L'énergie solaire en Algérie

Le programme national de développement des énergies nouvelles et renouvelables et de l'efficacité énergétique pour la période 2011-2030 a été adopté par le gouvernement en date du 3 février 2011.

L'Algérie ambitionne de produire 40% de son électricité à l'horizon 2030 à partir des énergies renouvelables et souhaite également se positionner comme fournisseur majeur d'électricité verte sur le marché européen en fixant un objectif d'exportation de 10 000 MW d'ici la même échéance. La stratégie énergétique de l'Algérie repose sur l'accélération du développement de l'énergie solaire. Le gouvernement prévoit le lancement de plusieurs projets solaires photovoltaïques d'une capacité totale d'environ 800 MWc d'ici 2020. D'autres projets, d'une capacité de 200 MWc par an, devraient être réalisés sur la période 2021-2030 [9].

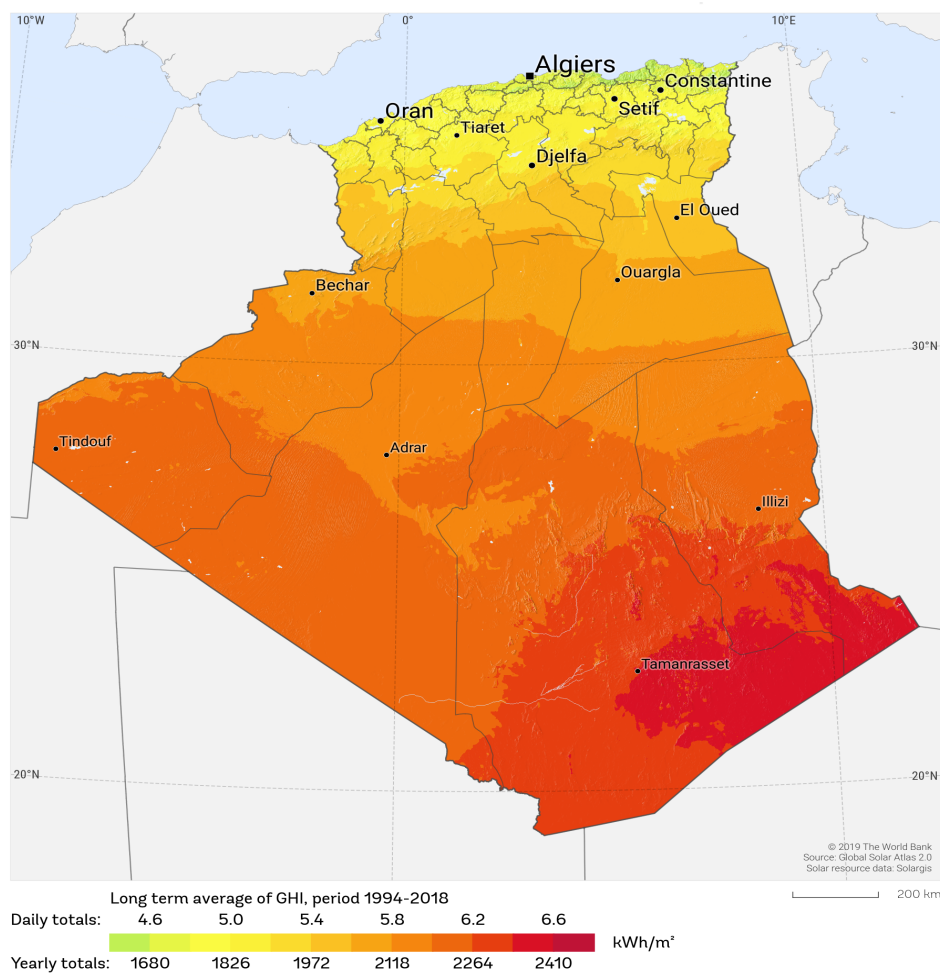


Figure 1.4: Irradiation globale horizontale en Algérie [10].

## 1.2 Effet photovoltaïque

### 1.2.1 Rappel sur les semi-conducteur et la jonction PN

Si l'on choisit de classer les matériaux selon une propriété précise, dans notre cas la résistivité électrique, les semi-conducteurs seraient définis comme étant des matériaux dont les valeurs de résistivité électrique se situent entre celles des conducteurs et celles des isolants. La conduction électrique dans les semi-conducteurs se fait grâce à deux types de porteurs de charges, les électrons et/ou les trous.

Les matériaux semi-conducteurs peuvent être des éléments purs, ou bien des combinaisons d'éléments, le tableau suivant en regroupe quelques exemples.

Tableau 1.1: Classification des matériaux selon résistivité

Materiaux	Isolant	Semi-conducteur	Conducteur
Résistivité électrique $\rho(\Omega.cm)$	$\rho > 10^8$	$10^{-3} < \rho < 10^4$	$\rho < 10^{-5}$
Exemples	verre, diamant	silicium, germanium	or, argent.

Tableau 1.2: Les matériaux semi-conducteurs

Colonne du tableau périodique	Semi-conducteur
IV purs	Si, Ge
III-V binaire	GaAs, GaP, InAs
III-V ternaire	$Al_xGa_{x-1}, GaAs_yP_{1-y}$
III-V quaternaire	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
II-VI binaire	CdS, HgTe, CdTe

Pour expliquer la conduction dans les semi-conducteurs, nous allons brièvement aborder la théorie des bandes développée en physique des semi-conducteurs. Prenons le cas du matériau semi-conducteur le plus abondant : le silicium. Le silicium est un élément de la 14e colonne du tableau périodique des éléments de Mendeleïev, et un atome de silicium isolé possède 4 électrons de valence. Dans un atome isolé, les électrons évoluent sur des orbites stables correspondant à des niveaux d'énergie. Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux électrons ne peuvent occuper le même état quantique. Ainsi, si nous rapprochons deux atomes à une distance de l'ordre de leurs rayons atomiques, il y aura un dédoublement des niveaux d'énergie. Dans le cas d'un cristal où les atomes sont reliés de manière périodique selon les trois directions de l'espace, la multiplication des niveaux d'énergie, dont les valeurs sont très proches, engendre un système quasi-continu de "bandes d'énergie". Ces bandes d'énergie se divisent en deux catégories :

- Les bandes permises, également divisées en deux :
  - Bande de valence : Cette bande d'énergie contient les niveaux d'énergie occupés par les électrons de valence dans un matériau. Les électrons présents dans cette bande sont fortement liés aux atomes et ne contribuent pas directement à la conduction électrique.
  - Bande de conduction : Située au-dessus de la bande de valence, cette bande d'énergie contient les niveaux d'énergie qui sont vides ou partiellement occupés par des électrons. Les électrons présents dans cette bande ont une énergie plus élevée et sont plus libres de se déplacer, contribuant ainsi à la conduction

électrique.

- La bande interdite : Aucun électron ne peut si déplacer.

Ce qui différencie les semi-conducteurs des autres matériaux, c'est la valeur énergétique du gap, qui permet aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas des isolants, le gap est très élevé, ce qui explique leur grande résistivité. Dans le cas des conducteurs, les deux bandes se chevauchent, ce qui explique leur faible résistivité. Les semi-conducteurs se trouvent dans une configuration intermédiaire.

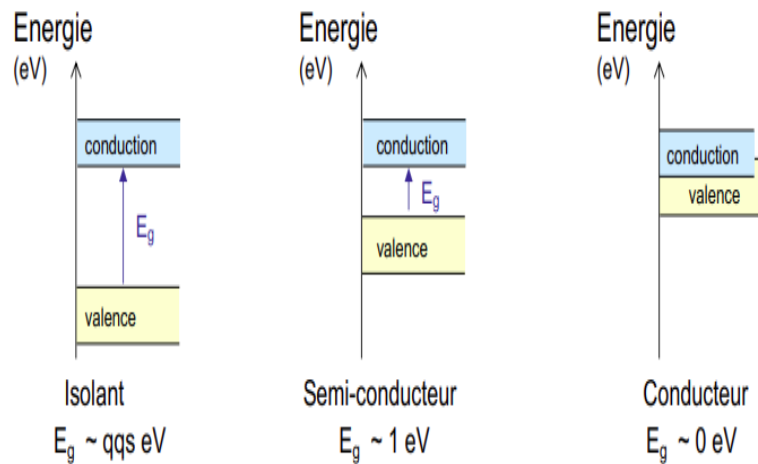


Figure 1.5: Gap d'énergie pour les différentes classes de matériaux.

Dans un semi-conducteur, il existe deux types de porteurs de charges : les porteurs négatifs, qui sont les électrons de la bande de valence, et les porteurs positifs, qui sont les trous laissés au niveau de la bande de valence lorsque les électrons passent de cette dernière à la bande de conduction. L'intérêt des semi-conducteurs réside dans la capacité à contrôler la quantité de porteurs de charges afin de modifier la résistivité du matériau. Cela peut être réalisé de différentes manières, telles que le dopage, les radiations ou les variations de température. Concentrons-nous sur le cas du dopage. Pour améliorer les propriétés électriques d'un semi-conducteur intrinsèque, tel que le silicium, nous le dopons avec des impuretés. Ces impuretés peuvent être de deux types :

- Un semi-conducteur extrinsèque de type N est obtenu par l'introduction d'atomes possédant 5 électrons de valence dans un réseau de silicium. Les éléments les plus couramment utilisés sont le phosphore ou l'arsenic. Ces atomes sont considérés comme des donneurs, car leur introduction permet d'augmenter le nombre d'électrons libres dans la bande de conduction.
- Un semi-conducteur extrinsèque de type P est obtenu par l'introduction d'atomes



possédant 3 électrons de valence dans un réseau de silicium. Les éléments les plus couramment utilisés sont le bore et le gallium. Dans ce cas, seules trois liaisons covalentes peuvent être créées, la quatrième restant incomplète. Un trou est créé pour chaque atome de dopage, et ce trou est comblé par un électron d'une liaison covalente voisine, ce qui entraîne le déplacement du trou. Ce processus se répète ainsi de suite.

Un semi-conducteur isolé, qu'il soit de type P ou N, n'est pas particulièrement utile en soi. En général, c'est la combinaison des deux types qui permet d'obtenir des composants plus fonctionnels. L'association la plus simple est la jonction PN, qui est à l'origine du fonctionnement des diodes dans les circuits électroniques.

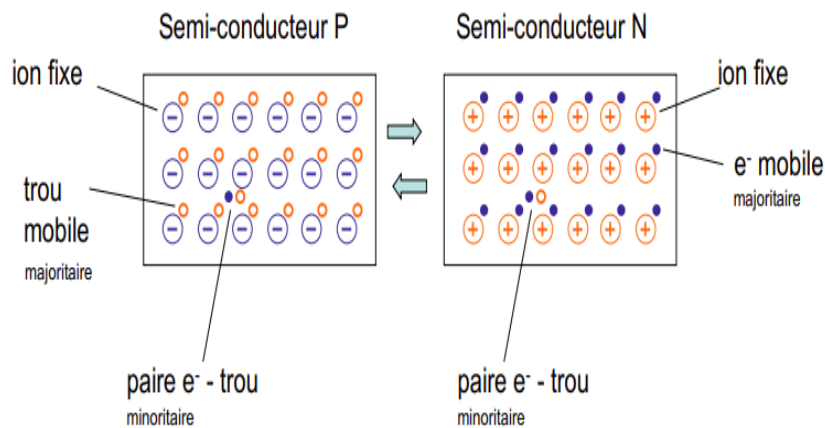


Figure 1.6: Schéma simplifié de la formation d'une jonction PN

Lorsque l'on met en contact deux semi-conducteurs, on observe l'existence d'un gradient de porteurs de charges. Cela va engendrer la création d'un courant de diffusion : les trous mobiles de la zone P vont se déplacer vers la zone N, entraînant une recombinaison avec les électrons mobiles de cette zone, tandis que les électrons mobiles de la zone N vont se déplacer vers la zone P, provoquant une recombinaison avec les trous mobiles de cette zone.

Chaque trou (respectivement électron) majoritaire quittant le côté P (N) laisse derrière lui un anion (cation) fixe et entraîne l'apparition d'un cation (anion) fixe dans le côté N (P) suite à sa recombinaison avec un électron (trou). Ces ions se localisent au niveau de la zone de contact entre les deux semi-conducteurs, appelée la zone de jonction ou plus précisément la "zone de charge d'espace" (ZCE). Ils créent ainsi un champ électrique qui s'oppose au courant de diffusion. Ce champ électrique équivaut à une différence de potentiel, également appelée barrière de potentiel, dont la valeur varie en fonction des matériaux semi-conducteurs utilisés. [11]

Un état d'équilibre est alors atteint : Seuls quelques porteurs de charges majoritaires ont une énergie suffisante pour franchir la ZCE et contribuer au courant de diffusion  $I_d$  qui est compensé par un courant de saturation inverse  $I_s$ , crée par les porteurs de charges minoritaires lorsqu'ils sont capturés par le champ électrique ZCE. En fonction de l'éner-

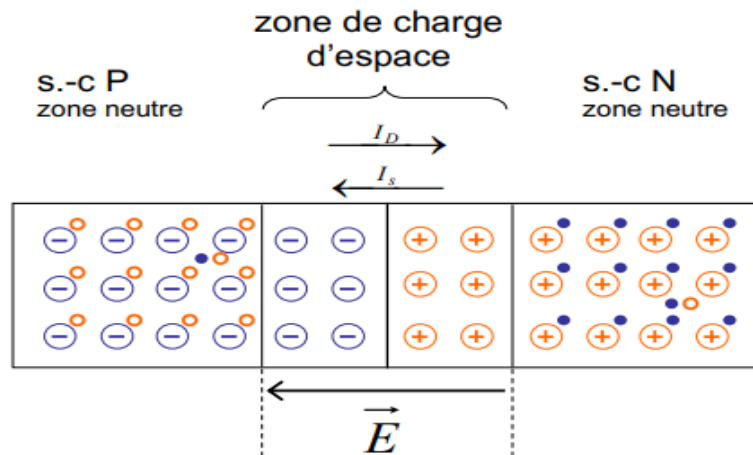


Figure 1.7: Formation de la jonction PN

gie du photon incident, qui détermine sa profondeur de pénétration, deux cas peuvent se présenter :

- Si la paire électron-trou est générée à l'extérieur de la zone de déplétion, les électrons et les trous, qui sont en minorité dans les zones P et N, peuvent se recombiner. Cependant, s'ils sont générés à proximité du champ interne, celui-ci les capture et les propulse vers les zones N et P, où ils deviennent majoritaires et ne risquent plus de se recombiner.
- Si la paire électron-trou est générée dans la zone de charge d'espace, elle est immédiatement dissociée par le champ électrique. Les porteurs de charge sont alors séparés et se dirigent vers les zones où ils sont majoritaires respectivement (les électrons vers la zone N et les trous vers la zone P).

Ces deux courants vont s'additionner pour former le courant photo-généré  $I_{ph}$  proportionnel à l'éclairement. Si la jonction n'est pas connectée, donc que le circuit est ouvert, les porteurs de charge vont s'accumuler dans les zones où ils sont majoritaires. L'équilibre est rompu et la jonction devient polarisée en direct. Cela se traduit par une diminution de la barrière de potentiel qui favorise le courant des porteurs majoritaires. La situation est la même que si la jonction était polarisée dans l'obscurité par l'application d'un potentiel positif sur la zone P. Un courant d'obscurité  $I_{obs}$  apparaît dans le sens direct. Il est opposé

au sens du courant photo généré. Dans cette configuration, il est possible de mesurer la tension qu'il faudrait appliquer aux bornes de la jonction pour annuler le photo courant, c'est la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ . Maintenant si à l'inverse les bornes de la jonction sont reliées à un circuit extérieur non résistif, les électrons photo générés vont pouvoir quitter la zone N pour rejoindre la zone P où ils pourront se recombinaer avec les trous. Ils vont donc donner naissance à un courant de court circuit  $I_{cs}$ . Enfin si la jonction PN est reliée à une résistance finie, elle se trouve dans une configuration intermédiaire : une puissance électrique est produite.

La zone PN est le coeur de la cellule photovoltaïque. [11]

### 1.2.2 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est à la base des technologies de production d'électricité par des panneaux solaires. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, l'excitation d'un semi-conducteur par des sources d'énergie externe permet de créer des paires électron-trou, qui peuvent être collectées dans le but de générer un courant électrique. L'excitation par la chaleur est une méthode possible, mais ce qui nous intéresse particulièrement dans notre travail, c'est l'effet photoélectrique. Cet effet se réfère à la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Le terme lui-même est composé de "photo", qui vient du photon, la particule élémentaire dont le flux constitue le rayonnement électromagnétique, et de "voltaïque", qui fait référence à l'électricité. Sa découverte a été attribuée à Edmond Becquerel en 1839, mais ce n'est que plusieurs années plus tard, au début du XXe siècle, que des explications sur ce phénomène ont pu être obtenues grâce aux travaux d'Albert Einstein.

L'énergie lumineuse est véhiculée par les photons. Si la lumière est absorbée par un matériau, des photons peuvent transférer leur énergie à certains de ses électrons. Dans les dispositifs photovoltaïques, le matériau qui absorbe la lumière est un semi-conducteur. Dans un tel matériau, il existe une plage d'énergie interdite pour les électrons, appelée "bande interdite" ou "gap", qui sépare la bande de valence de la bande de conduction. Si le semi-conducteur est soumis à une énergie  $E_{ph}$  supérieure à l'énergie du Gap :

$$E_{ph} > E_{gap} = E_c - E_v \quad (1.1)$$

Où  $E_{gap}$ ,  $E_c$  et  $E_v$  sont respectivement énergie du gap, énergie du plus bas niveau de la bande de conduction et énergie du plus haut niveau de la bande de valence.

Alors, chaque photon absorbé va correspondre à une transition d'un électron de la bande

de valence vers la bande de conduction, entraînant ainsi la création d'une paire électron-trou.

C'est là tout l'intérêt de la jonction PN que nous avons vue précédemment. En effet, l'excitation d'une jonction PN par une radiation lumineuse va permettre la création de paires électron-trou qui seront séparées par le champ électrique présent dans la jonction, empêchant ainsi leur recombinaison. Le dispositif de la cellule photovoltaïque permet d'exploiter cela en récupérant les charges créées et en les déplaçant vers un circuit électrique.

L'ère moderne du photovoltaïque a réellement commencé en 1954 lorsque des chercheurs du laboratoire Bell aux États-Unis ont accidentellement découvert qu'une diode à jonction PN génère une tension lorsqu'elle est exposée à la lumière. Au cours de la même année, ils ont réussi à produire une cellule solaire avec un rendement de conversion de 6%. Depuis lors, de nombreuses recherches ont été orientées vers le développement et l'amélioration des procédés pour exploiter l'énergie solaire grâce au photovoltaïque. [12].

### 1.2.3 Modélisation électrique et caractéristique physique d'une cellule photovoltaïque

Il est important de pouvoir définir des caractéristiques physiques pour tout système afin d'obtenir des données calculables permettant d'améliorer les propriétés de nos systèmes et de réduire les coûts de fabrication, entre autres. C'est pourquoi nous allons procéder à une "modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque". Une cellule solaire peut être modélisée par une diode en parallèle avec une source de courant. Le courant total en présence d'un éclairage est alors exprimé en convention photovoltaïque (convention générateur) par le photocourant.  $I_{ph}$  auquel se soustrait le courant d'obscurité  $I_{obs}$  :

$$I'(V') = I_{ph} - I_{obs}(V') \quad (1.2)$$

Le courant d'obscurité  $I_{obs}$  est la somme des courants de dérive et de diffusion dans une diode. A l'état d'équilibre, ces deux courants sont égaux au courant de saturation de la diode  $I_0$ , mais ils ont des sens opposés. Initialement, ils ont la même valeur absolue. Lorsque la jonction est polarisée en direct, la barrière de potentiel est réduite, ce qui facilite le passage des porteurs minoritaires, c'est-à-dire le courant de diffusion. Ce courant est alors multiplié par un facteur qui tient compte de la diminution de la barrière. Selon la qualité de la jonction, d'autres recombinaisons peuvent se produire lorsque les porteurs traversent la zone de déplétion. Un facteur important à prendre en compte est le facteur d'efficacité  $n_1$  qui tient compte de cette probabilité de recombinaison dans la zone de

charge d'espace. La relation de Shockley permet alors de calculer le courant d'obscurité.  $I_{obs}$  [13] :

$$I_{obs}(V') = I_0 \exp\left(\frac{qV'}{n_1 k_b T} - 1\right) \quad (1.3)$$

Pour le moment, le modèle permet de décrire la jonction PN de la cellule solaire. Il faut donc le compléter afin de s'approcher de la réalité. Pour cela, nous allons prendre en compte les défauts de fabrication ainsi que les autres composants tels que les contacts métalliques.

- Une résistance série  $R_s$  : elle modélise les pertes résistives, également connues sous le nom d'effet Joule, qui sont dues au transport des porteurs au sein des différents composants de la cellule. Ces pertes résistives affectent la puissance de la cellule en entraînant une perte de tension :

$$V = V' - I(V)R_s \quad (1.4)$$

- Une résistance shunt  $R_{sh}$  : elle concerne les pertes de courant dues aux défauts de fabrication, tels que les défauts cristallographiques causés par l'endommagement des plaquettes ou encore sur les bords de la cellule, par exemple. Ces défauts créent des chemins alternatifs pour les porteurs de charge, ce qui réduit la puissance fournie par la cellule en entraînant une perte de courant.

$$I(V') = I'(V') - I_{sh} = I'(V') - \frac{V'}{R_{sh}} \quad (1.5)$$

En combinant les équations précédentes, il est possible d'obtenir le courant d'une cellule photovoltaïque en fonction de sa tension :

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{n_1 k_b T} - 1\right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (1.6)$$

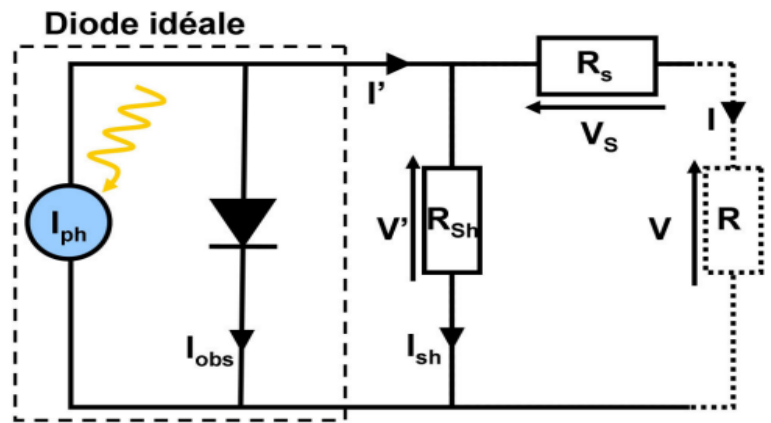


Figure 1.8: Circuit électrique équivalent à une cellule photovoltaïque [13]

Maintenant que nous avons obtenu le modèle électrique d'une cellule solaire, nous pouvons évaluer ses caractéristiques et son comportement grâce aux courbes courant-tension :

- Le courant de court-circuit  $I_{cs}$  : Il est égal au courant photo généré  $I_{ph}$ . Cependant en général il est plus pertinent d'utiliser la densité de courant car la taille des cellules peut varier.

$$j_{cs} = \frac{I_{cs}}{S} \quad (1.7)$$

- La tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  :

$$V_{oc} \approx \frac{q}{n_1 k_b T} \ln\left(\frac{j_{sc}}{j_0} + 1\right) \quad (1.8)$$

- Le courant  $I_{mp}$  et la tension  $V_{mp}$  au point de fonctionnement optimal mp de la cellule.
- La puissance maximale de la cellule  $P_{mp}$  tout comme le courant, on utilise plutôt la densité de puissance :

$$p_{mp} = j_{mp} V_{mp} = \frac{P_{mp}}{S} \quad (1.9)$$

- Le facteur de forme FF :

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.10)$$

- Le rendement qui exprime le taux d'énergie solaire convertie en électricité :

$$\eta = \frac{P_{pm}}{P_{inc}} = \frac{p_{pm}}{p_{inc}} = \frac{FF V_{oc} j_{sc}}{p_{inc}} \quad (1.11)$$

## 1.3 Contact métal semi-conducteur

Pour minimiser les pertes résistives dans la collecte des électrons photo-générés, il est nécessaire d'avoir un contact dit ohmique. Nous allons examiner ici les propriétés physiques du contact entre un semi-conducteur et un métal pour établir le lien avec la métallisation.

### 1.3.1 Les types de pertes

Voici les principaux mécanismes de pertes au niveau des cellules solaires :

- Pertes optiques : Il s'agit de la réflexion des rayons lumineux à la surface de la cellule et des pertes d'ombres causées par les contacts métalliques. Pour réduire la réflexion, la texturation de surface est utilisée pour diminuer le taux de rayonnement réfléchi par la surface. En ce qui concerne les pertes d'ombres, il est nécessaire d'optimiser le rapport hauteur/largeur des contacts lors de la métallisation.
- Les pertes dues aux résistances en série : La résistance série représente la somme des pertes résistives dues aux différents matériaux utilisés dans la cellule solaire.

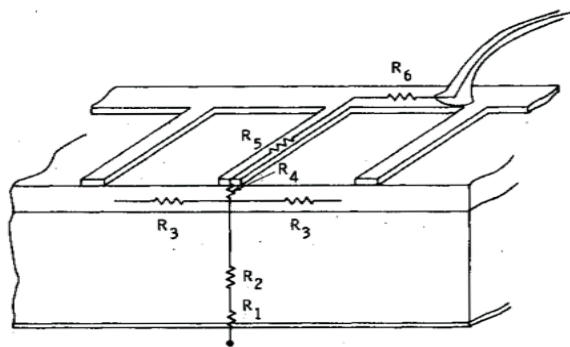


Figure 1.9: Schéma des résistances.  $R_1$  : résistance du contact arrière-base,  $R_2$  : Résistance de la base,  $R_3$  : Résistance de l'émetteur,  $R_4$  : Résistance du contact émetteur-métal,  $R_5$  : Résistance de ligne du métal,  $R_6$  : Résistance des busbars. [14]

- Les pertes par recombinaison : La figure suivante regroupe les différents mécanismes qui peuvent réduire le nombre de paires électron-trou et ainsi diminuer le rendement de la cellule.

### 1.3.2 Modèle du contact métal semi-conducteur

Afin d'optimiser le contact entre le métal et le semi-conducteur, il est important de comprendre la physique derrière ce phénomène. Les modèles développés par Schottky,

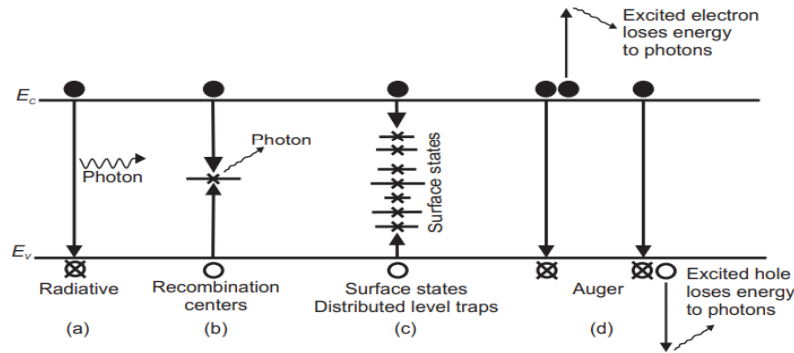


Figure 1.10: Les différents mécanismes de recombinaison au sein de la cellule. [15]

Mott et Bardeen sont basés sur les diagrammes des bandes d'énergie. L'idée est de prendre en compte les travaux de sortie des deux matériaux et de les comparer. Le travail de sortie d'un matériau représente l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi vers le niveau du vide.

$$\Phi = N_V - E_F \quad (1.12)$$

Prenons le cas du contact d'un métal avec un semi-conducteur de type n, deux cas de figures peuvent se présenter :

- Le travail de sortie du métal est inférieur à celui du semi-conducteur  $\Phi_M < \Phi_{SC}$ , une fois que le contact est établi, les niveaux de Fermi des deux matériaux vont chercher à s'équilibrer. Cela entraîne le passage des électrons du métal vers le semi-conducteur, ce qui crée une courbure dans la bande de conduction. Cette courbure conduit à la formation d'un puits quantique qui piège les électrons provenant du métal, favorisant ainsi l'établissement d'un contact ohmique.
- Le travail de sortie du métal est supérieur au travail de sortie du semi-conducteur  $\Phi_M > \Phi_{SC}$ , les électrons du semi-conducteur vont donc se déplacer vers le métal. Cependant, ce dernier étant un conducteur avec une concentration élevée d'électrons, sa structure de bandes ne sera pas modifiée. En revanche, le départ des électrons du semi-conducteur va laisser des donneurs ionisés et créer une zone de déplétion similaire à celle de la jonction PN. Ainsi, un contact redresseur est établi.



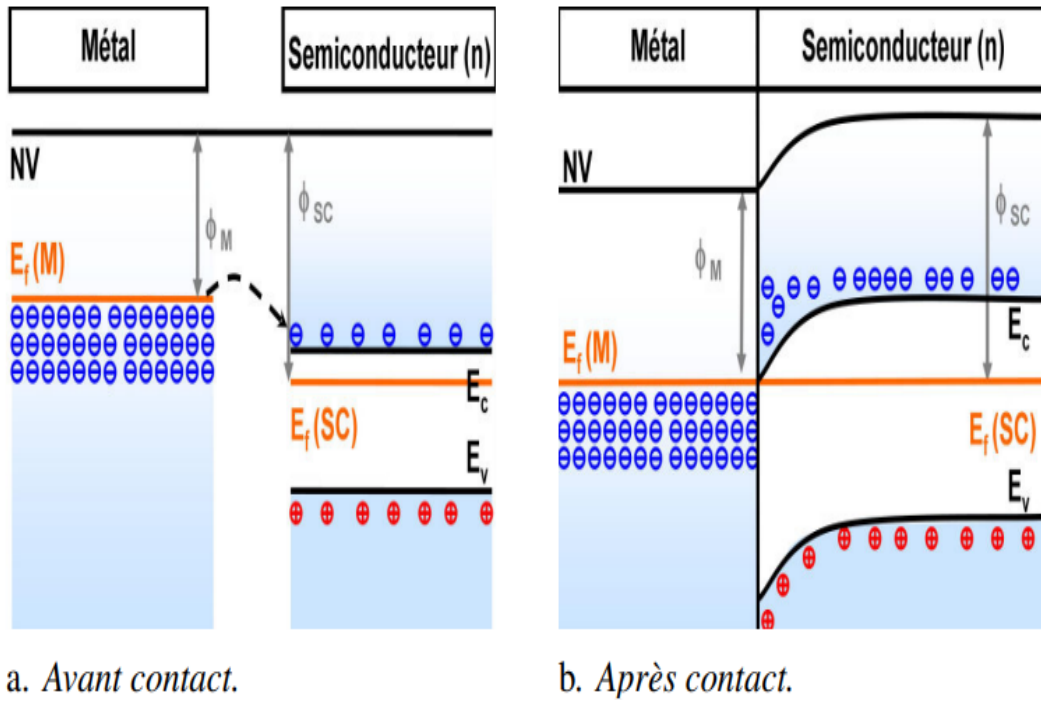


Figure 1.11: Bande d'énergie pour un contact SC(n)-M ohmique [13]

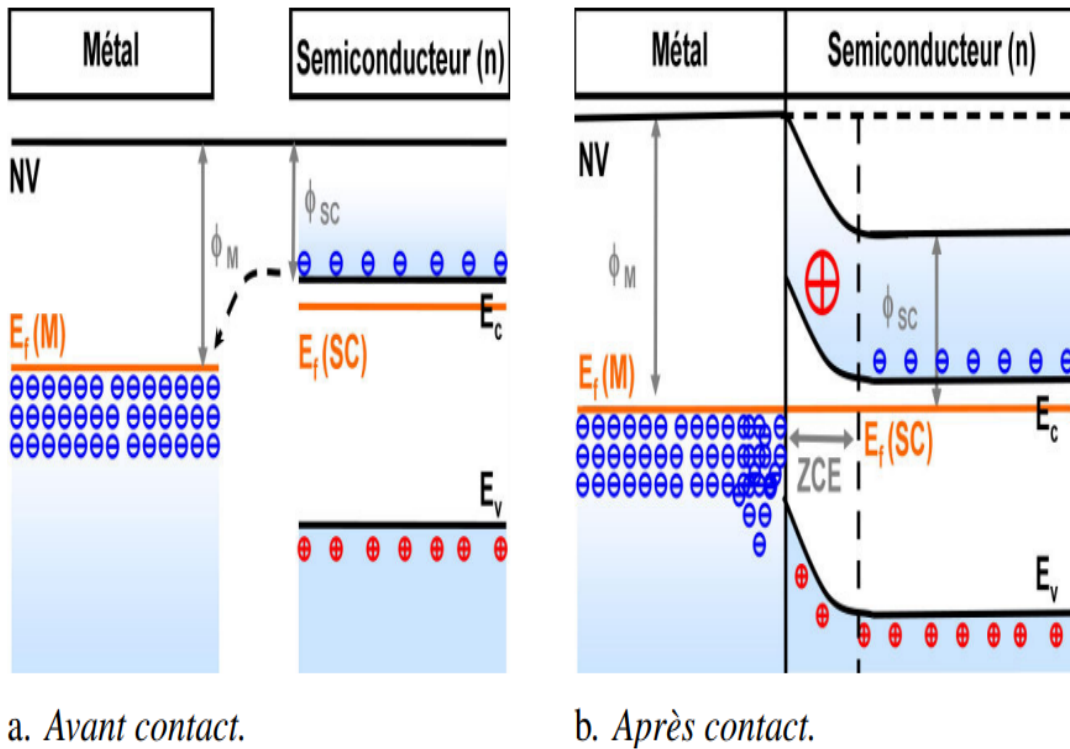


Figure 1.12: Bande d'énergie pour un contact SC(n)-M redresseur [13].

Il est évident que, dans le cadre de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques, nous aimerions obtenir un contact ohmique. Cependant, cela n'est pas simple, car il ne suffit pas de changer le métal pour modifier les propriétés du contact. Dans ce sens, il est plus intéressant de se focaliser sur les paramètres influençant la variation de la courbure de la bande de conduction du semi-conducteur. La courbure de la bande de conduction peut être calculée grâce à la tension de diffusion [16].

$$V_D = \Phi_M - \Phi_{SC} \quad (1.13)$$

Cependant, il n'est pas pertinent de considérer le travail de sortie du semi-conducteur, car aucun électron ne se trouve dans le niveau de Fermi étant donné que ce dernier fait partie de la bande interdite. C'est pourquoi l'on utilise la notion d'affinité électronique  $\chi_{SC}$ , qui est une constante du matériau. Elle représente l'énergie nécessaire pour amener un électron du bas de la bande de conduction vers le niveau du vide. Ainsi on utilise l'équation de Schottky-Mott pour la description de l'interface métal/semi conducteur [17] :

$$\Phi_b = \Phi_M - \chi_{SC} \quad (1.14)$$

Où  $\Phi_b$  est la valeur de la barrière de potentiel perçue par les électrons du métal. Cependant, le modèle reste incomplet car les résultats expérimentaux pour le calcul des barrières de potentiel dans le cadre du silicium en fonction du travail de sortie de différents métaux montrent qu'il n'existe pas de relation linéaire entre ces deux paramètres [18]. Schottky explique cette non-corrélation par une force supplémentaire que les électrons subissent lorsqu'ils quittent la surface du métal. En effet, en quittant cette dernière par symétrie, une charge positive se crée à la surface du métal, ce qui tend à ramener l'électron. Cette interaction coulombienne réduit le sommet de la barrière de potentiel :

$$\Delta\Phi_b = \left( \frac{q^3 N_D (V_D - \frac{k_B T}{q})}{8\pi^2 \epsilon_s^3} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.15)$$

On remarque que  $\Delta\Phi_b$  a une dépendance au niveau de la densité de donneur en  $N_D^{1/4}$ . Cependant, cela ne corrige toujours pas le décalage entre les valeurs expérimentales et théoriques de la barrière de potentiel, même pour le même métal. Bardeen suggère donc qu'il existe d'autres phénomènes pouvant affecter cette barrière, principalement des effets de surface, qui peuvent engendrer la création de nouveaux états d'énergie dans le diagramme des bandes.

- Effet intrinsèque : fin de la périodicité des réseaux cristallins en surface ce qui engendre l'apparition de liaisons pendantes.

- Effets extrinsèques : cela peut inclure les différents défauts du matériau tels que les dislocations, la contamination par des éléments étrangers (comme l'hydrogène) ou encore la présence d'une couche interfaciale entre le semi-conducteur et le métal.

La présence de ces effets de surface, dont la densité est généralement élevée, fait que les électrons passant du métal vers le semi-conducteur vont devoir remplir ces états en priorité. Ainsi, la courbure des bandes est à peine modifiée, quel que soit le métal.

Cowley et Sze ont unifié les deux modèles à travers l'équation suivante [19] :

$$\Phi'_b = \gamma_d(\Phi_M - \chi_{SC}) + (1 - \gamma_d)(E_g - E_S) - \Delta\Phi_b \quad (1.16)$$

Tel que

$$\gamma_d = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + qd_{int}D_S} \quad (1.17)$$

Où  $E_S$  est le niveau d'électroneutralité des états de surface mesuré depuis le haut de la bande de valence en eV,  $\epsilon_i$  la permittivité électrique de la couche interfaciale,  $d_{int}$  son épaisseur, et  $D_S$  la densité des états de surface. En effet cette équation nous permet de définir les deux cas de figure :

- En présence d'une faible densité d'états de surface, on retrouve le modèle de Schottky-Mott, selon lequel la barrière de potentiel ne dépend plus que du travail de sortie du métal, de l'affinité électronique du semi-conducteur et de la force d'image.
- En présence d'une forte densité d'états de surface, on retrouve le modèle de Bardeen, selon lequel la barrière de potentiel dépend des propriétés du semi-conducteur et de la force d'image.

Dans le cadre des cellules photovoltaïques, le silicium étant le matériau semi-conducteur le plus utilisé, et compte tenu de sa forte densité d'états de surface, le modèle de Bardeen est appliqué. Il devient clair qu'il ne suffit pas de changer de métal pour obtenir un contact ohmique. L'une des solutions réside dans le dopage de l'émetteur.

Selon le dopage du semi-conducteur, différents mécanismes de transport de charges peuvent avoir lieu au niveau de l'interface : l'émission thermoélectronique, l'effet tunnel assisté thermiquement et l'effet tunnel. Le mécanisme de transport le plus intéressant du point de vue de la résistivité du contact est l'effet tunnel. Dans le domaine du photovoltaïque, les émetteurs dopés au phosphore ont une concentration de l'ordre de  $10^{20}cm^{-3}$ .

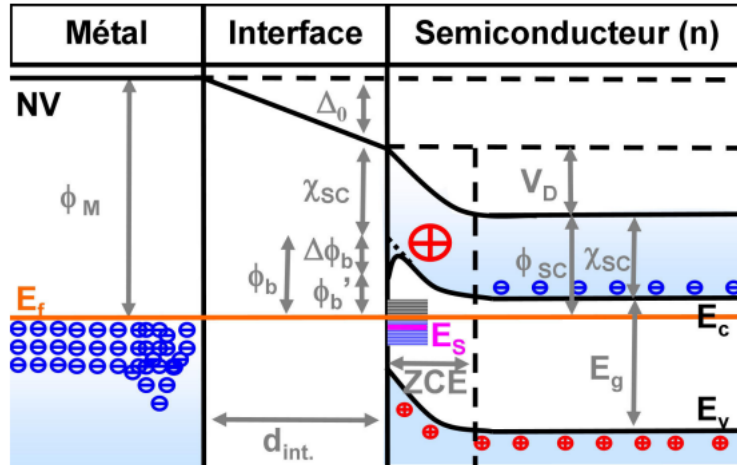


Figure 1.13: Diagramme des bandes du contact SC(n)-M selon le modèle unifié [13]

### 1.3.3 Phénomène de diffusion

Selon les lois de la thermodynamique, tout système cherche spontanément à atteindre son équilibre, et ce processus est régulé par les forces de transport qui varient en fonction des conditions auxquelles le système est soumis. Lorsque l'énergie libre d'un système microscopique varie d'un point à un autre en raison d'une inhomogénéité de composition, cela signifie que la quantité d'énergie libre du système peut varier en fonction de la composition de ses différentes parties. Par exemple, si le système est composé de plusieurs types de molécules ou d'atomes qui ne sont pas répartis uniformément, l'énergie libre sera différente en différents endroits du système. Cela peut entraîner des réactions chimiques ou des changements de phase dans le système, tels que des transformations de phase, de la recristallisation, de la croissance ou des phénomènes de dégradation, car les parties du système présentant une énergie libre plus élevée chercheront à atteindre un état plus stable en se déplaçant le long d'un gradient de concentration. C'est dans ce contexte qu'Adolf Fick a développé une équation reliant le gradient de concentration au transport diffusif, connue sous le nom de loi de Fick [20].

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.18)$$

Avec  $J$  le flux de particules,  $\frac{dC}{dx}$  le gradient de concentration qui est en signe négatif car la concentration décroît dans le sens du flux et  $D$  le coefficient de diffusivité qui dépend de la température d'une manière exponentielle selon la relation de Maxwell-Boltzmann :

$$D = D_0 \exp \frac{-E_D}{RT} \quad (1.19)$$

Où  $D_0$  est une constante intrinsèque au matériau et  $E_D$  l'énergie d'activation de la diffusion [20]. Il existe une autre loi, la seconde loi de Fick, qui relie la variation dans le temps de la concentration, au gradient du flux de particules :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.20)$$

On note bien l'existence de différents mécanismes de diffusion qui dépendent de la nature du cristal et des éléments participant à la diffusion. Quel que soit le mécanisme mis en jeu, il n'aura pas lieu sans une certaine excitation énergétique permettant de franchir une barrière statistique d'énergie et de faire bouger les atomes [20]. Les quatre principaux mécanismes sont :

- mécanisme lacunaire : en prenant place d'une lacune ou une vacance dans le réseau, qui par la suite libère la place à une autre lacune
- Mécanisme interstitiel : c'est le déplacement des atomes au niveau des sites interstitiels entre les sites cristallins, c'est le cas des plus petits atomes.
- Mécanisme interstitiel et lacunaire : c'est le positionnement d'un atome qui était en site interstitiel vers un site substitutionnel, et l'atome dont on a pris la place va occuper un site interstitiel.
- Mécanisme de groupe mettant en jeu plusieurs atomes : c'est un mécanisme plus ou moins prépondérant des atomes de grande taille.

## 1.4 Fabrication d'une cellule photovoltaïque

L'industrie photovoltaïque a connu une énorme croissance au cours des dernières années grâce aux nombreuses recherches effectuées dans ce domaine afin d'améliorer les procédés de fabrication et de réduire leurs coûts. Comme nous l'avons vu précédemment, il existe différents matériaux pouvant servir de semi-conducteur et être sensibles à l'effet photovoltaïque. Cependant, dans le cadre de l'industrie, de nombreux paramètres techniques et économiques doivent être pris en compte pour le choix du matériau. Parmi les plus importants figurent la largeur de la bande interdite  $E_g$ , les températures de fonctionnement, etc.

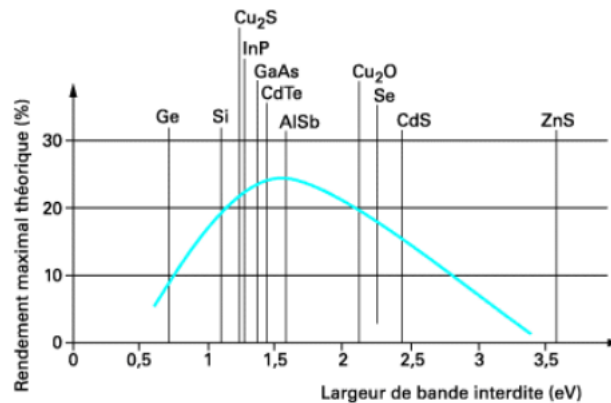


Figure 1.14: Rendement théorique maximale en fonction de la largeur du gap [21]

La figure ci-dessus montre qu'un compromis doit être fait entre le rendement théorique maximal et la largeur de la bande interdite. De plus, le silicium est l'un des matériaux les plus abondants sur Terre, ce qui explique son utilisation principale dans les applications photovoltaïques.

Le silicium se trouve naturellement sous forme minérale dans le sable. Avant de pouvoir être utilisé dans la fabrication de cellules photovoltaïques, il doit être extrait de son minerai. Cela se fait par réduction de la silice avec du carbone à haute température, suivi d'une étape de purification et de formation de lingots de silicium. Cependant, il existe trois principales filières pour les cellules photovoltaïques au silicium : monocristallin, multicristallin et amorphe. Chacune de ces filières a son propre procédé d'élaboration.

### 1.4.1 Silicium monocristallin

C'est le premier type de cellule qui a été utilisé car il présente deux avantages majeurs : il est constitué d'un seul grain, ce qui signifie qu'il n'y a pas de joints de grain, et il possède une orientation cristallographique unique.

L'arrangement des atomes du Silicium est un arrangement périodique dans une structure diamant avec une distance interatomique de  $d = 2,35\text{\AA}$ . On note aussi que ce matériau contient un gap dit indirect, où le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction nécessite le passage par un état intermédiaire. L'énergie de ce gap est de l'ordre de 1,12 eV à température ambiante. Une des méthodes les plus utilisées pour l'élaboration du silicium monocristallin est la méthode de Czochralski.

Elle se résume à cristalliser le matériau à partir de sa phase liquide. On trempe un germe monocristallin de silicium à la surface du bain fondu. Le germe étant légèrement plus froid, cela induit la solidification du bain à partir de ce germe. Le cristal formé est ensuite tiré vers le haut lentement avec une rotation autour de son axe sans rompre

l'interface liquide-solide. On obtient ainsi un monocristal de forme cylindrique, dont la taille peut varier en fonction de la température du bain ou de la vitesse de tirage. Pendant ces opérations, le semi-conducteur peut être pur, donc intrinsèque, ou bien dopé, donc extrinsèque, en introduisant des éléments tels que le bore ou le phosphore dans le bain de fusion.

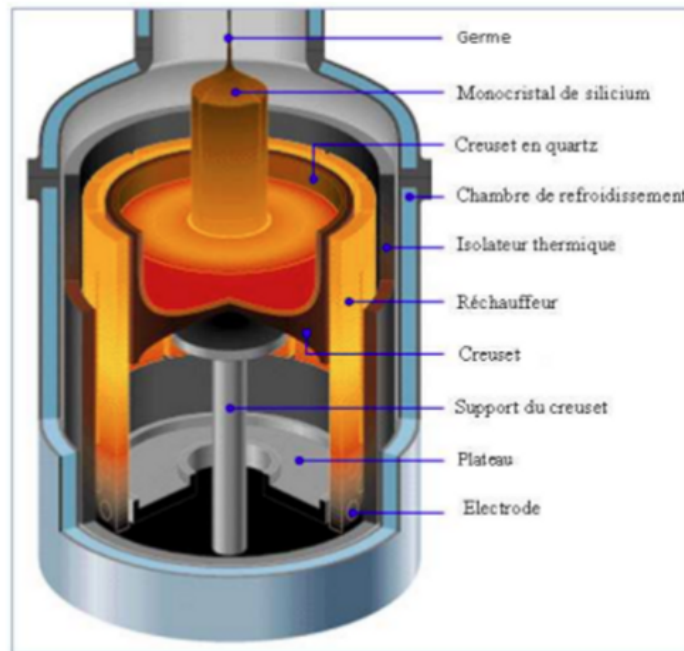


Figure 1.15: Méthode de tirage de Czochralski [22]

### 1.4.2 Le silicium multicristallin

C'est un rassemblement de monocristaux de taille millimétrique appelés grains. La taille et l'orientation cristallographique de chaque grain diffèrent de celles de ses voisins, et à la frontière entre les grains se crée une zone appelée joint de grain, qui est due au changement de l'orientation cristallographique. Ce type de silicium est obtenu par la méthode de solidification directionnelle, qui assure la formation d'une structure colonnaire munie de gros cristaux réduisant les effets négatifs des joints de grains. La méthode d'élaboration du silicium multicristallin se base sur la création d'un gradient thermique dans un lingot contenant du silicium fondu à l'intérieur d'un four du type HEM (Heat Exchange Method), ce qui permet la croissance des grains de façon colonnaire du bas vers le haut.

La fabrication d'une cellule photovoltaïque classique suit les étapes suivantes :

- Préparation du substrat en silicium : usinage des lingots suivi d'un polissage, puis élimination des effets de coupe.

- Passivation et texturation de surface : Une fois les effets de découpe éliminés, la surface de la plaquette est désormais lisse, ce qui entraîne une capacité à réfléchir la lumière incidente à 35%. Cette étape consiste à rendre la surface du silicium moins lisse par des procédés chimiques. Ensuite, la surface est purifiée avec de l'hydrogène afin de saturer les liaisons pendantes.
- Formation de la jonction PN : l'une des étapes les plus importantes, où l'on introduit des impuretés (dopants) dans la matrice du substrat. Il faut savoir que les lingots de silicium de base ont déjà des impuretés incorporées lors de l'élaboration, ce qui détermine le type de base du substrat. Un dopage au bore donne du silicium de base P, tandis qu'un dopage au phosphore donne du silicium de base N. Ces impuretés vont former une hétérojonction P-N dans le cas où cela s'effectue dans le même matériau semi-conducteur.
- Dépôt de la couche anti-reflet : dans le but de réduire au maximum la quantité de rayonnement réfléchi, une couche anti-reflet est utilisée. Cette couche peut être déposée de différentes façons, soit par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), par spray pyrolyse, ou encore par dépôt physique en phase vapeur (PVD).
- Réalisation des contacts métalliques : afin de collecter le courant photo-généré, des contacts métalliques doivent être réalisés sur la face avant et la face arrière de la cellule pour fermer le circuit et servir d'électrodes. Sur la face avant, un contact sous forme de grille est déposé afin de permettre à la lumière de pénétrer dans le semi-conducteur. Sur la face arrière, une couche métallique continue recouvre presque entièrement la surface, dans le cas des cellules unifaciales. Il existe également une autre architecture de cellule où la face arrière est également métallisée sous forme de grille, permettant à la lumière de pénétrer des deux côtés.

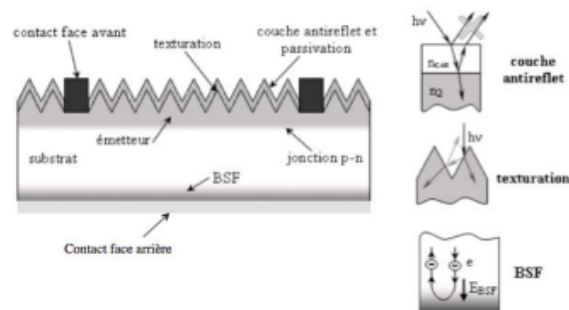


Figure 1.16: Structure d'une cellule solaire standard au silicium



En plus des types de cellules : monocristallin, multicristallin, amorphe et organique... la nature de l'émetteur (type P ou N), les cellules photovoltaïques se différencient aussi par leur architecture et leur technologie de fonctionnement. Voici quelques exemples :

- **PERC** : Passivated Emitter Rear Contact, ce qui se traduit par "émetteur passivé et contact arrière". C'est une technologie de cellule qui vise à maximiser le rendement de conversion tout en réduisant les coûts de fabrication. Cette technologie consiste à ajouter une couche de passivation à l'arrière de la cellule, entre le contact métallique et le substrat en silicium (type N ou P). Cela permet une meilleure absorption de l'énergie solaire. Cette architecture de cellule permet de réfléchir la lumière non absorbée vers l'émetteur, et cette réflexion est assurée par la couche de passivation, qui est constituée de  $SiO_2$  ou bien  $Al_2O_3$ . De plus, l'élaboration de ces cellules n'exige que quelques étapes supplémentaires par rapport au processus de fabrication des cellules solaires standards. Ces deux étapes se résument à l'application de la couche de passivation sur la face arrière de la cellule pour optimiser l'absorption de la lumière, et la gravure au laser ou par voie chimique sur la face arrière pour créer de petites ouvertures dans la couche de passivation, assurant ainsi un contact direct entre le substrat en silicium et le métal du contact arrière. Le coût de ces deux étapes supplémentaires n'est pas très élevé, ce qui constitue un avantage majeur de cette technologie.

L'augmentation de l'efficacité de la cellule par cette architecture se traduit par plusieurs avantages. Tout d'abord, la réflexion de la lumière à l'arrière de la cellule permet une meilleure utilisation de l'énergie solaire incidente. De plus, la réduction de la recombinaison des porteurs de charges sur la face arrière entraîne une augmentation de la densité du courant photogénéré. Cela se traduit par une meilleure performance globale de la cellule. De plus, grâce à la couche de passivation, l'absorption de la chaleur est réduite, ce qui contribue à maintenir une température plus basse pour la cellule. Il est important de noter que l'augmentation de la température réduit l'efficacité des cellules solaires. Les cellules PERC permettent également d'absorber des longueurs d'ondes supérieures à celles absorbées par les cellules standard (supérieures à 1180 nm). Les longueurs d'ondes non absorbées dans les cellules standard génèrent de la chaleur par effet Joule, ce qui diminue l'efficacité globale de la cellule. [23]

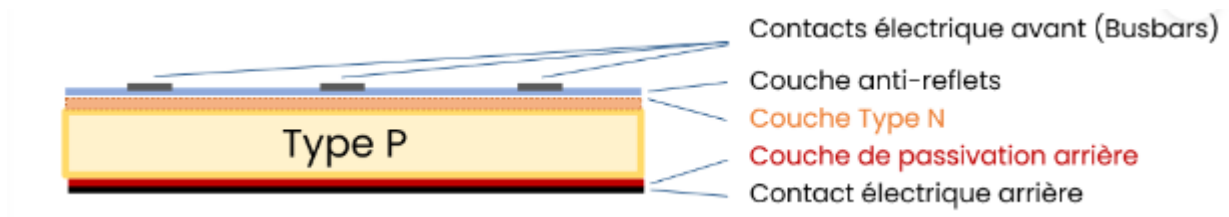


Figure 1.17: Architecture cellule P-PERC [24]

- PERT** : Les cellules PERC (Passivated Emitter Rear Totally Diffused Cells) se distinguent par leur surface arrière totalement diffusée, ce qui constitue une avancée majeure par rapport aux modèles conventionnels qui utilisent un contact arrière en alliage d'aluminium appelé BSF (Back Surface Field). Dans le cas des cellules PERC, l'émetteur à base de silicium de type P est créé par diffusion de phosphore, tandis que le BSF est obtenu par dopage au bore dans la région du P-PERT. Cette structure permet d'améliorer la collecte des porteurs de charges à l'arrière de la cellule et d'optimiser l'efficacité de conversion de l'énergie solaire.

Les cellules PERT présentent une caractéristique importante qui les rend résistantes à l'effet d'oblitération induit par la lumière, ce qui les rend adaptées à une configuration bifaciale. Ces cellules ont récemment suscité un vif intérêt dans l'industrie photovoltaïque et la recherche scientifique. Les chercheurs du domaine photovoltaïque explorent des architectures cellulaires alternatives pour améliorer l'efficacité des cellules solaires utilisées à grande échelle, notamment maintenant que la structure PERC a atteint un plateau en termes d'efficacité maximale de conversion d'énergie atteignable.

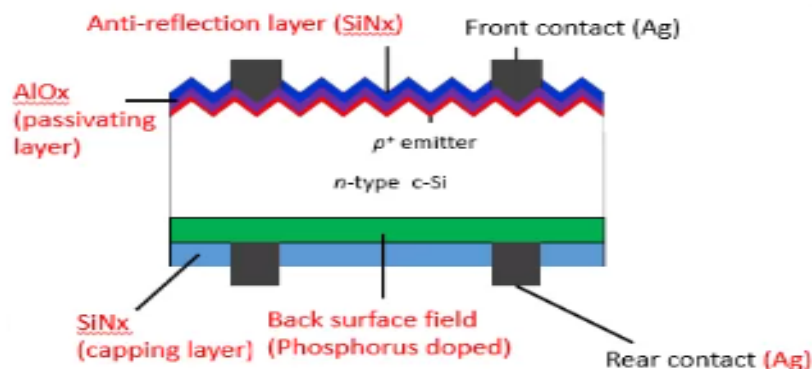


Figure 1.18: Cellule solaire N-PERC

- n-PERT BJ (Passivated Emitter Rear Totally Diffused Back Junction) : est une autre technologie de cellules solaires. Elle vise à résoudre l'un des problèmes majeurs des cellules p-PERC, à savoir la dégradation induite par la lumière des porteurs de charges minoritaires. Cette dégradation est causée par la présence simultanée d'une forte concentration de bore et d'oxygène, ce qui entraîne une réduction de l'efficacité de la cellule de 0,5% à 1%. La technologie PERT-BJ présente l'avantage d'utiliser un procédé de fabrication similaire à celui des cellules p-PERC, ce qui constitue une solution efficace et économique pour éviter le problème de dégradation induite par la lumière. Les cellules n-PERT BJ se caractérisent par un émetteur au bore au niveau de la face arrière et une couche FSF (Front Surface Field).

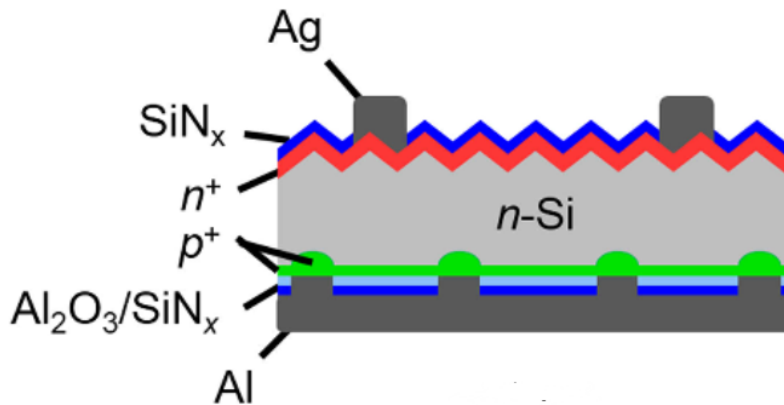


Figure 1.19: n-PERT back junction [25]

### 1.4.3 Métallisation par sérigraphie

La métallisation est un procédé de revêtement ou de traitement de surface dont le but est de déposer une couche métallique sur un substrat. Dans le cadre des cellules solaires, cette couche métallique va servir à collecter le photocourant généré lors de l'absorption de la lumière par la cellule. Étant l'une des étapes les plus coûteuses de la fabrication des cellules, elle joue à la fois un rôle électrique et optique, de par la contribution des contacts à l'ombrage et à la résistance série. De plus, ils peuvent réduire la tension des cellules solaires en raison de la recombinaison des porteurs de charge à l'interface. [26] La sérigraphie est utilisée depuis 1970 dans l'industrie photovoltaïque [27] car elle possède divers avantages :

- Simplicité et fiabilité du procédé.
- Durabilité de l'équipement.

- Faible taux de rejets.
- Une importante cadence de production, métallisation de 1000 à 3000 cellules par heure.

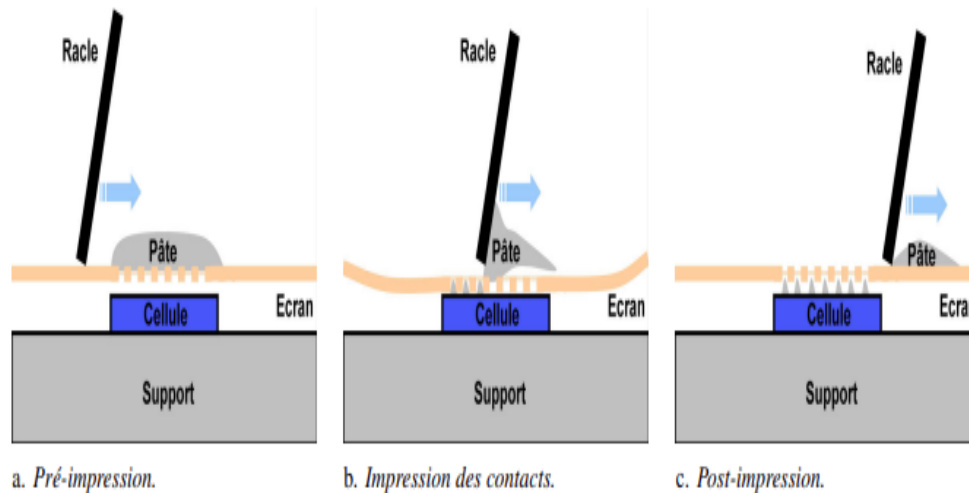


Figure 1.20: Schématisation des trois principales étapes de la sérigraphie [13]

#### 1.4.3.1 Recuit thermique rapide

Une fois le dépôt effectué, les pâtes doivent subir un traitement de recuit thermique rapide. Ce traitement se fait dans un four à lampe infrarouge et comporte différentes étapes de chauffage, maintien et refroidissement. Le recuit peut être décomposé en quatre étapes selon les paliers de température :

- De 0 à 300 °C : on a l'évaporation des solvants organiques afin d'éviter toute formation de pores organiques qui pourraient fragiliser notre dépôt.
- De 300 à 500 °C : combustion du reste des liants organiques présents.
- De 500 à 700/800 °C : frittage de la poudre d'argent (pour l'aluminium, les températures sont plus basses) grâce à la fritte de verre, et formation des contacts lors du pic de température qui néanmoins reste inférieur à la température de l'eutectique Ag-Si.(836 °C) ce qui n'est pas le cas de la face arrière où l'on atteint la température de l'eutectique Al-Si.
- De 700/800 °C à température ambiante : refroidissement et solidification du contact.

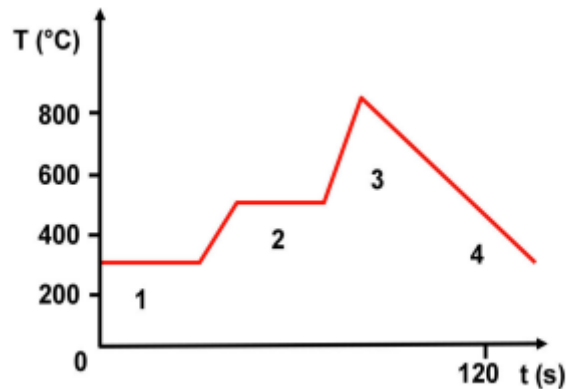


Figure 1.21: Profil type des températures lors d'un recuit thermique rapide.

Le recuit est une étape primordiale après le dépôt de la pâte de métallisation, car il apporte une stabilité chimique et une adhérence mécanique au substrat, en assurant les actions suivantes :

- La formation du contact avant est réalisée pendant cette étape, au cours de laquelle la pâte va graver la couche anti-reflet afin de créer un contact direct avec l'émetteur. De plus, le frittage des particules d'argent est favorisé par l'élévation de la température, ce qui contribue à réduire la résistivité électrique.
- La formation du contact arrière par frittage de l'aluminium également.
- La création d'un BSF (Back surface field) grâce à la formation d'un alliage Al-Si d'environ  $5\mu m$  de profondeur [28] Le BSF est un champ électrique qui se crée lorsque l'aluminium, un atome trivalent, forme une zone fortement dopée (d'une concentration élevée). Cette zone dopée est généralement de l'ordre de  $10^{18}cm^{-3}$  et c'est la différence de dopage avec la base dopée P (de l'ordre de  $10^{16}cm^{-3}$ ) qui va engendrer la création d'une barrière de potentiel, un peu comme l'effet observé au niveau de la jonction PN. [28] Ce champ électrique, qui est aligné dans le même sens que celui de la jonction PN, repousse les électrons et limite ainsi les recombinaisons avec les trous atteignant le contact, ce qui est bénéfique pour le rendement. Cependant, la formation du BSF doit être soigneusement surveillée, car elle peut entraîner des problèmes de déformation en raison du coefficient de dilatation thermique différent entre le BSF et le silicium. [29]

#### 1.4.3.2 Les pâtes

Dans le cas des cellules photovoltaïques industrielles, la grille métallique en face avant est réalisée avec une pâte à base d'argent, tandis que la face arrière est métallisée en utilisant une pâte à base d'aluminium. L'utilisation de l'argent pour la métallisation de

la face avant et de l'aluminium pour la face arrière est le choix le plus courant en raison de la conductivité électrique élevée et de la stabilité à long terme de l'argent, ainsi que de la disponibilité et du coût abordable de l'aluminium pour la métallisation de la face arrière. Les pâtes utilisées pour la sérigraphie sont principalement composées des éléments suivants :

- Particules métalliques : leurs tailles varient entre 1 et  $10\mu m$ , et de différentes formes (sphérique, lentille...) L'argent étant utilisé pour son excellente conductivité, cependant son prix élevé (825\$/kg en 2023) par rapport à l'aluminium (2.29\$/kg en 2023) pousse la recherche à explorer différentes pistes d'amélioration afin de réduire les coûts de production. [30]
- Le solvant organique est utilisé pour diluer la pâte et optimiser ses propriétés rhéologiques. Il doit présenter des caractéristiques rhéofluidifiantes, c'est-à-dire que sa viscosité diminue lorsque la contrainte de cisaillement augmente. Il doit également être thixotrope, ce qui signifie que sa viscosité diminue avec le temps lorsque lui est appliquée une contrainte de cisaillement constante. [31]
- La fritte de verre, qui contient principalement du PbO mais aussi divers autres oxydes tels que CdO, CuO, joue un rôle essentiel dans la formation des contacts. Elle facilite la gravure du silicium et de la couche anti-reflet, ce qui permet d'établir le contact entre la pâte et l'émetteur. De plus, elle favorise le frittage des particules métalliques.

#### 1.4.4 Métallisation par PVD (Déposition en phase vapeur)

Le dépôt de couches minces apporte de nouvelles caractéristiques à un large éventail de matériaux. Il permet d'améliorer les propriétés de surface, telles que la tension superficielle, la tribologie (frottement), la résistance à l'oxydation et à l'usure, ainsi que les propriétés optiques, thermiques et électriques. Les procédés de dépôt sous vide permettent la création de revêtements d'épaisseur réduite, allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Ces revêtements sont généralement très durs et chimiquement stables. Ils peuvent être composés de carbures, de nitrures, de borures, de siliciures, d'oxydes ou d'alliages métalliques, et ils peuvent être déposés sur des métaux, des polymères, du verre, des céramiques ou des matériaux composites, entre autres [32]. On peut distinguer plusieurs techniques de PVD en fonction de la nature des trois composantes suivantes :

- Source de vaporisation : Il s'agit de la source de matériau qui va être vaporisé pour former le revêtement. Les sources peuvent être des cibles solides (par exemple, des

cibles métalliques), des cibles liquides (par exemple, des solutions de sels métalliques), ou même des sources de gaz (par exemple, des précurseurs chimiques qui se décomposent en phase vapeur).

- Source de vaporisation : Il s'agit de la source de matériau qui va être vaporisé pour former le revêtement. Les sources peuvent être des cibles solides (par exemple, des cibles métalliques), des cibles liquides (par exemple, des solutions de sels métalliques), ou même des sources de gaz (par exemple, des précurseurs chimiques qui se décomposent en phase vapeur).
- Substrat : Il s'agit du matériau sur lequel le revêtement sera déposé. Les substrats peuvent être des métaux, des polymères, du verre, des céramiques, etc.

Dans notre étude, nous avons opté pour la méthode de dépôt par évaporation sous vide dont le principe est le suivant : La vaporisation du matériau source est obtenue par effet Joule, puis le dépôt est réalisé sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes.

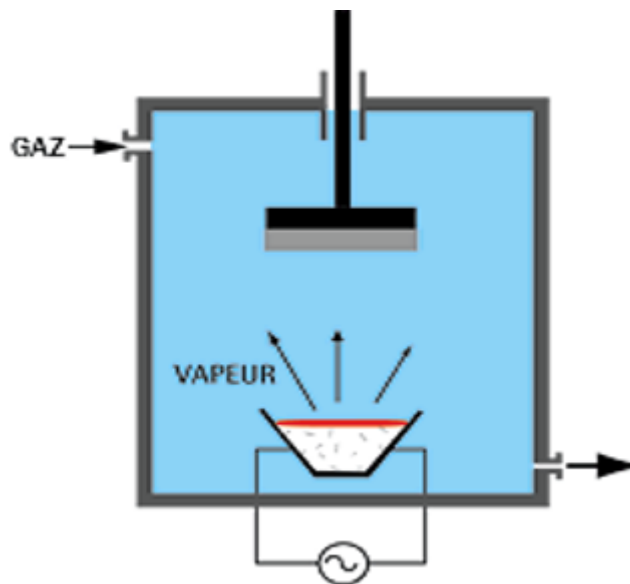


Figure 1.22: Déposition PVD sous vide

## 1.5 Formation des contacts Ag-Al avec l'émetteur au silicium

L'étude de la formation des contacts entre la pâte de sérigraphie et l'émetteur est l'une des parties les plus importantes dans le cadre de la fabrication des cellules photovoltaïques. En comprenant le mécanisme de formation, les fabricants peuvent améliorer différents aspects de la fabrication tels que la texturation, le dépôt de la couche anti-reflet, la rhéologie des pâtes d'impression et la température du pic lors des recuits. Cela permet d'améliorer les performances électriques, de réduire les coûts de production et d'améliorer la durabilité ainsi que la stabilité à long terme des cellules solaires. Dans un premier temps on va parler du mécanisme de formation, puis des différentes recherches pour améliorer ce dernier.

Au cours des dernières années, avec le développement de cellule n-type bifacial, et les cellules à contact arrière, l'importance d'avoir un contact électrique de qualité avec un émetteur  $p^+$  s'est accrue. L'utilisation d'une pâte de métallisation à l'argent pur offrait des résistances de contact de l'ordre du  $50m\Omega.cm^2$  [33–36] ce qui est bien faible en comparaison avec la résistance de contact obtenu lors du dépôt d'une pâte pure d'argent sur un émetteur au phosphore  $n^+$  utilisé classiquement dans les cellules standard de type p ( $5m\Omega.cm^2$ ) [37]. Cependant l'ajout d'une certaine quantité d'aluminium pour la métallisation d'émetteur  $p^+$  a permis de réduire cette résistance de contact [34] c'est ce que nous allons voir.

D'une façon générale, le mécanisme de formation du contact est principalement étudié en fonction des paramètres du recuit thermique, comme nous l'avons vu précédemment, car c'est l'apport d'énergie thermique qui permet d'activer les différentes réactions de formation. À partir de là, nous pouvons diviser la création du contact en deux phases se réalisant plus ou moins simultanément : le frittage des poudres métalliques et la formation du contact.

L'un des inconvénients d'une pâte de métallisation Ag-Al appliquée par sérigraphie est le fait qu'il puisse se former des pics de composés intermétalliques, pouvant pénétrer à plus de  $1\mu m$  de profondeur dans la surface du silicium et causer ainsi des problèmes à la cellule. En effet, ces pics peuvent avoir des propriétés électriques différentes de celles du silicium et former des jonctions de type p-n à l'interface Si/métal, ce qui peut avoir des effets indésirables sur la performance de la cellule. De plus, ces pics peuvent également causer des dommages mécaniques au substrat, augmentant ainsi le risque de fissuration ou de rupture. [33].

Nous allons nous pencher sur les travaux de Fritz et al [38] et leurs approche pour obtenir un modèle phénoménologique de la formation du contact. Voici les étapes de préparation :



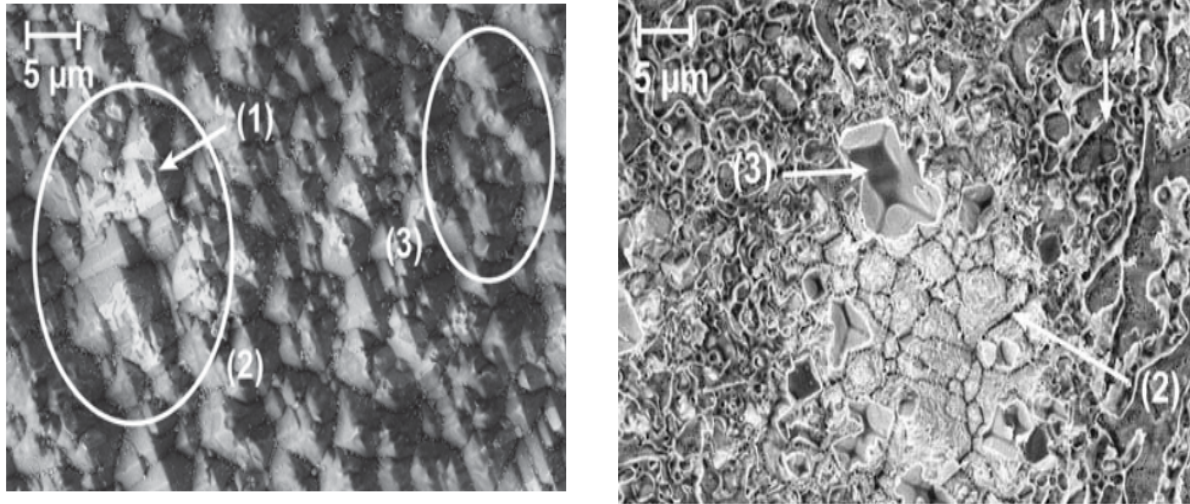
- Utilisation d'une plaquette n-type Cz-Si, ce qui signifie utilisation de cellule solaire de type n, dont le lingot de Si à été réalisé par le procédé de Czochralski.
- Ces plaquettes de silicium ont été texturisées dans une solution alcaline afin d'obtenir des reliefs pyramidaux en surface. Ensuite, la diffusion du bore a été réalisée pour former l'émetteur de type p.
- Une couche anti-reflet d'une épaisseur de 75 nm a été déposée sur l'un des échantillons.
- Un doigt de largeur  $200\mu m$  a été imprimé par sérigraphie avec différentes proportions d'Al (low Al et high Al).
- Un recuit classique avec un pic à  $800^{\circ}C$  pendant 2s.
- Analyse par MEB et EDX : Les échantillons ont d'abord été décapés par une solution de  $HNO_3 : HCL$  (aqua regia) en proportion 1 :3 pour enlever la masse de métal uniquement, ou bien par HF pour enlever également le glass fritte.

Pour comprendre le phénomène, Fritz et al. ont utilisé différents échantillons afin d'étudier l'influence de divers paramètres sur la morphologie des spots de contacts. À cette fin, deux pâtes de sérigraphie ont été utilisées :

Tableau 1.3: Les pâtes utilisées par Fritz et al [38]

Pates	Al %	$\rho_c(m\Omega.cm^2)$
L	low	$7.76 \pm 2.63$
H	high	$2.08 \pm 0.55$

Fritz et al. ont utilisé divers échantillons avec ces pâtes, notamment des échantillons avec la couche anti-reflet et d'autres sans, afin d'étudier leur influence, ainsi que l'influence de la fritte de verre sur la formation du contact. Voici les images obtenus par MEB en vue transversale et du dessus :



(a) Image MEB pour échantillon décapé avec HF. (b) Image MEB échantillon décapé par aqua regia.

Figure 1.23: Image MEB pour deux échantillons décapés par HF et aqua regia respectivement [38]

La figure ci-dessus nous permet d'identifier les spots de contact après décapage par HF. La figure (a) montre les régions claires où l'on peut identifier les zones de contact Ag/Al avec le silicium. Selon Fritz et al., la seule différence entre les pâtes L et H est la densité des contacts. Leur forme ne change pas, ce sont des pyramides inversées. Cette haute densité de contact permet une réduction de la résistance de contact, comme l'ont observé Seyedmohammadi et al [39]. Pour l'échantillon décapé par aqua regia, on peut remarquer des trous dans la zone 3, qui ont la forme de pyramides inversées, ce qui indique la présence ultérieure des contacts Ag/Al.

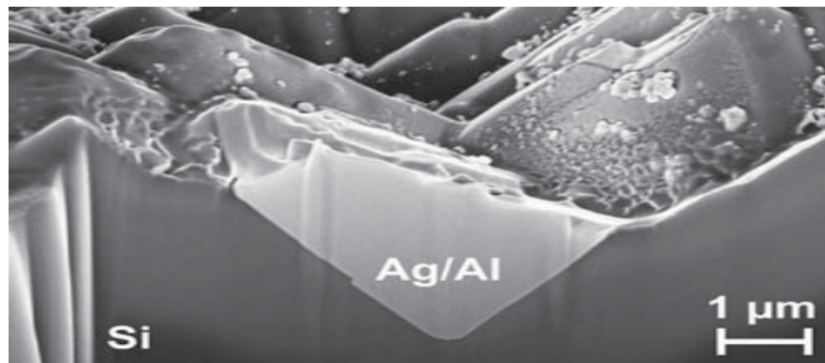
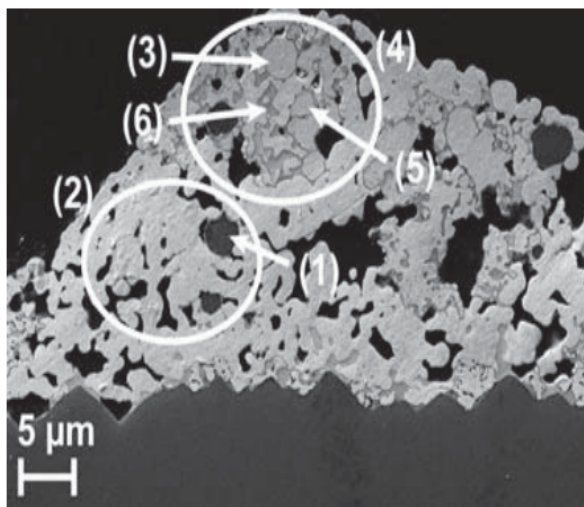


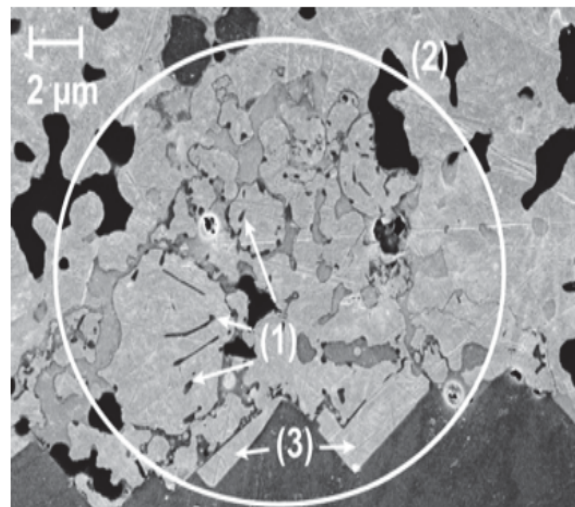
Figure 1.24: Image MEB du contact Ag/Al [38].

Une analyse EDX de la section transversale a permis de constater que le choix de la pâte de métallisation n'influe pas sur la quantité d'aluminium présente au niveau des contacts, soit entre 3 et 10%.

Pour poursuivre l'investigation, une analyse en coupe transversale des doigts est nécessaire afin d'observer les différences de microstructures et de composition dans le volume du métal. L'image de gauche montre deux zones principales. La zone 2 est homogène et



(a) Image MEB en cross section pour le doigt de contact Ag/Al.



(b) Image MEB en cross section pour le doigt de contact Ag/Al(2)

Figure 1.25: Vue transversale des doigts Ag/Al [38].

se compose d'une phase d'argent contenant quelques pores, ainsi que de particules d'aluminium pur (1). La zone 4, quant à elle, contient des particules d'aluminium, des résidus de glass fritte et une phase claire qui pourrait être assimilée à une phase intermétallique Ag/Al. L'image de droite, en revanche, présente quelques lamelles fines qui semblent être du silicium. Il semblerait que le silicium ait diffusé vers la masse métallique en raison du

gradient de concentration, tandis que le reste de la pâte suivait le chemin inverse.

Afin de connaître l'influence de la couche anti-reflet sur la formation des contacts, deux échantillons ont été élaborés en utilisant la même pâte, l'un avec la couche  $SiN_x$  et l'autre sans. Les chercheurs ont également voulu voir l'influence du glass fritte sur la formation du contact Ag/Al. Dans le cadre des pâtes de métallisation en argent pur, le glass fritte, principalement grâce au plomb qu'il contient, permet de faire baisser la température de fusion de l'argent en dessous de l'eutectique du mélange Ag-Si ( $T = 836^\circ\text{C}$ ) et permet aux cristallites d'argent de se développer. [40]. Mais son rôle principal reste la gravure de la couche anti-reflet afin de permettre au contact de se former sur le silicium. Une pâte sans glass fritte a donc été utilisée sur deux échantillons, l'un possédant une couche de  $SiN_x$  et l'autre sans. L'analyse est formelle : le glass fritte permet de graver la couche anti-reflet, ce qui favorise la création du contact. De plus, il semble jouer un certain rôle dans la densification de la pâte.

Grâce à ces investigations, Fritz et al ont pu élaborer un modèle de formation des contacts, qui se déroule selon les étapes suivantes :

- Juste avant le recuit, la couche de  $SiN_x$  est encore intacte. La masse de la pâte, quant à elle, présente une structure poreuse et contient de l'argent, du glass fritte, des particules d'argent recouvertes de couches d'oxydes et éventuellement des résidus organiques.
- Une fois que la température atteint les  $660^\circ\text{C}$  lors du traitement thermique, l'aluminium commence à fondre, et va ainsi dissoudre l'argent, formant petit à petit une phase Ag/Al. Le glass fritte a déjà commencé à graver la couche anti reflet, créant de légères ouvertures sur l'émetteur.
- L'argent continue de se dissoudre, ce qui augmente sa fraction dans la phase Ag/Al, tandis que le glass fritte continue de créer des ouvertures sur le substrat.
- Il y a diffusion du silicium vers la phase Ag/Al, tandis que cette dernière fait le chemin inverse dans les zones où la couche de  $SiN_x$  a été pénétrée.
- L'échange entre le silicium et la phase Ag/Al se poursuit, et cette dernière commence à se déposer au niveau de la forme en pyramide inversée du silicium.
- Solidification de la pâte avec formation du contact.

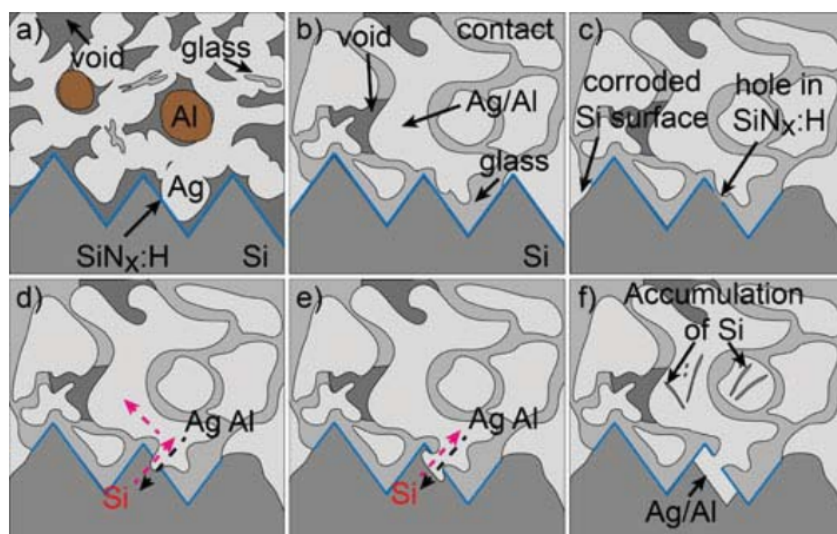


Figure 1.26: Différentes étapes de formation du contact Ag/Al [38]

### 1.5.1 Phénomène de transport de charge

Plusieurs études ont été effectuées afin d'améliorer la production industrielle des cellules de type N et de tirer parti des avantages qu'elles peuvent offrir :

- La longévité des porteurs de charges minoritaires.
- L'absence de la dégradation à la lumière.
- Une faible sensibilité aux impuretés.

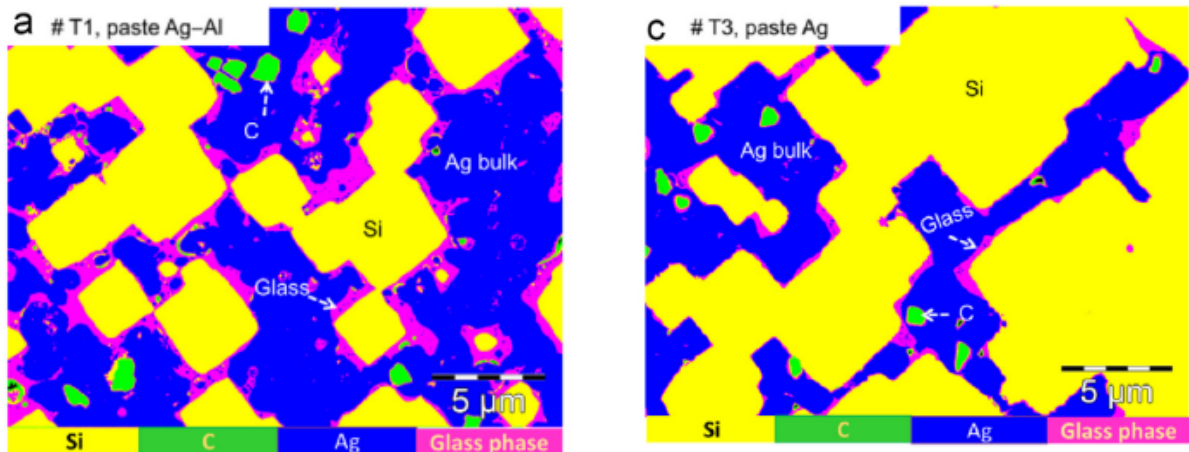
Mais les deux types de cellules, P ou N se rejoignent dans une question : quel est le chemin de courant pertinent et par quels mécanismes la résistance de contact est-elle contrôlée ? Différents modèles de transport de charge ont été proposés dans la littérature :

- Le courant passe à travers une connexion directe entre l'amas d'argent et les nanocristaux d'argent.
- Le courant passe à travers la fritte de verre par un effet tunnel entre les colloïdes d'Ag présentes.
- Récemment, Praveen et al ont proposé un modèle de percolation dans lequel des colloïdes d'argent métallique génèrent des filaments de courant à résistivité réduite à travers la couche de verre qui possède une densité élevée de colloïdes d'argent.

Dans leurs expérimentations, Praveen et al ont opté pour des analyses microstructurales, chimiques et une mesure de résistance en série en fonction de la température pour le cas de deux plaques métallisées avec des pâtes différentes. Une plaque a été métallisée avec une pâte d'Ag (T3), tandis que l'autre a été métallisée avec une pâte d'Ag-Al (T1). L'interface de contact a été analysée en fonction des critères suivants : le comportement de mouillage

de la pâte, la formation de colloïdes/nanocristaux d'argent, la composition chimique de la phase vitreuse et la présence d'une couche résiduelle de SiNx.

En ce qui concerne l'étude du comportement du mouillage de la pâte, une analyse des électrons rétrodiffusés a été réalisée par Praveen et al au niveau des échantillons précédents T1 et T3 afin de déterminer les différentes compositions chimiques à la surface vue du dessus. [41]



(a) Cartographie élémentaire de l'échantillon T1 métallisé par une pâte Ag-Al [41]

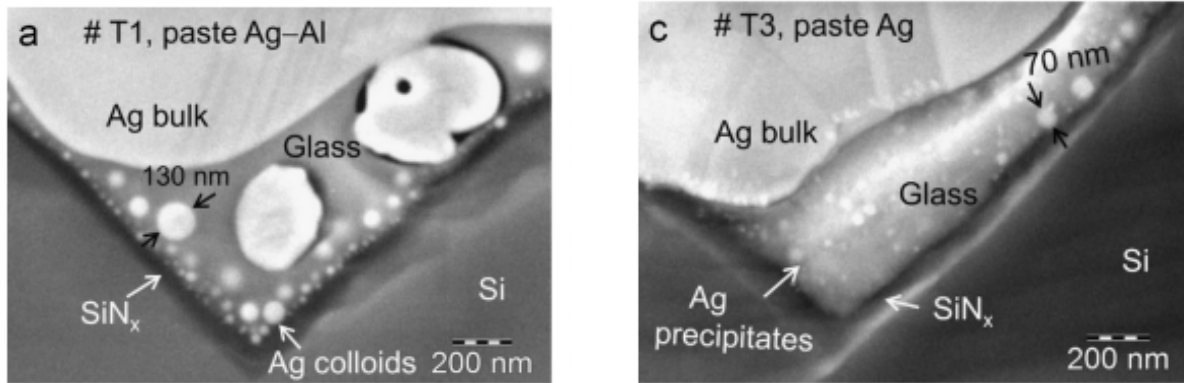
(b) Cartographie élémentaire de l'échantillon T3 métallisé par une pâte d'Ag [41]

Figure 1.27: Cartographie élémentaire des échantillons T1 et T3 [41].

Comme le montre clairement la figure ci-dessus, l'échantillon T1, métallisé avec de l'Ag-Al, présente un mouillage plus prononcé dans la zone délimitée entre l'amat d'argent et l'émetteur. Dans cette zone, la taille des pyramides de silicium est relativement petite, ce qui justifie une meilleure pénétration du glass fritte et de l'argent. De plus, une couche de glass est déposée de manière continue entre l'amat métallique et le silicium, avec une épaisseur variant de 500 nm à quelques dizaines de nanomètres.

En revanche, pour l'échantillon T3, qui est métallisé avec une pâte d'argent, on observe une présence plus importante de silicium par rapport à l'échantillon T1. Il est accompagné d'une fine couche de glass fritte d'une épaisseur allant de quelques nanomètres jusqu'à 400 nm, séparant l'amat métallique du substrat de silicium..

L'ajout d'aluminium dans la pâte a permis de réduire la résistance de contact, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité globale de la cellule photovoltaïque. De plus, on observe que le comportement de la mouillabilité de la couche de verre est plus prononcé avec une densité plus élevée de colloïdes d'argent dans le cas de la pâte contenant de l'aluminium, d'environ  $70/\mu.m^2$ , Contrairement à l'échantillon qui est métallisé par la pâte d'argent seulement, où la densité des colloïdes est nettement plus faible avec  $15/\mu.m^2$  accompagnée par une élévation des résistances de contact et de celle en série.



(a) Microscopie de la section transversale de l'échantillon T1 métallisé par une pâte d'Ag-Al [41]

(b) Microscopie de la section transversale de l'échantillon T3 métallisé par une pâte d'Ag [41]

Figure 1.28: Micrographie MEB de la face transversale [41].

Il a été conclu que la résistance de contact diminue avec l'augmentation de la densité des colloïdes d'Ag. Une couche résiduelle de  $\text{SiN}_x$  a été détectée, elle joue le rôle de protection contre les pics profonds d'Ag-Al. La densité de colloïdes d'Ag trouvée dans la couche de verre donne une idée de la pertinence du modèle de percolation proposé pour le transport de charge à travers la couche de verre, assisté par les colloïdes d'Ag. [41].

### 1.5.2 Influence de l'ajout de l'aluminium

On pourrait penser que l'ajout de l'aluminium dans la pâte de sérigraphie est toujours bénéfique, car cela permet de réduire la résistance de contact, comme nous l'avons vu précédemment. Cependant, un phénomène de création de pointes métalliques, également appelé "spiking", se produit lors de la diffusion d'une phase Ag/Al dans la matrice du substrat de silicium lors de l'ajout de l'aluminium dans la pâte d'argent. Dans le cas où la température de recuit est supérieure à  $660^\circ\text{C}$  (ce qui est souvent le cas comme nous l'avons vus) Les particules d'aluminium présentes dans la pâte fusionnent à des températures élevées, facilitant ainsi le transport de l'argent vers le silicium. Parallèlement, la diffusion du silicium se produit dans le sens inverse, ce qui conduit à la formation d'une phase ternaire Ag/Al/Si au niveau des contacts, notamment dans les zones pyramidales inverses. Cette phase ternaire pénètre dans l'émetteur sur une certaine épaisseur. [33]. Les pointes d'aluminium peuvent avoir des effets bénéfiques ou néfastes, en fonction de leur taille. Dans certains cas, lorsque leur taille est appropriée, elles assurent un contact de bonne qualité entre le métal et le substrat de silicium, ce qui réduit la résistance de contact. Cependant, si les pointes sont trop grandes, elles peuvent percer l'émetteur et créer un contact de type Schottky entre le métal et le semi-conducteur. Ce contact de type

Schottky crée une barrière de potentiel unilatérale qui limite le passage du courant entre le métal et le semi-conducteur dans un seul sens, ce qui peut entraîner un court-circuit de la cellule solaire et affecter ses performances électriques [42].

Pour enquêter sur la formation des contacts et les effets sur les performances électriques causés par l'ajout d'aluminium dans la pâte, Friedemann et al ont suivi une approche en deux étapes. Tout d'abord, ils ont observé l'influence de l'ajout d'aluminium dans la pâte sur les performances globales de la cellule solaire. Cela leur a permis d'évaluer les variations de rendement, de tension de circuit ouvert, de courant de court-circuit et d'autres paramètres clés de la cellule en fonction de la teneur en aluminium.

Ensuite, ils ont effectué une observation des propriétés électriques locales à proximité de pics individuels, dont le nombre et la taille variaient en fonction de la teneur en aluminium dans la pâte. Cette analyse a permis d'examiner de manière détaillée les effets de l'ajout d'aluminium sur les caractéristiques électriques locales, tels que la résistance de contact, la tension de seuil, la recombinaison et d'autres paramètres pertinents.

En combinant ces deux approches, Friedemann et al ont pu établir des liens entre les propriétés globales de la cellule solaire et les caractéristiques locales des contacts formés avec l'ajout d'aluminium dans la pâte. Cela leur a permis de mieux comprendre les mécanismes de formation des contacts et les effets sur les performances électriques, ce qui ouvre la voie à des améliorations potentielles dans la conception et la fabrication des cellules solaires.

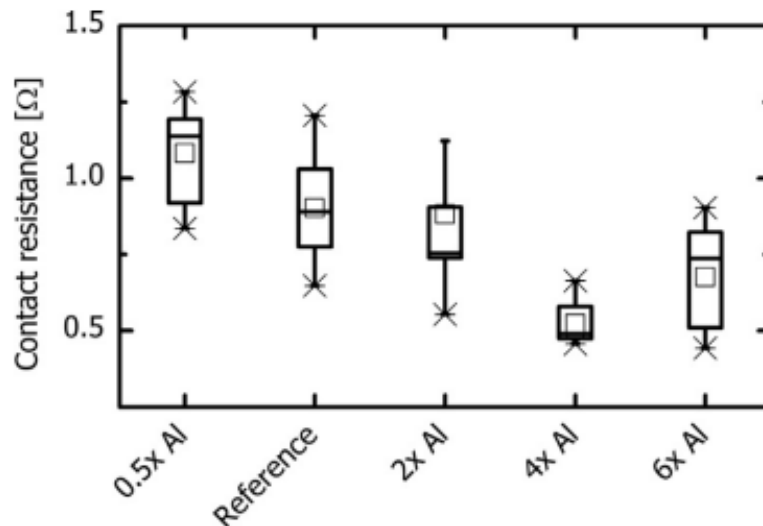


Figure 1.29: Evolution de la résistance de contact en fonction de la teneur en Al [43]

La figure ci-dessus illustre clairement l'évolution de la résistance de contact en fonction de l'augmentation du taux d'aluminium dans la pâte. Ces résultats sont en accord avec une autre étude menée par Sun et al [44]. Où l'ajout de 4% en poids d'aluminium dans la



pâte présentait les meilleurs résultats en terme de résistance de contact, cependant tout comme ici, il ne faudrait pas en ajouter plus car cela aurait l'effet inverse et pourrait en l'occurrence faire augmenter la résistance de l'électrode.

Afin d'analyser les spikes, Friedmann et al. ont utilisé une pâte de métallisation standard appliquée par sérigraphie sur un émetteur de type p. Ils ont ensuite soumis l'échantillon à un traitement thermique avec une température de pic de 905 °C. Au cours de cette étude, une détérioration plus prononcée a été remarquée avec une augmentation du nombre de pics de taille importante au niveau de la section transversale de la cellule. Une micrographie de contraste obtenue par MEB a été réalisée pour observer ces pics. Ils ont été identifiés par leur forme typique en V, qui est caractéristique d'un alliage Ag/Al.

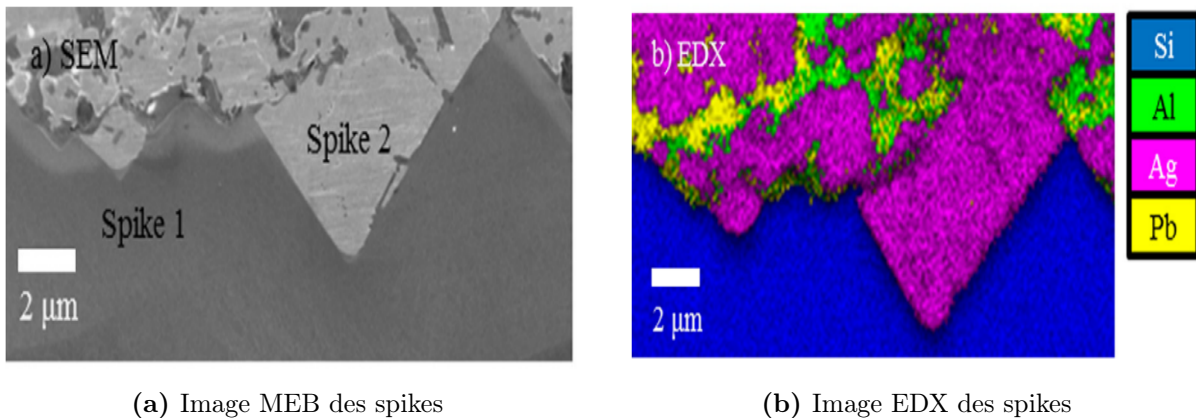


Figure 1.30: Visualisation du phénomène de spiking [43]

Des caractérisations électriques microscopiques ont été effectuées par Friedmann et al afin de comprendre l'origine de ces pics. Ils ont pu démontrer que les pics profonds apparaissent là où une activité de recombinaison importante avait lieu, entraînant une diminution de la densité des trous. La faible durée de vie des porteurs de charge, causée par une vitesse de recombinaison en surface élevée au niveau de l'interface Ag/Al/Si, suggère la formation d'un contact métal-silicium à l'aide de deux métaux, Ag et Al. Cela peut entraîner la formation d'un contact ohmique dans l'émetteur p+ et d'un contact Schottky dans le substrat de type N. Il est également possible qu'un émetteur Al fortement dopé soit formé sous les pics profonds à l'intérieur du silicium, ce qui peut conduire à une jonction redresseuse.

Une caractérisation de la collection de charge a été réalisée, consistant à exciter la jonction par un faisceau laser et à mesurer le photocourant généré par la cellule. Cette caractérisation peut être effectuée localement au niveau des pics, ce qui permet de collecter des informations sur la qualité de la jonction et l'impact des pics sur le courant photogénéré.

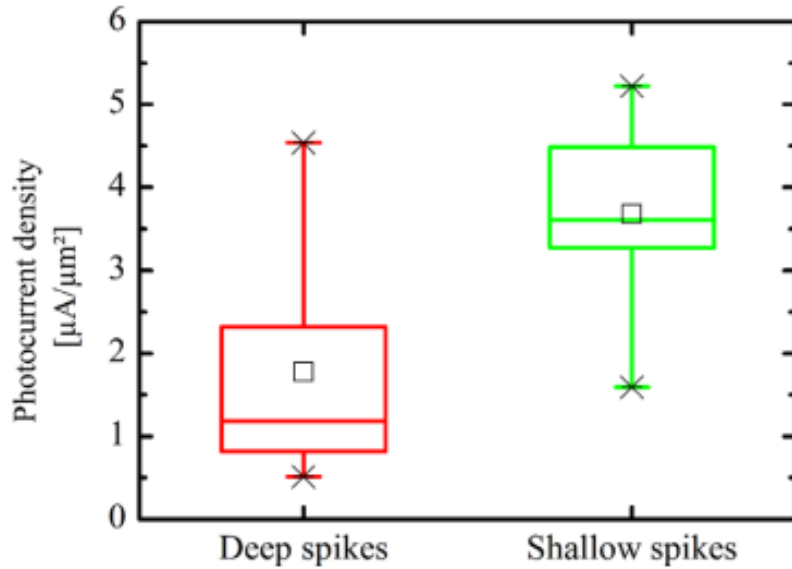


Figure 1.31: Densité de photo-courant sous les pics profond et peu profond [43]

On remarque clairement que la densité de photocourant généré par les pics profonds est faible en comparaison de celle des pics peu profonds. Ce phénomène s'explique par la recombinaison à haute vitesse qui se produit au niveau de l'interface Al/Ag/Si, limitant ainsi la collection des charges.

En combinant les images obtenues grâce au MEB et la caractérisation microélectrique, Friedmann et al ont pu obtenir l'image suivante, qui s'avère très intéressante :

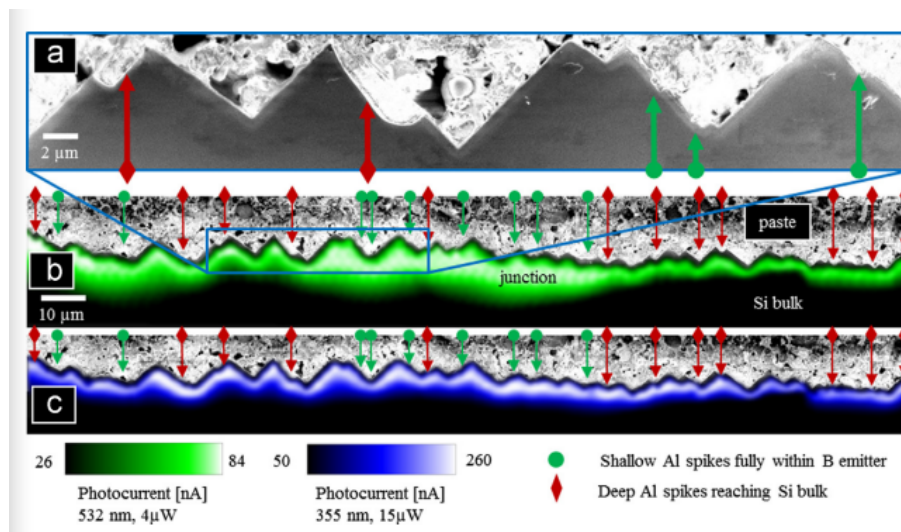


Figure 1.32: Illustration combinant la micrographie MEB et la caractérisation microélectrique [43]

Cette figure met en évidence l'effet de la profondeur des pics dans l'émetteur sur

l'intensité du photocourant généré. On observe une faible densité de photocourant dans deux zones : celles qui contiennent des pics profonds et celles qui ne contiennent ni pics profonds ni pics peu profonds. Cette observation suggère une résistance de contact élevée dans ces zones. L'un des facteurs responsables de la création de ces pointes d'Al est la diffusivité élevée du Si dans l'Al à des températures inférieures à l'eutectique de 577 °C. Le silicium diffuse dans le métal en formant des crevasses dans le substrat. À des températures plus élevées, telles que lors des recuits, ces crevasses peuvent croître et entraîner une pénétration excessive dans l'émetteur jusqu'au substrat. Cette pénétration excessive peut être réduite en utilisant un procédé de recuit appelé RTP (Rapid Thermal Processing). [45]. Il est également couramment recommandé d'ajouter de l'Al contenant du Si à hauteur de 3% à 5%. Lorsque la température dépasse la température eutectique, l'alliage Al-Si peut contenir plus de 10% de silicium. Lago et al ont constaté que l'excès de silicium dans l'aluminium peut conduire à la précipitation de cristallites dopées au phosphore à l'intérieur de l'émetteur lors du refroidissement, ce qui améliore la résistance de contact en formant des émetteurs p+ non uniformes si l'aluminium s'allie avec le silicium du substrat. Ainsi, l'utilisation de pâtes d'Al saturées en Si est intéressante pour contourner le problème de dégradation de l'émetteur p sous les contacts métalliques.

### 1.5.3 Métallisation par déposition par voie physique PVD

Avec l'avancement de l'industrie photovoltaïque à travers les différentes architectures de cellules proposées récemment, telles que les cellules PERC, qui présentent un rendement moyen de 21,5% [46] Et bien que l'énorme croissance des installations photovoltaïques dans les années précédentes, atteignant les 100 GW en 2017, il y a toujours une concurrence massive sur les prix en raison des surcapacités sur le marché, ce qui pousse le secteur de la recherche à travailler davantage sur la réduction des coûts tout en maintenant un rendement élevé. Dans cette optique, un nouveau concept de métallisation de la face arrière se présente comme une très bonne solution à cette problématique [47].

Katkhouda et al proposent la dépôt par voie physique (PVD) comme méthode de métallisation. Ils ont effectué une série de simulations qui ont été vérifiées par la suite sur des cellules réelles [48] Une partie de leur travail consiste à réduire l'effet du spiking, même dans le cas de la métallisation par PVD, en utilisant de l'aluminium enrichi en silicium (Al-Si) plutôt que de l'aluminium pur. Ils ajoutent entre 1 et 2% en poids de silicium à l'aluminium afin de saturer l'aluminium en silicium et atteindre sa limite de solubilité. Cela empêche la diffusion du silicium du substrat dans l'aluminium, évitant ainsi la formation de vides qui seraient remplis par de l'aluminium, créant ainsi des pics profonds [49] Dans leur étude, ils ont opté pour trois schémas de métallisation, mais

dans le cadre de notre Projet de Fin d'Études (PFE), nous nous intéressons seulement aux deux premiers. Le premier schéma utilise une couche d'aluminium (Al) uniquement, tandis que le deuxième schéma utilise une couche d'aluminium enrichi en silicium (Al-Si) suivie d'une couche d'aluminium. Pour le cas de la métallisation avec une couche d'aluminium pure uniquement, l'épaisseur de la couche est de l'ordre de  $2\mu m$ . En revanche, pour l'empilement de la couche d'aluminium et de l'aluminium-silicium, nous faisons varier l'épaisseur de cette couche jusqu'à 600 nm. Les échantillons utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type p, dopées avec un émetteur de type n+, et revêtues d'une couche antireflet en nitrure de silicium ( $SiN_x$ ). Les plaquettes sont issues du procédé de croissance Czochralski (Cz-Si), qui permet d'obtenir du silicium monocristallin de haute qualité. Des ouvertures de contact d'un rayon de  $20\mu m$  ont été gravées à l'aide d'un laser. Ensuite, la métallisation a été retirée en utilisant de l'acide phosphorique afin d'étudier et de visualiser la surface du substrat après le traitement de recuit. Le profil de recuit utilisé consistait en un chauffage à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes.

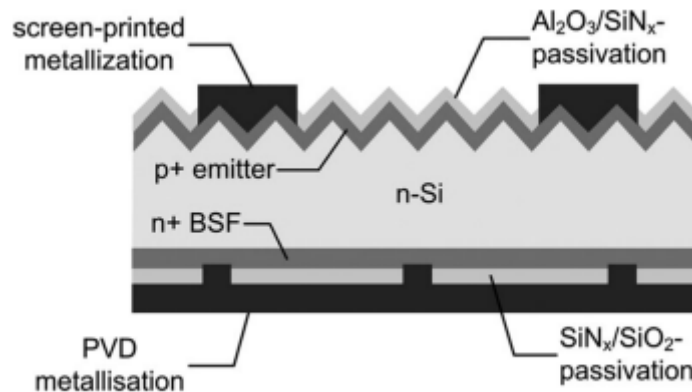


Figure 1.33: Schéma d'une cellules n-PERT [48]

La simulation a été effectuée à l'aide du logiciel COMSOL, et les résultats sont les suivants :

- Pour le cas d'une métallisation avec une seule couche métallique d'Al, on observe une faible diffusion du Si dans la matrice d'Al, laissant des vides qui seront ensuite remplis par de l'Al, formant ainsi des pics.
- Pour le cas de la métallisation avec l'empilement de deux couches Al-Si/Al, un autre profil de diffusion est observé. On observe une forte diffusion du Si dans la matrice d'Al, provenant de la couche Al-Si. De plus, la formation de précipités de Si dans la matrice de Si est causée par la diffusion du Si provenant de la couche Al-Si.
- On remarque que la couche Al-Si se comporte comme une barrière de diffusion, où elle fournit du Si à la couche d'Al sans créer de vides dans la matrice en Al.

Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de cette couche entraîne la formation de précipités de Si dans la matrice en Si.

Voici les résultats de la microscopie MEB obtenus sur les échantillons étudiés : Les résultats

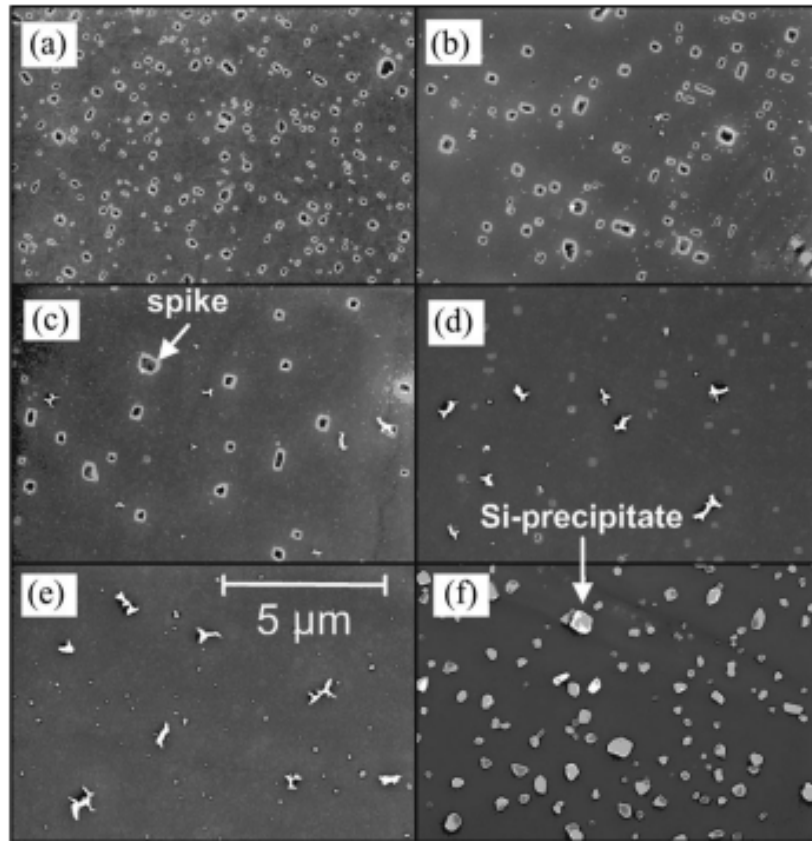


Figure 1.34: Micrographie MEB avec métallisation retiré du substrat avec : a)  $2\mu\text{m}$  Al, b) empilement Al-Si (60nm)/Al, c) empilement Al-Si (240nm)/Al, d) empilement Al-Si (420nm)/Al, e) empilement Al-Si (600nm)/Al, f)  $2\mu\text{m}$  Al-Si [48]

sont en accord avec ceux obtenus en simulation, où l'on observe que le nombre et la taille des pics diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche Al-Si. On constate une disparition totale des pics pour les échantillons avec une épaisseur supérieure à 420 nm. On observe également une faible précipitation du Si pour une épaisseur de la couche Al-Si de 600 nm, et une précipitation plus importante du Si pour l'échantillon avec une couche Al-Si de  $2\mu\text{m}$  d'épaisseur. Plusieurs recherches sont menées dans le cadre de l'optimisation des cellules à l'architecture PERC, en particulier en ce qui concerne la formation des contacts locaux sur la face arrière. Dans cette zone restreinte de l'ouverture de la couche diélectrique, l'interaction entre le silicium et l'aluminium se produit. Ces contacts ont été étudiés par Tobias Urban et al, qui ont observé la formation de contacts parasites en aluminium. Ces contacts indésirables sont composés d'argent, d'aluminium et de silicium,

et forment des pics de quelques micromètres de profondeur à la surface du silicium. Cette procédure est connue pour la mise en contact des émetteurs de bore, où une petite quantité d'aluminium était ajoutée à la pâte d'argent pour former des contacts ohmiques, ce qui entraîne la formation de cavités d'attaque de Ag-Al [43] Pour mieux comprendre la formation de l'alliage Ag-Al, Tobias Urban et al. ont préparé des échantillons de silicium poli métallisés par dépôt PVD avec différentes proportions d'argent et d'aluminium. Les dépôts ont été réalisés à la fois sur la couche antireflet et sans cette couche, comme le montre la figure ci-dessous : L'épaisseur du métal déposé est de  $1\mu m$ , et l'aluminium doit

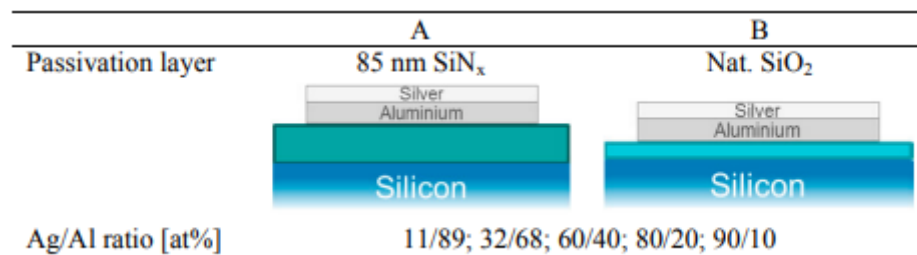


Figure 1.35: La configuration et les paramètres des différents échantillons [50]

être en dessous de l'argent pour obtenir une meilleure adhésion. Ensuite, un recuit RTP a été effectué sous atmosphère azote à différentes températures (  $400^\circ C$ ,  $600^\circ C$  et  $900^\circ C$ ) afin d'étudier la formation de l'alliage. Une analyse DRX avec un paramétrage d'angle de diffraction a été réalisé sur les différents échantillons, et les résultats obtenus sont : La formation d'une phase hexagonale compacte  $Ag_2Al$  dès les  $400^\circ C$ . De plus on détecte un pic de silicium contrairement à l'état initial ce qui rejoint la littérature où il y'a formation d'un alliage ternaire de Ag-Al-Si avec la précipitation du silicium polycristalin selon sa structure diamant en plus de la formation de l' $Ag_2Al$  et  $Ag_3Al$  [51].

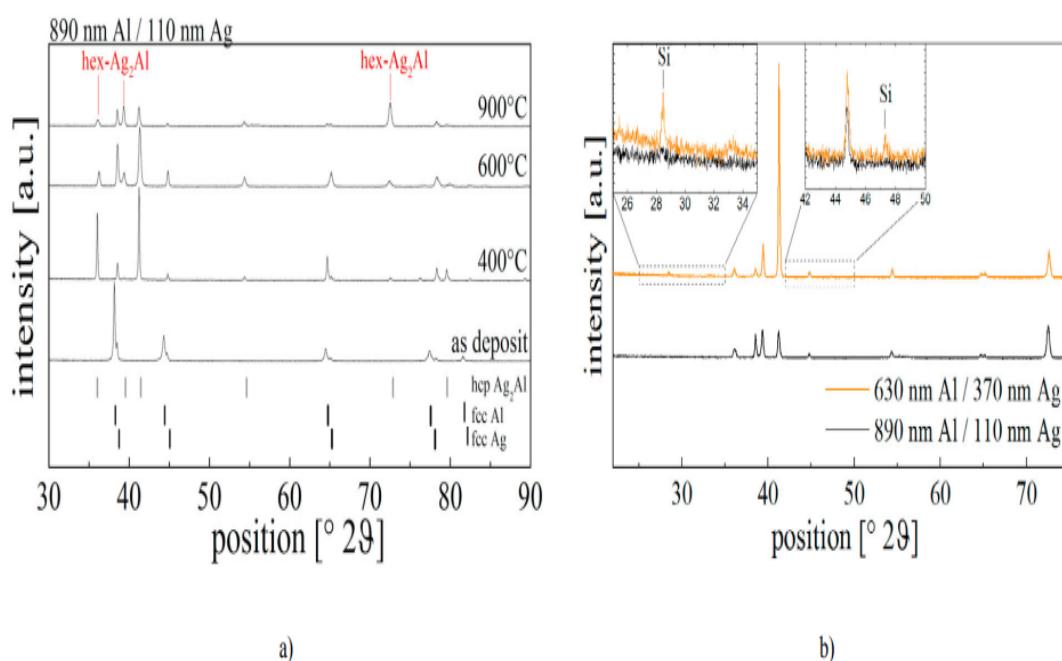


Figure 1.36: Spectre DRX a) Pour les échantillon avec la couche anti reflet pour différentes température de recuit et pour les mêmes épaisseurs des couches métalliques. b) Deux épaisseurs des couches métalliques différentes, et pour la même température de recuit de 900 °C pour 30s [50]

## Chapitre 2

# Protocole expérimental et méthode de caractérisation

### 2.1 Echantillons métallisés par sérigraphie

Les cellules solaires à base de silicium monocristallin standard ont une structure en couches suivante : argent-couche antireflet-silicium p-silicium n-aluminium. Cependant, dans le cadre de cette étude, le processus de fabrication s'est limité à une plaquette de silicium CZ dopée p, un dépôt d'une couche antireflet, suivi d'une métallisation par sérigraphie et enfin un recuit thermique rapide. Les autres étapes du processus de fabrication n'ont pas été prises en compte car elles n'ont pas d'influence sur l'objet de cette étude qui est l'observation de la formation du contact entre la pâte Ag/Al et l'émetteur.  $p^+$ . Les feuilles de CZ-Si ont une forme ronde avec un diamètre  $d = 10\text{cm}$  et une épaisseur initiale de l'ordre de  $350\mu\text{m}$ .

Pour la métallisation, afin d'obtenir un contact Ag/Al, deux pâtes ont été utilisées. L'une est composée d'argent et l'autre d'aluminium. Les compositions exactes de ces pâtes sont gardées secrètes par les fabricants. Différentes proportions des deux pâtes ont été utilisées dans le but d'observer l'influence de l'ajout d'aluminium.

Voici un résumé des différentes étapes de préparation des plaquettes de silicium pour cette étude. Avant l'étape de métallisation, il est primordial de nettoyer nos échantillons et de préparer leurs surfaces afin d'éliminer tout type d'impureté pouvant freiner les réactions chimiques ou encore la diffusion atomique, selon la procédure suivante :

#### 2.1.1 Préparation de la plaquette

- On découpe le lingot en silicium en plaquettes circulaires.



- Brossage puis rinçage à l'eau.
- Immersion dans une solution de d'acide fluorhydrique à 10%.
- Rinçage à l'eau puis séchage des plaquettes.

Les plaquettes sont ensuite attaquées chimiquement en trois étapes :

- Dégraissage des substances organiques : Lorsqu'il y a des indications de présence de substances organiques telles que les graisses, les résidus de cire et les particules de poussière en surface, il est nécessaire de procéder à un dégraissage. Cela implique l'utilisation d'un bain de trichloréthylène (TCE) chauffé à une température de 80 °C pendant 10 minutes, suivi d'une immersion dans de l'acétone pendant 2 minutes et de l'alcool isopropylique pendant 1 minute à température ambiante. Par la suite, l'échantillon est soigneusement rincé à l'eau déionisée de très haute résistivité (18M $\Omega$ ) et séché en utilisant un flux d'azote sec.
- Amincissement : Cette étape consiste à éliminer les défauts de surface tels que les rayures à l'échelle millimétrique, les dislocations et les micro-fissures à l'échelle micrométrique. Si ces défauts se propagent, cela peut entraîner une augmentation des contraintes mécaniques et fragiliser la pièce. L'amincissement se fait par immersion dans un bain de  $NaOH/H_2O$  à une température de 80 °C pendant 10 à 12 minutes afin d'enlever environ 15 $\mu m$  à 20 $\mu m$  de chaque face. Ensuite, une neutralisation dans un bain de  $HCl/H_2O$  dans une proportion de 1 :1 est effectuée pour neutraliser les ions  $Na^+$  provenant de la première étape, car leur présence peut être néfaste s'ils participent à une activité de recombinaison. Ensuite, un rinçage abondant avec de l'eau désionisée est réalisé, suivi d'un séchage sous flux d'azote.
- Décapage de l'oxyde natif : ce dernier consiste en l'application d'une solution HF concentré à 10% pendant 1 minute puis de rincer avec une eau désionisée et ensuite séché sous flux d'azote sec. Cette étape est appliquée juste avant la métallisation afin d'éliminer toute couche d'oxyde susceptible de se former.

Ensuite vient l'étape du dépôt de la couche anti reflet. Pour cela le nitrure de silicium hydrogéné  $SiN_x : H$  est déposé par PECVD (Dépot chimique en phase vapeur assisté par plasma).

### 2.1.2 Préparation des pâtes

Une fois cela effectué, nous procédons au dépôt des pâtes de métallisation. Pour cela, six échantillons ont été préparés afin de voir l'influence de l'ajout d'aluminium sur la formation des contacts. Les pâtes utilisées sont de la marque "Monocrystal". La pâte d'argent porte la référence "MY-655" et pèse 2000g, tandis que la pâte d'aluminium porte la référence "PASE-1207" et pèse également 2000g. Nous avons donc mélangé les pâtes manuellement pour obtenir les différents échantillons de composition suivante :

Tableau 2.1: Composition des pâtes utilisées pour la métallisation

Echantillon	Composition
1	Argent
2	Aluminium
3	$Ag - 1.34\%Al$
4	$Ag - 4.1\%Al$
5	$Ag - 7.8\%Al$
6	$Ag - 9.81\%Al$

Ces pâtes ont ensuite été déposées par sérigraphie. En général, pour la métallisation de la face avant des cellules solaires, on utilise un motif en forme de grille afin de laisser passer la lumière et de générer un courant photoélectrique. Cependant, dans le cadre de notre travail qui consiste en une inspection du mécanisme de formation des contacts avec des pâtes Ag/Al, nous avons choisi de déposer la pâte sur toute la surface du substrat. Une fois le dépôt effectué, les échantillons doivent être séchés. À cet effet, nous utilisons un four spécialisé qui fait passer nos plaquettes à travers un convoyeur dans une enceinte où de l'air à une température de 250 °C est soufflé dessus pendant quelques minutes.

### 2.1.3 Recuit RTP

Le recuit est une étape primordiale dans le procédé de métallisation par sérigraphie. En effet, il permet l'évaporation des derniers solvants organiques restants, la fusion du plomb et de l'aluminium présents dans les pâtes, ainsi que le frittage des particules d'argent. Le RTP (Rapid Thermal Processing) présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes de recuit conventionnelles, notamment une consommation d'énergie réduite, une meilleure efficacité thermique, une diminution des temps de cycle de production, et une amélioration de la qualité du matériau traité. Cependant, la mise en œuvre du RTP nécessite des équipements spécifiques capables de fournir des cycles de chauffage rapides et précis.

Heureusement, le centre de recherche en technologie des semi-conducteurs possède un tel appareil.

Le tableau suivant regroupe les données concernant les traitements attribués aux différents échantillons :

Tableau 2.2: Données sur les échantillons et recuit RTP.

Echantillons	Compositions	Températures du pic	Rampes
1	Argent pur	763 °C	15s
2	Aluminium pur		
3	$Ag - 1.34\%Al$		
4	$Ag - 4.1\%Al$		
5	$Ag - 7.8\%Al$		
$II_6$	$Ag - 9.81\%Al$		

## 2.2 Echantillons métallisés par PVD

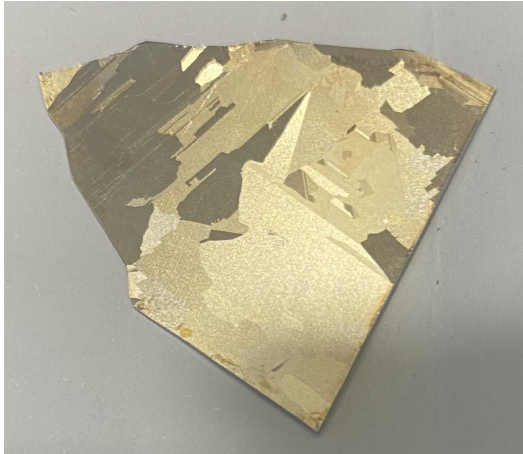
Un procédé de métallisation par dépôt physique en phase vapeur des cellules solaires en silicium multicristallin pur, non texturisé et sans couche antireflet a été utilisé. Les cellules ont une forme ronde avec un diamètre de  $d = 10cm$  et une épaisseur initiale d'environ  $350\mu m$ . Le dépôt s'est déroulé en deux étapes. La première consistait en un dépôt d'aluminium pur à 99.9999%. étape était un dépôt de poudre d'argent obtenue par séchage de la pâte d'argent utilisée pour la sérigraphie (la quantité d'argent présente dans la pâte était suffisante pour visualiser différents phénomènes de diffusion et de transformation de phases)

Le procédé de dépôt en PVD utilisé est un procédé de déposition sous vide par effet Joule. La cible (substrat) est placée en face de la barquette de vaporisation, qui est fabriquée en un alliage réfractaire (tungstène). Un courant passe à travers la barquette (variant l'intensité de 20 à 30 A pour l'aluminium et de 35 à 42 A pour l'argent) la chauffant jusqu'à la température de vaporisation du métal à déposer. Tout cela se déroule sous un vide secondaire  $10^{-5}bar$ , et à une tension constante de 5V. Le temps de dépôt pour les deux passes est de 1 minute.

On peut bien voir que même après la métallisation, les grains restent toujours visibles sous le film métallique, ce qui nous donne une idée de l'ordre de grandeur de la fine épaisseur du dépôt. Les échantillons ont subi un traitement thermique (recuit RTP) sous atmosphère contrôlée  $N_2$ , et pour différentes températures :

- Un échantillon de référence qui n'a pas subi de traitement thermique.

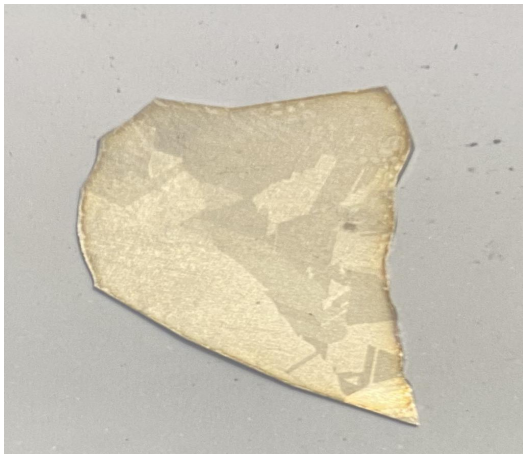
- Un échantillon qui a subit un recuit de 30s avec une température de pic de 400 °C
- Un échantillon qui a subit un recuit de 30s avec une température de pic de 600 °C
- Un échantillon qui a subit un recuit de 30s avec une température de pic standard du four 740 °C



(a) Echantillon référence PVD



(b) Echantillon PVD 400 °C



(c) Echantillon PVD 600 °C



(d) Echantillon PVD 740 °C

Figure 2.1: Illustration des différents échantillons métallisés par PVD

## 2.3 Technique de caractérisation

### 2.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

C'est une technique de microscopie électronique basée sur l'interaction électron-matière qui génère plusieurs types d'émissions après le bombardement par un faisceau d'électrons. Les analyses possibles diffèrent selon les différents capteurs et modules installés sur l'appareil, mais principalement, le MEB donne une image de haute résolution avec un grossissement qui peut atteindre l'ordre du nanomètre. Les différentes émissions sont les suivantes :

- Les électrons secondaires permettent d'extraire une image de la surface exposée au faisceau avec un contraste topographique.
- Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane.
- Les photons X rendent possible l'analyse chimique en spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

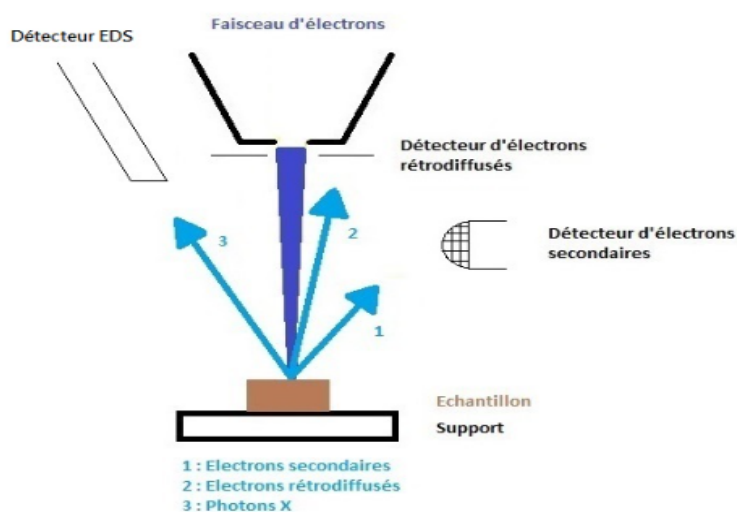


Figure 2.2: Schéma simplifié du MEB

### 2.3.2 Spectrométrie de photoélectrons (XPS)

La spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) est une technique de caractérisation de surface non destructive qui exploite l'effet photoélectrique. L'analyse par XPS consiste à étudier la distribution d'énergie cinétique des électrons photoélectriques éjectés d'un échantillon lorsqu'il est exposé à des rayons X d'une énergie spécifique, notée  $h\nu$ . La variation de l'énergie de liaison des électrons photoélectriques en fonction de l'environnement chimique des atomes à partir desquels ils sont émis constitue le principal intérêt de cette méthode. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la structure électronique et l'environnement chimique des atomes présents à la surface de l'échantillon. De plus, elle permet de quantifier les éléments présents dans différentes couches, de mesurer l'épaisseur des couches nanométriques en surface, et même de reconstruire le profil chimique si l'instrument permet d'accéder à des informations angulaires. Cette méthode de caractérisation est particulièrement adaptée à l'étude de la surface de l'échantillon car la distance moyenne parcourue par les photoélectrons émis dans la matière est très faible (de l'ordre du nanomètre). Ainsi, la profondeur d'analyse ne dépasse pas 10 nm.

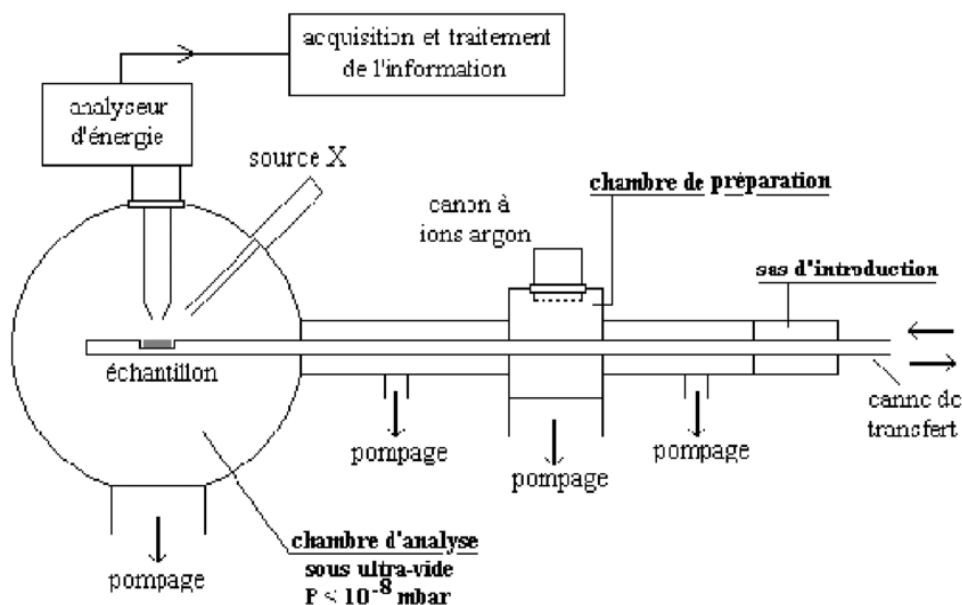


Figure 2.3: Schéma d'ensemble XPS [52]

### 2.3.3 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires, également connue sous le nom de SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), est une méthode d'analyse de surface. Elle implique le bombardement de la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions. Ce processus provoque la pulvérisation de l'échantillon, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Les ions secondaires ainsi formés sont ensuite accélérés vers un spectromètre de masse qui permet de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon. Le SIMS est considéré comme la technique d'analyse de surface la plus sensible, mais son interprétation quantitative précise peut présenter plus de difficultés par rapport à d'autres techniques [53].

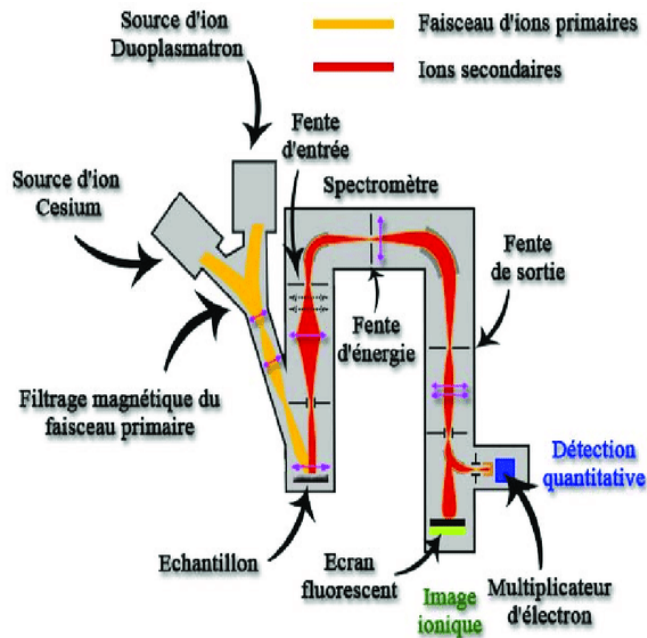


Figure 2.4: Schéma du principe de fonctionnement SIMS [54]

### 2.3.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse chimique qui se concentre exclusivement sur la matière cristallisée, telle que les minéraux, les métaux, les céramiques et les produits organiques cristallisés. Cependant, cette méthode ne peut pas être appliquée à la matière amorphe, telle que les liquides, les polymères et les verres. Son principal avantage réside dans sa capacité à distinguer des produits ayant une composition chimique brute identique, mais une structure cristalline différente. Par exemple, elle est précieuse pour différencier diverses formes de silices, comme le quartz et la cristobalite, qui partagent la même formule chimique brute  $\text{SiO}_2$ . De même, elle permet de déterminer différents types d'acier, tels que l'acier ferritique et l'austénite, malgré leur composition chimique similaire. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes où on souligne différentes interactions possibles. Cette diffraction permet de connaître l'organisation de la matière. Et ce en exploitant le spectre de diffraction des rayons X qui consiste à relever directement les angles de Bragg ( $2\theta$  en degré) pour chaque raie, ensuite les convertir en distances réticulaires  $d_{hkl}$ . Par la suite, en connaissant le mode de réseau, déduit à partir de ces distances, on peut déterminer les plans (hkl) de chaque raie ainsi que le ou les paramètres de la maille. Sachant que les spectres X du diffractomètre à compteur sont enregistrés en fonction de l'angle de Bragg  $2\theta$  et pour une anticathode de cuivre dont  $\lambda = 1.540598$  angstrom

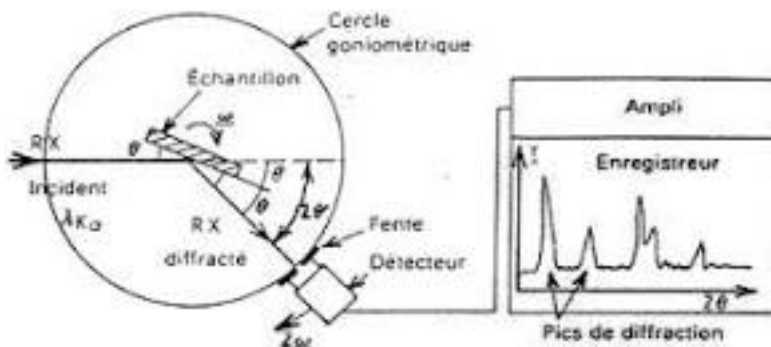


Figure 2.5: Schéma principe DRX



# Chapitre 3

## Résultats et interprétations

Cette section va regrouper l'ensemble des méthodes de caractérisations que nous avons utilisés avec leurs résultats respectifs, ainsi que les interprétations.

### 3.1 caractérisation de la métallisation par sérigraphie

#### 3.1.1 Microscopie électronique à balayage MEB

L'objectif de cette technique est de nous permettre d'obtenir la micrographie des différents échantillons afin de comparer l'influence de l'ajout d'aluminium sur cette dernière.

##### 3.1.1.1 Echantillon 1

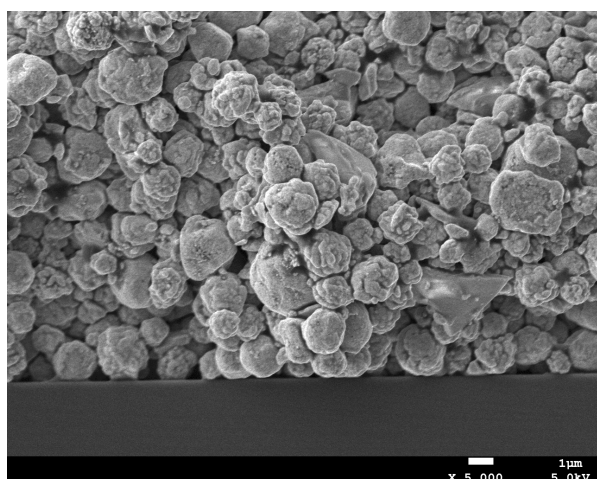


Figure 3.1: Echantillon métallisé par une pâte d'argent pure avant recuit

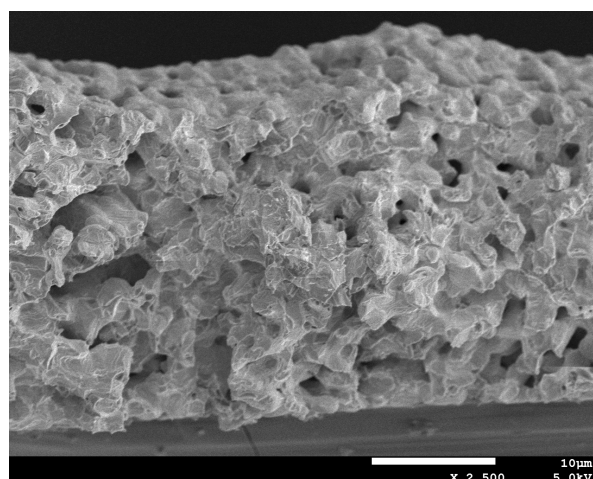


Figure 3.2: Echantillon métallisé par une pâte d'argent pure après recuit

Ces micrographies mettent en évidence le phénomène de frittage des poudres d'argent lors du traitement thermique, ce qui permet d'observer la morphologie de la pâte d'argent.

### 3.1.1.2 Echantillon 2

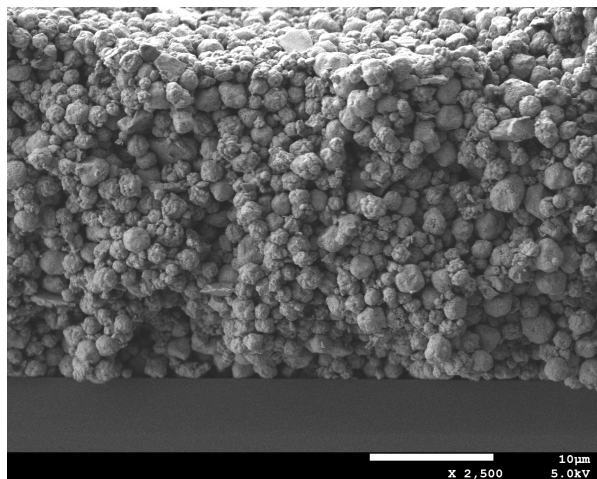


Figure 3.3: Echantillon métallisé par une pâte d'aluminium pure avant recuit.

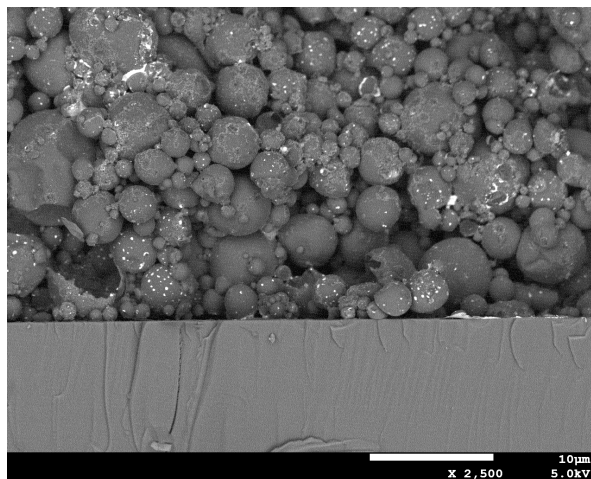


Figure 3.4: Echantillon métallisé par une pâte d'aluminium pure après recuit.

Nous remarquons ici que le frittage des particules est moins prononcé, les particules conservent leur forme plus ou moins sphérique avec un léger frittage. Nous pouvons observer un agrandissement des particules ainsi qu'une meilleure adhésion entre ces dernières.

### 3.1.1.3 Echantillon 3

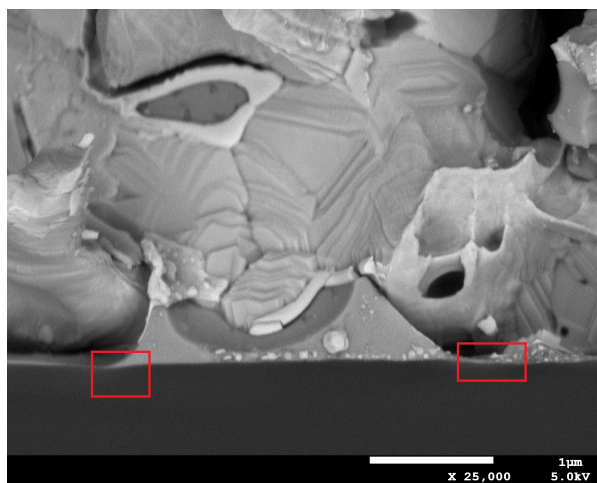


Figure 3.5: Vue transversale du contact pâte/substrat

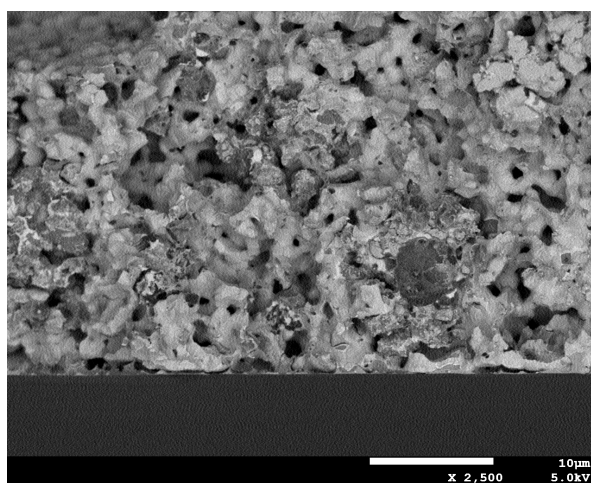


Figure 3.6: Vue transversale de la morphologie de la pâte

Avec 1.34% d'ajout en aluminium cette pâte montre une structure plutôt homogène où l'argent est prépondérant, nous pouvons remarquer également la phase vitreuse contenant quelques colloïdes que l'on suppose être des colloïdes d'argent selon [44], cela doit être confirmé par la suite grâce aux autres techniques de caractérisation. Ainsi que des zones montrant une légère pénétration au niveau du substrat en silicium, cette dernière a été calculé par le logiciel imageJ, elle est de l'ordre  $0.054\mu\text{m}$  (zone en rouge)

#### 3.1.1.4 Echantillon 4

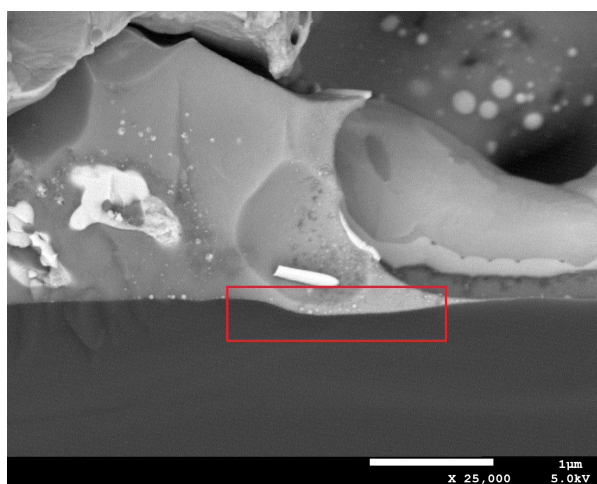


Figure 3.7: Vue transversale du contact pâte/substrat

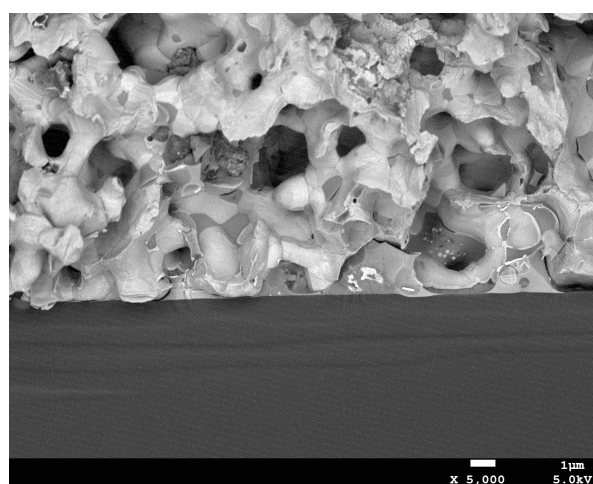


Figure 3.8: Vue transversale de la morphologie de la pâte

Avec 4.1% d'aluminium, la structure présente un aspect similaire à celle de l'échantillon précédent, avec présence de quelques colloïdes d'argent au sein de la phase vitreuse, ainsi qu'une pénétration plus prononcée au niveau du substrat de l'ordre de  $0.163\mu\text{m}$ .

### 3.1.1.5 Echantillon 5

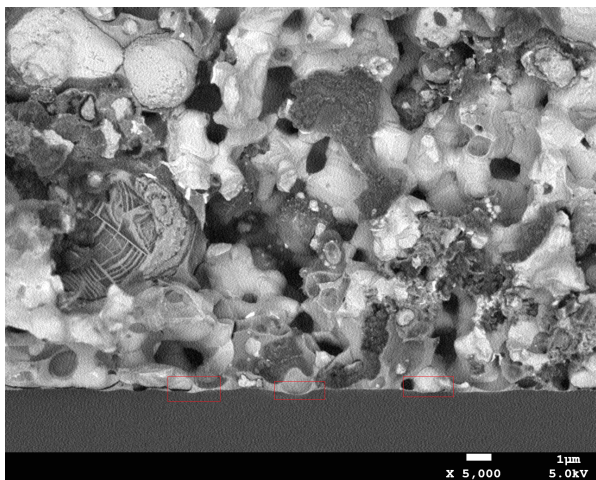


Figure 3.9: Vue transversale du contact pâte/substrat

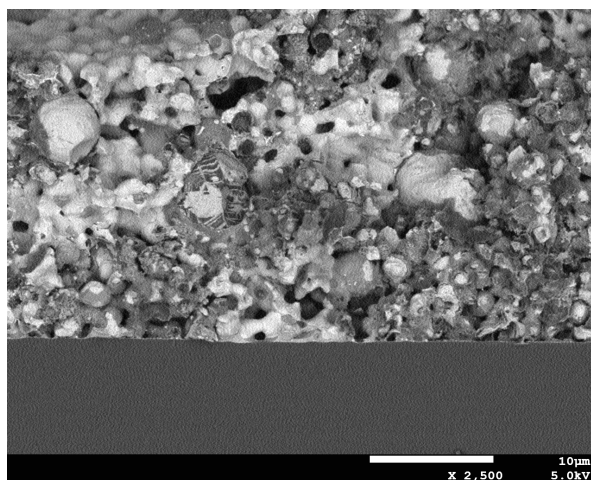


Figure 3.10: Vue transversale de la morphologie de la pâte

La micrographie de l'échantillon 5 présente un contraste plus important que celui des échantillons précédents, cela peut être attribué à la présence d'un pourcentage relativement haut d'aluminium dans la pâte 7.8% mais aussi une diffusion plus importante du silicium vers la masse métallique du à sa haute solubilité dans l'aluminium. D'autre part l'augmentation du % d'aluminium a également influencé la pénétration du dépôt, qui est de l'ordre de  $0.3\mu\text{m}$ .

### 3.1.1.6 Echantillon 6

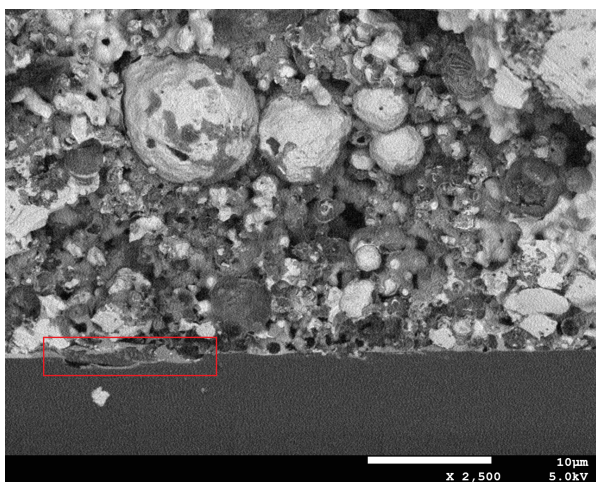


Figure 3.11: Vue transversale du contact pâte/substrat

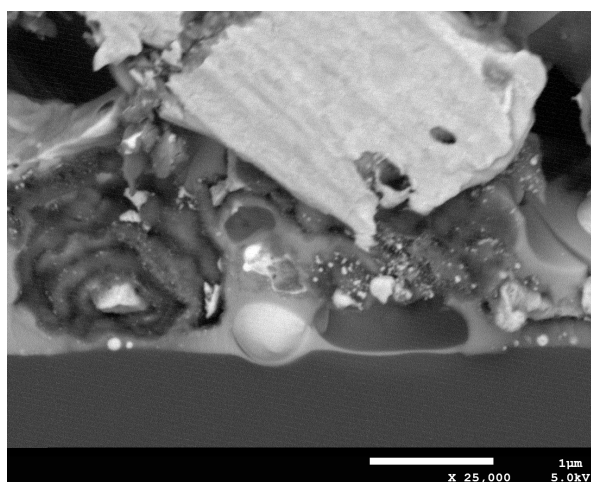


Figure 3.12: Vue transversale de la morphologie de la pâte

Pour l'échantillon 6 nous pouvons clairement observé un contraste important, relatif à la présence de l'aluminium en haut pourcentage 9.81% et à la diffusion plus importante du silicium vers l'amat métallique. Nous remarquons également que la profondeur de pénétration est encore plus importante, à savoir qu'elle atteint  $1.32\mu\text{m}$ . Nous pouvons également noté une augmentation du pourcentage des pores proportionnellement au pourcentage d'ajout de l'aluminium. Le logiciel imageJ nous a permis de calculer cela, le tableau suivant regroupe ces résultats :

Tableau 3.1: Evolution de la porosité des différents échantillons

Echantillon	Porosité (%surfaique)
3	4.914
4	5.569
5	8.143
6	9.479

D'autre part les micrographies MEB nous on permis de confirmer, que l'augmentation du pourcentage d'aluminium dans la pâte engendre des pénétration plus profonde, ce qui est totalement en accord avec la littérature. [43, 44]

Tableau 3.2: Profondeur des pics en fonction du % d'aluminium

Echantillon	Profondeur des pics ( $\mu\text{m}$ )
3	0.054
4	0.163
5	0.3
6	1.302

### 3.1.2 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Une analyse XPS a été effectuée afin de déterminer la composition élémentaire de surface. Cette analyse repose sur la détermination de l'origine des électrons provenant des différentes liaisons. Les échantillons analysés sont les suivants : 1, 2, 3 et 4. L'analyse a été faite pour les échantillons séchés à 200 °C sans traitement (comme référence), puis pour les mêmes échantillons avec traitement thermique. De plus pour une étude plus approfondie, les échantillons traités ont été décapés par une solution chimique nommée aqua-regia ( $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$  de proportion 3 :1 respectivement) afin d'enlever l'amat métallique pour analyser la surface de contact avec le substrat de silicium.

#### 3.1.2.1 Echantillons sans traitement

L'analyse par XPS offre la possibilité d'effectuer deux types d'analyses. La première est l'analyse élémentaire, qui permet de déterminer les éléments présents dans la surface analysée et qui fournit un large spectre d'énergie appelé XPS Survey, contenant différents pics. La deuxième analyse est plus détaillée que la première, car elle permet d'augmenter la résolution d'analyse. Elle fournit des informations sur l'origine électronique des différentes liaisons présentes dans la surface analysée. La figure suivante représente les XPS Survey des échantillons 1, 2, 3 et 4 où on observe :

- Détection de l'argent dans les échantillons 1, 3 et 4 par le pic  $\text{Ag}3d$ , ce qui est naturel et prévisible en raison de la prédominance de cet élément dans la composition de la pâte.
- Détection de l'aluminium dans l'échantillon 2 par le pic  $\text{Al}2p$ , ce qui est naturel et prévisible en raison de la prédominance de cet élément dans la composition de la pâte.
- Les pics  $\text{O}1s$  et  $\text{C}1s$  sont prévisibles, car ce sont des éléments abondants que l'on retrouve dans la plupart des analyses.
- L'aluminium n'a pas été détecté dans les spectres des échantillons 3 et 4.
- Un pic de  $\text{Zn}2p_3$  a été détecté dans le spectre de l'échantillon 1, ce qui peut être un résultat erroné, mais il est possible de trouver du zinc car il entre dans la composition du verre fritté. Cependant, ces résultats sont obsolètes, de même que pour le soufre.

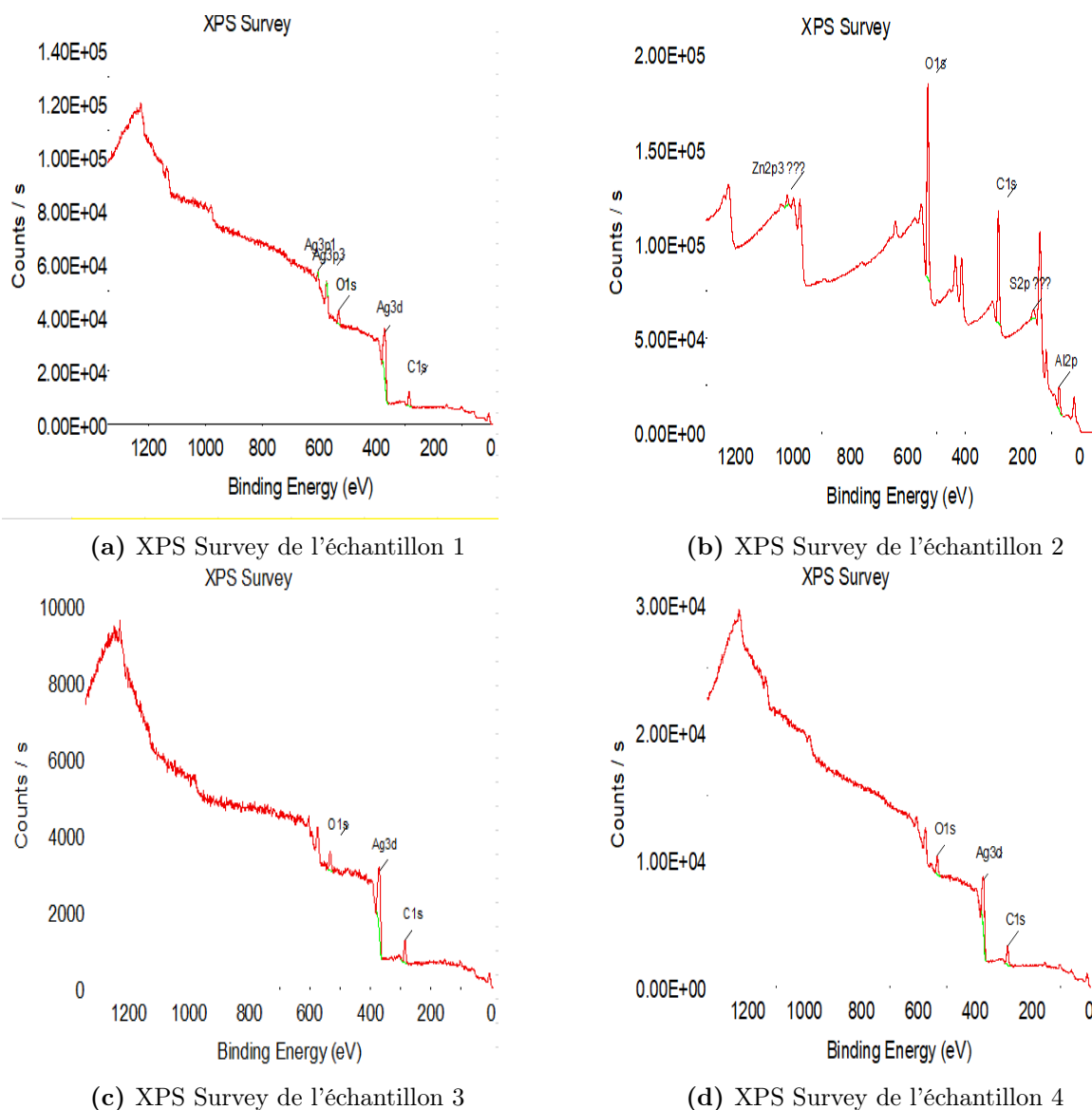
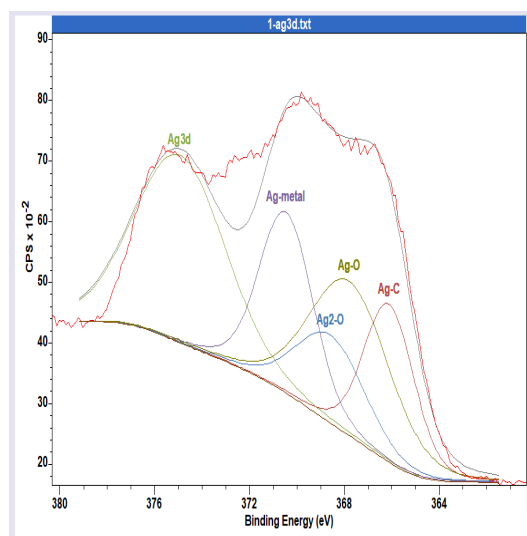
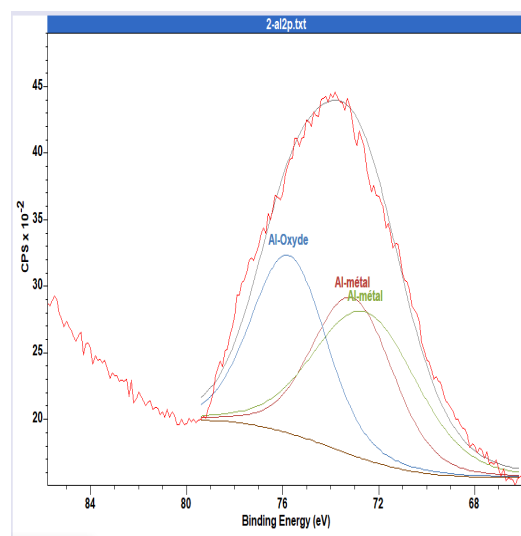


Figure 3.13: XPS Survey des différents échantillons sans traitement

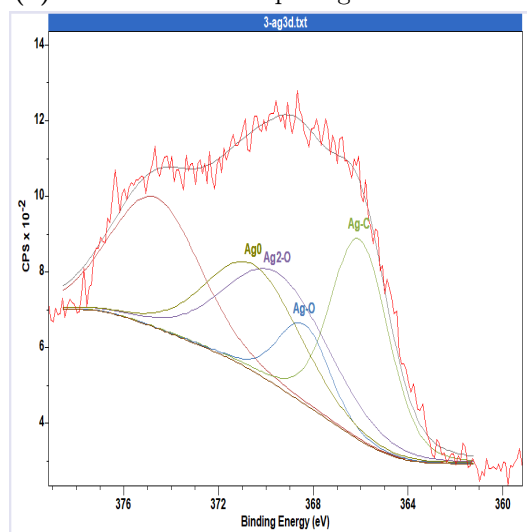
En ce qui concerne l'analyse en haute résolution, une déconvolution des spectres a été effectuée à l'aide du logiciel CASA XPS. Durant cette étape, un décalage des valeurs des pics par rapport à ceux trouvés dans la littérature a été observé et corrigé. Ce décalage peut être dû à un phénomène de perte d'énergie lors du bombardement par le faisceau de rayons X. Les électrons arrachés perdent de l'énergie cinétique en raison des charges positives créées lors de l'arrachement de ces électrons, ce qui ralentit leur vitesse. Ce phénomène est connu sous le nom de phénomène de charge image.



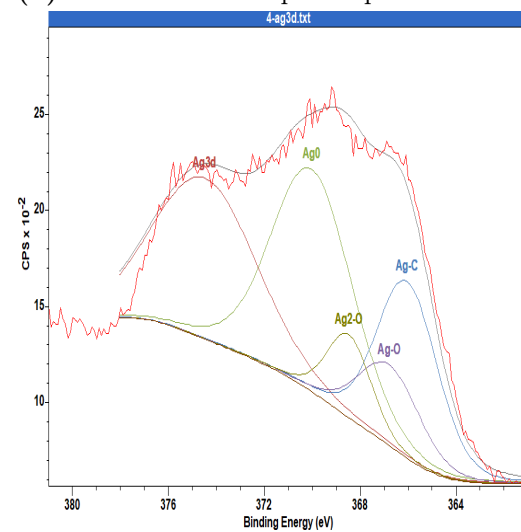
(a) Déconvolution du pic Ag3d de l'échantillon 1



(b) Déconvolution du pic Al2p de l'échantillon 2



(c) Déconvolution du pic Ag3d de l'échantillon 3



(d) Déconvolution du pic Ag3d de l'échantillon 4

Figure 3.14: Déconvolution des pics en haute résolution des différents échantillons sans traitement

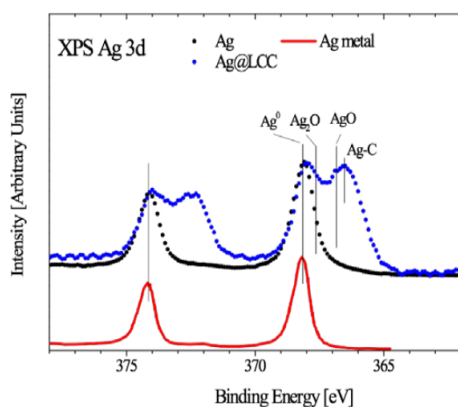
Pour le cas des pics Ag3d, la forme de la courbe n'a pas une influence significative tant que les valeurs d'énergie de liaison restent proches de celles trouvées dans la littérature. En effet, selon la littérature scientifique, les pics Ag3d sont caractérisés par une forme spécifique, mais de légères variations dans la forme de la courbe ne remettent pas en question l'identification de l'argent dans l'échantillon, selon [55] un pic de la même allure prouve l'existence de 4 liaisons possible.

En ce qui concerne l'échantillon 2, la déconvolution du pic Al2p prouve l'existence de liaisons aluminium oxyde et aluminium métal [56].

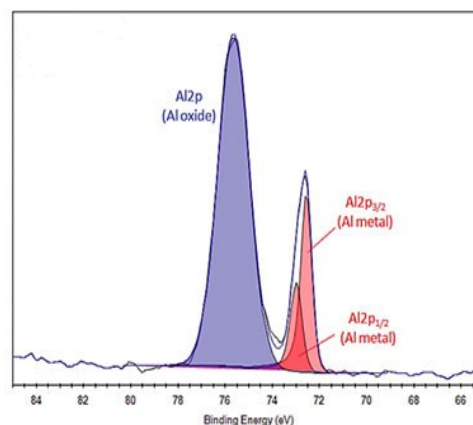


Tableau 3.3: Interprétation de l'analyse XPS des échantillons non traités

Liaisons (eV)	Interprétation
Ag-C (366.7)	Une liaison argent carbone qui provient probablement des solvants organiques présent dans la pâte
Ag-O (366.98) $Ag_2 - O$ (367.8)	Différents oxyde d'argent ce qui est logique dû à la métallisation et le séchage dans une atmosphère oxygénée.
$Ag^0$ (368.1)	Liaison métallique, probablement Ag-Ag étant donné qu'aucun traitement n'a encore été effectué



(a) Spectre XPS du pic Ag3d [55]



(b) Spectre XPS du pic Al2p [56]

Figure 3.15: Déconvolution des pics Ag3d et Al2p dans la littérature

### 3.1.2.2 Echantillons avec traitement

Pour l'analyse des courbes de survey les résultats se présentent comme suit :

- Détection de l'argent dans les échantillons 1, 3 et 4 par le pic Ag3d, ce qui est naturel et prévisible étant donné la prédominance de cet élément dans la composition de la pâte.
- Détection de l'aluminium dans l'échantillon 2 par le pic Al2p, ce qui est naturel et prévisible vu la prédominance de cet élément dans la composition de la pâte.
- Les pics O1s et C1s sont prévisibles, ce sont des éléments abondants que l'on retrouve généralement dans la plupart des analyses.
- Détection du silicium par le pic Si2p sur les quatre échantillons, ce qui indique la diffusion du silicium du substrat vers la couche métallique lors du traitement.
- L'aluminium a été détecté dans les spectre des échantillons 3 et 4.
- Un pic de Zn2p3 a été détecté dans le spectre de l'échantillon 1, ce qui est possible car le zinc fait partie de la composition de la phase vitreuse (glass frit) en faible

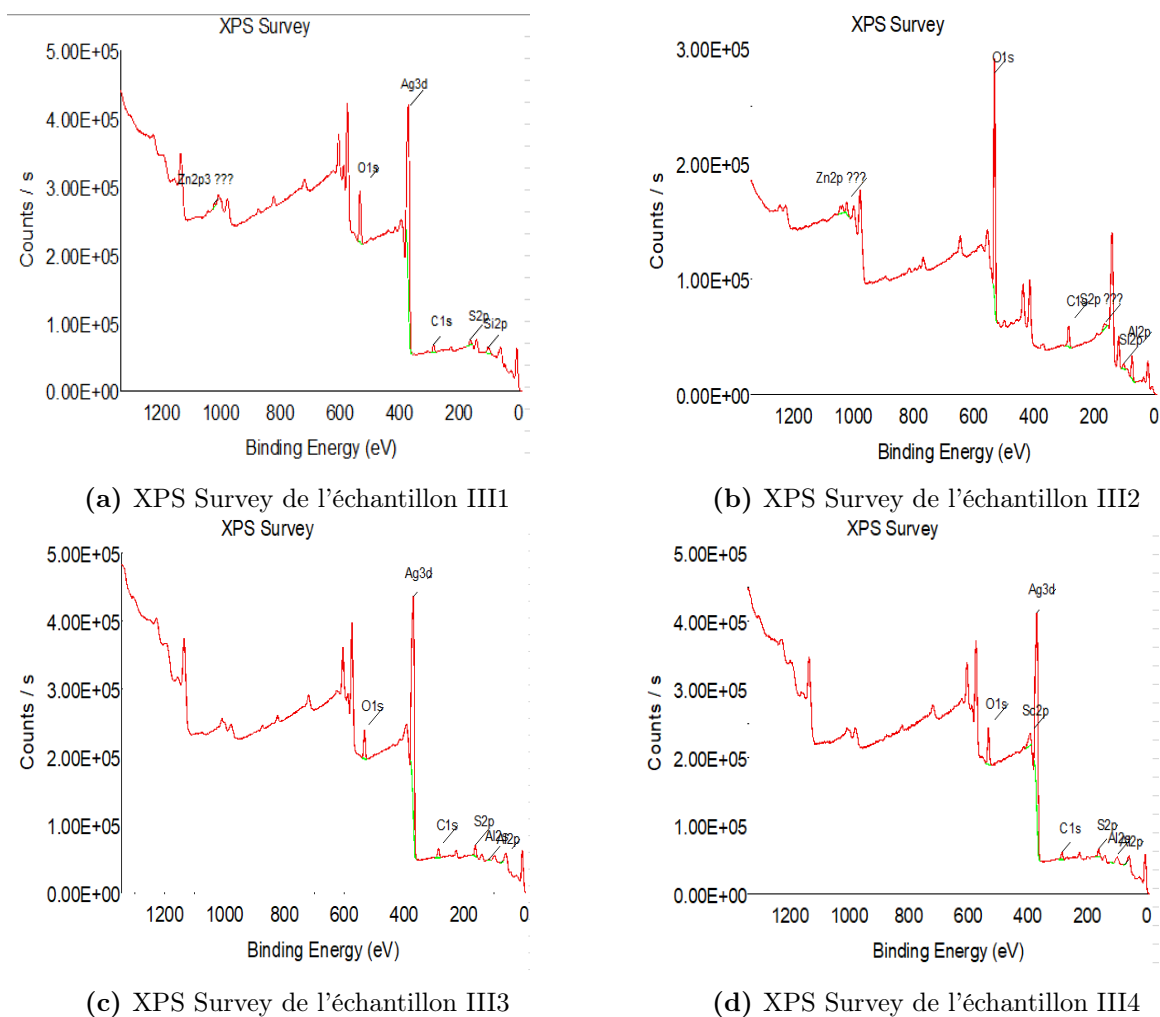


Figure 3.16: XPS Survey des différents échantillons avec traitement 3

proportion. De même, la présence de soufre est également possible.

Les courbes de haute résolution prises pour les échantillons 1 et 2 ne nous fournissent pas d'informations pertinentes sur l'évolution ou la formation des différentes phases après le traitement. Cependant, les résultats de l'analyse des courbes en haute résolution après déconvolution des échantillons 3 et 4 se présentent comme suit :

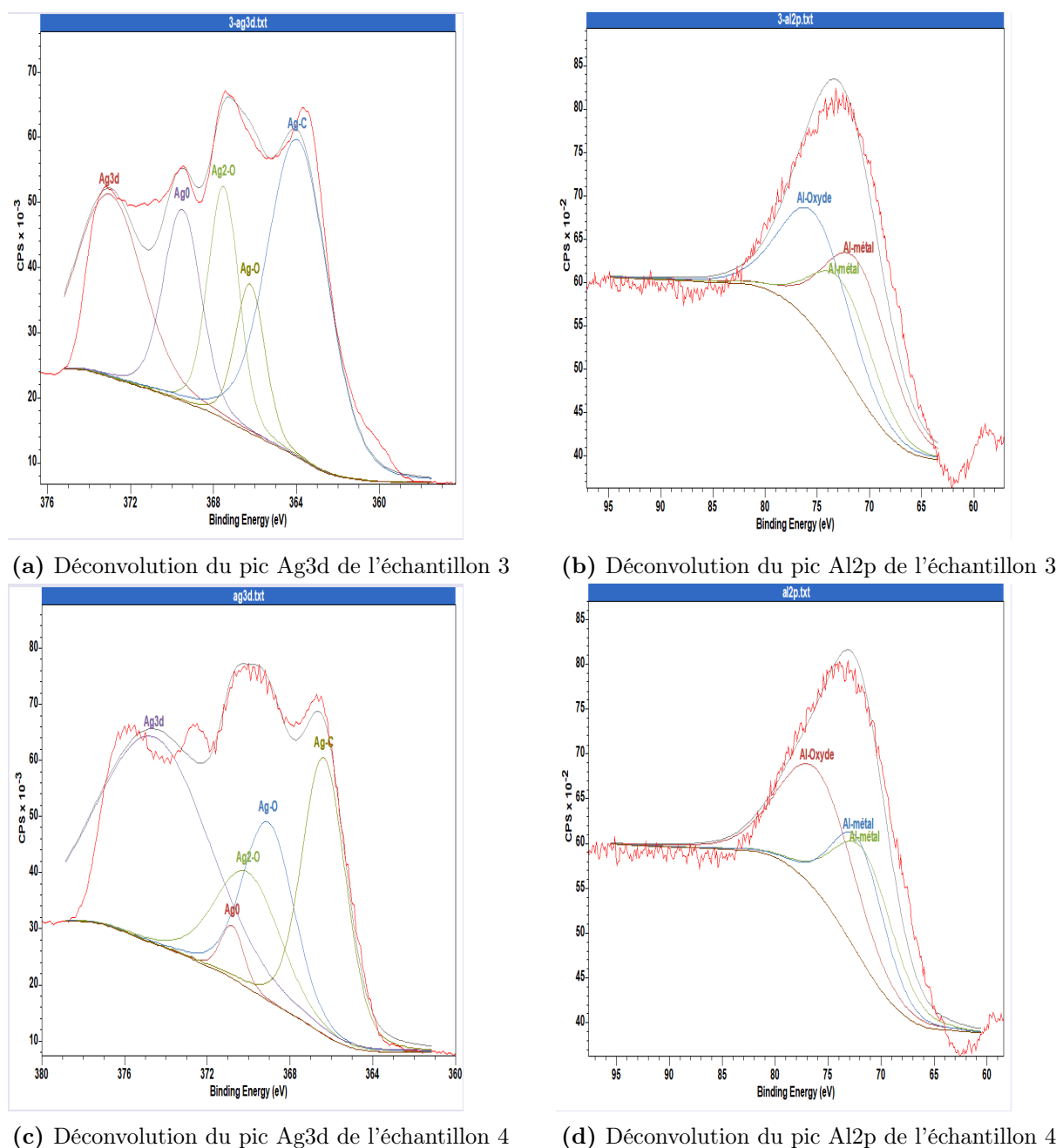


Figure 3.17: Déconvolution des pics en haute résolution des différents échantillons avec traitement

Contrairement aux échantillons non traités, l'analyse par XPS a détecté la présence d'aluminium dans les échantillons 3 et 4. Cela est probablement dû à un phénomène de diffusion, et il est possible que cela soit lié à la formation d'une nouvelle phase Ag-Al (cependant, cela nécessite une confirmation ultérieure par d'autres analyses).

### 3.1.2.3 Echantillons décapés

Après décapage et rincage des échantillons les résultats du survey se présentent comme suit :

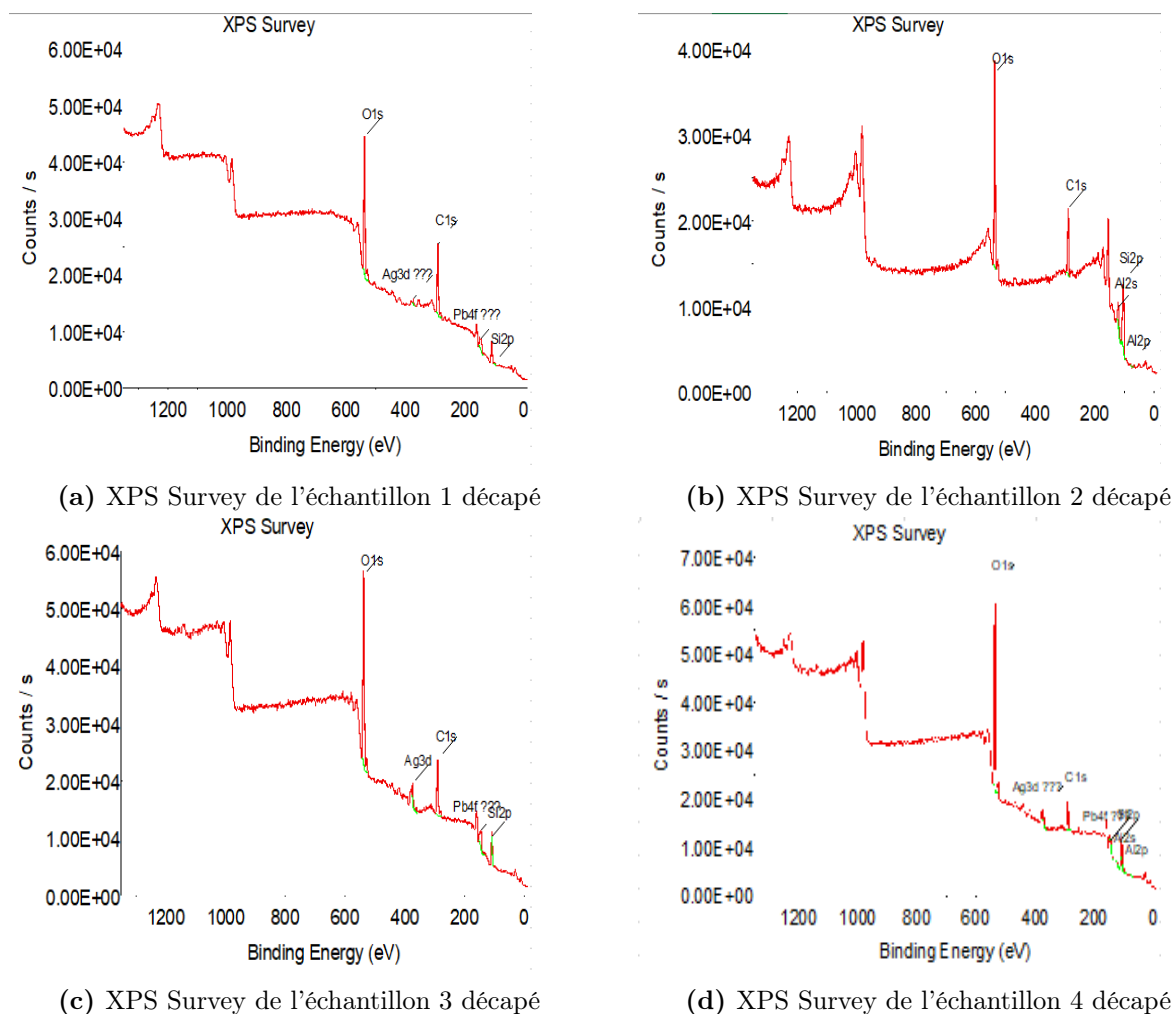


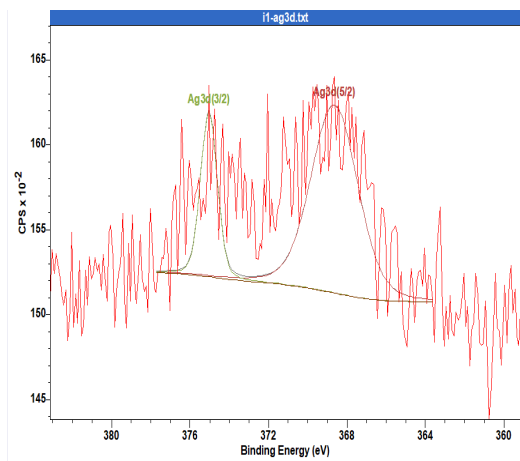
Figure 3.18: XPS Survey des différents échantillons décapés avec traitement

- Détection de l'argent dans les échantillons 1, 3 et 4 par le pic Ag3d, ce qui est naturel et prévisible étant donné la prédominance de cet élément dans la composition de la pâte.
- Détection de l'aluminium dans l'échantillon 2 par le pic Al2p, ce qui est naturel et prévisible étant donné la prédominance de cet élément dans la composition de la pâte.
- Les pics O1s et C1s sont prévisibles, car ce sont des éléments abondants et fréquemment présents dans de nombreuses analyses.

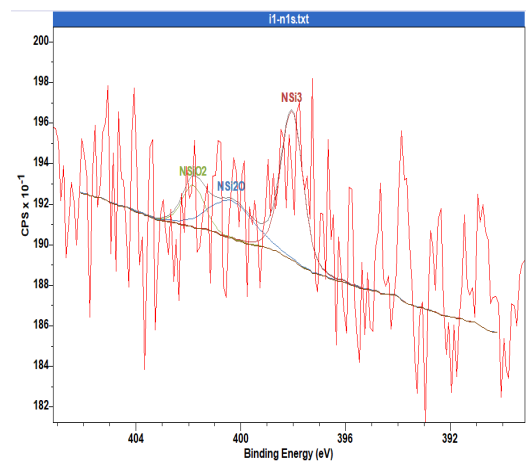
- La détection du Silicium par le pic Si2p sur tous les échantillons indique effectivement la diffusion du Silicium depuis le substrat jusqu'à la couche métallique lors du traitement.
- Il est possible que la détection du plomb par le pic Pb4f sur les échantillons 1, 3 et 4 exprime effectivement la diffusion de la phase vitreuse (glass frit), car le plomb (sous forme d'oxyde de plomb) est un composant principal de cette phase.
- L'aluminium a été détecté dans les spectre des échantillons 3 et 4.

### XPS en haute résolution de l'échantillon 1 décapé

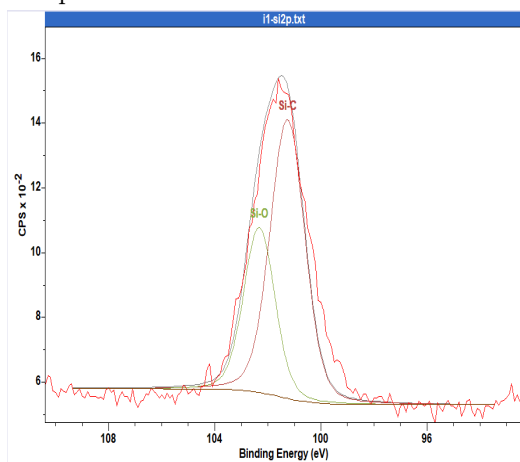
Après déconvolution les résultats en haute résolution se présentent comme suit :



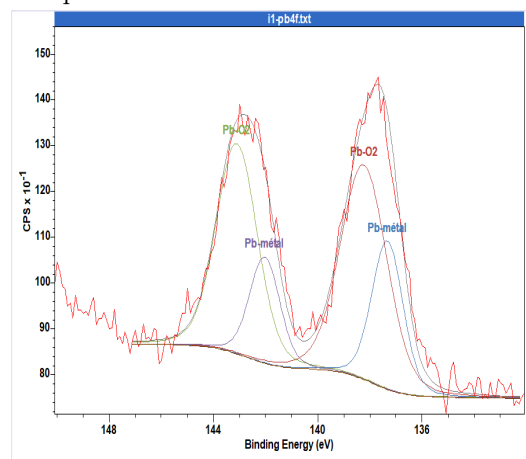
(a) Déconvolution du pic Ag3d de l'échantillon 1 décapé



(b) Déconvolution du pic N1s de l'échantillon 1 décapé



(c) Déconvolution du pic Si2p de l'échantillon 1 décapé



(d) Déconvolution du pic Pb4f de l'échantillon 1 décapé

Figure 3.19: Déconvolution des pics en haute résolution de l'échantillons 1 décapé

- La déconvolution du pic Ag3d montre une forme similaire à celle de l'argent pur, ce qui est logique car l'argent n'est pas exposé à l'air libre et est piégé dans la phase vitreuse (glass frit) sous forme pure ou sous forme d'un alliage métallique avec le plomb ou l'aluminium. Ces résultats sont en corrélation avec la littérature précédente, qui indique la présence d'argent dans la composition de la pâte et sa réactivité limitée avec l'air [57].

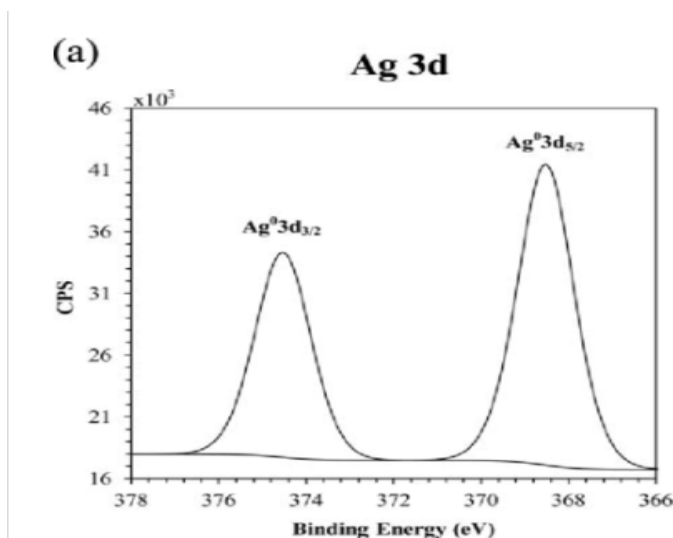


Figure 3.20: Spectre XPS du pic Ag3d [56]

- La détection et la déconvolution du pic N1s met en évidence la présence d'azote dans la couche antireflet SiN<sub>x</sub>. La présence d'azote dans la phase vitreuse (glass frit) indique qu'il y a eu une diffusion et une gravure de la couche antireflet lors du recuit, ce qui est confirmé par les liaisons observées, conformément à [58] où l'on a trouvé que l'origine des électrons détectés peut être des liaisons : NSi<sub>2</sub>O, NSiO<sub>2</sub> ou NSi<sub>3</sub>.
- Le pic du silicium Si2p peut indiquer que l'origine des électrons provient des liaisons Si-C ou Si-O. Cela pourrait être dû à la présence de composés organiques contenant du silicium (Si-C) ou à la formation d'oxydes de silicium (Si-O) [59].
- L'analyse des courbes XPS du pic Pb4f en haute résolution indique que l'origine des électrons détectés provient d'une liaison Pb-métal, ce qui est totalement logique compte tenu des phénomènes de diffusion entre le plomb et l'argent lors du recuit. Cela suggère la présence d'argent dans le glass frit, ce qui aurait probablement favorisé la formation d'une phase Pb-Ag. De plus, la détection d'un oxyde de plomb Pb-O<sub>2</sub> est cohérente puisqu'il représente le constituant principal de la phase vitreuse (glass frit) [60].

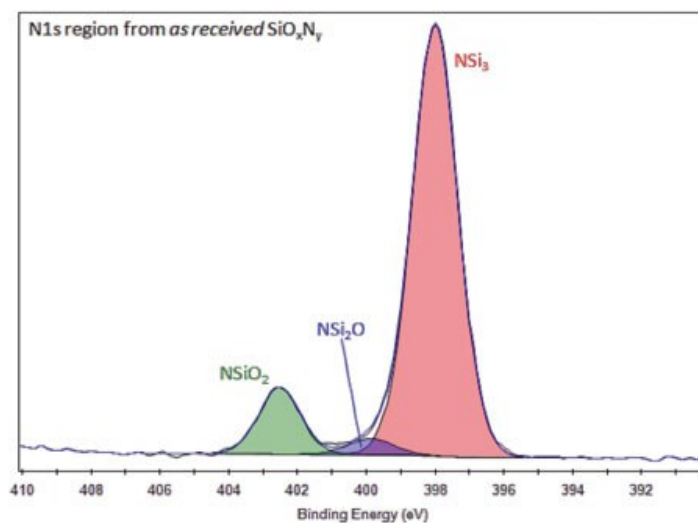


Figure 3.21: Spectre XPS du pic N1s [58]

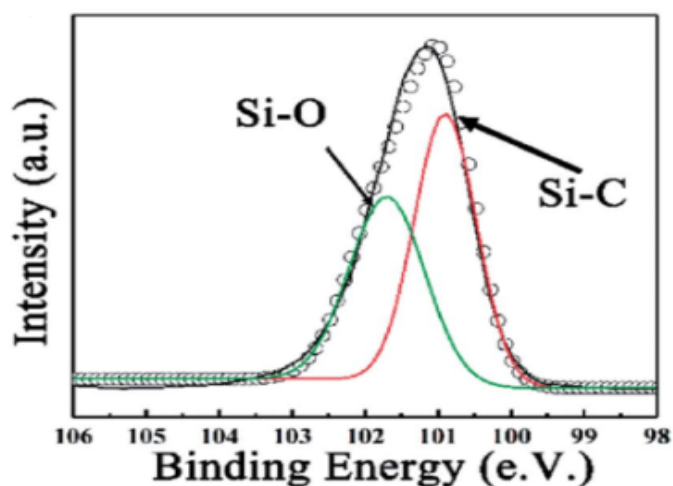


Figure 3.22: Spectre XPS du pic Si2p

### XPS en haute résolution de l'échantillon 2 décapé

- Le pic du silicium Si2p dans cet échantillon diffère de celui des autres échantillons, ce qui suggère que l'origine des électrons provient des liaisons Si-Oxyde, indiquant une oxydation avec le glass frit ou une dispersion de la couche de passivation SiO<sub>2</sub>. La déconvolution de ce pic a été réalisée en utilisant les données de la littérature [1] :
- La déconvolution du pic Al2s démontre que les électrons détectés proviennent d'une liaison Al-métal, ce qui met en avant la possibilité de la formation et de la diffusion d'un alliage Ag-Al au niveau de la phase vitreuse (glass frit). De plus, l'électron peut

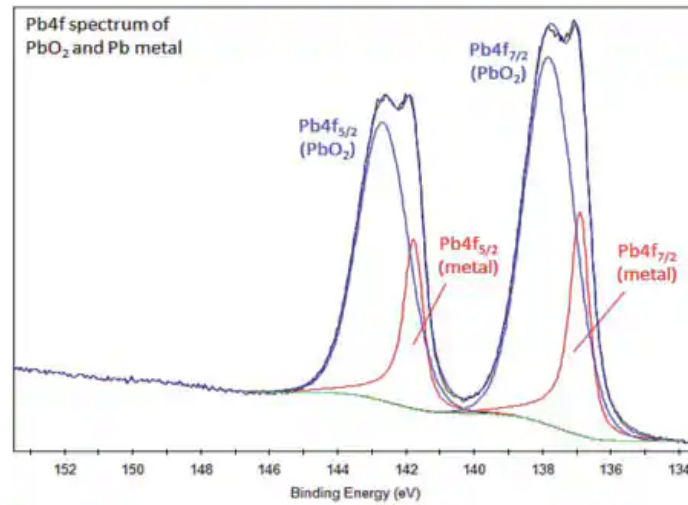
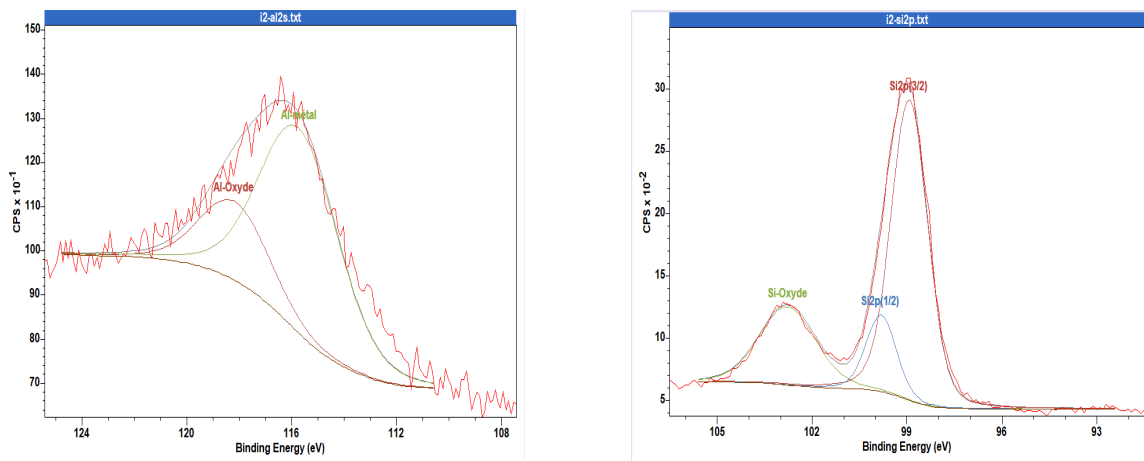


Figure 3.23: Spectre XPS du pic Pb4f [60]



(a) Déconvolution du pic Al2s de l'échantillon 2 décapé

(b) Déconvolution du pic Si2p de l'échantillon 2 décapé

Figure 3.24: Déconvolution des pics en haute résolution de l'échantillons 2 décapé

provenir d'une liaison Al-oxyde, ce qui suggère la présence d'oxyde d'aluminium résultant de l'interaction entre le glass frit et l'aluminium. [61]

### XPS en haute résolution de l'échantillon 3 décapé

- La déconvolution du pic Ag3d ressemble à un pic d'argent pur car les liaisons obtenues sont des liaisons métal-métal. Cela est logique car l'argent n'est pas exposé à l'air libre, il est piégé dans la phase vitreuse (glass frit) sous sa forme pure ou sous la forme d'un alliage métallique (avec le plomb ou l'aluminium) [57] 3.20.
- Le pic du silicium Si2p exprime que l'origine des électrons provient des liaisons Si-C



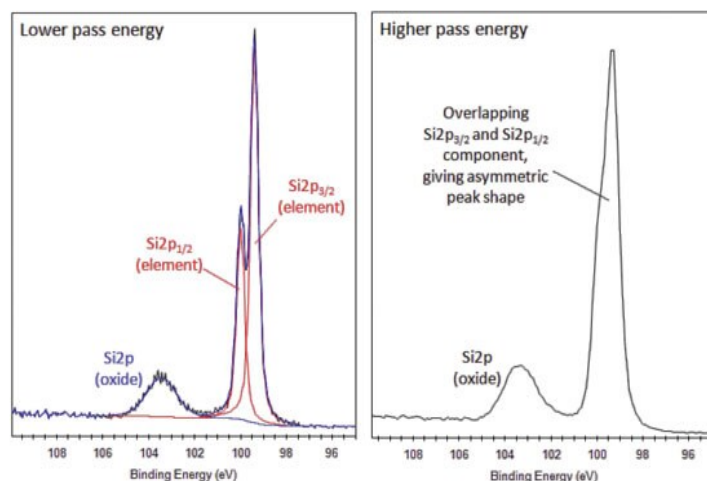


Figure 3.25: Spectre XPS du pic Si2p [1]

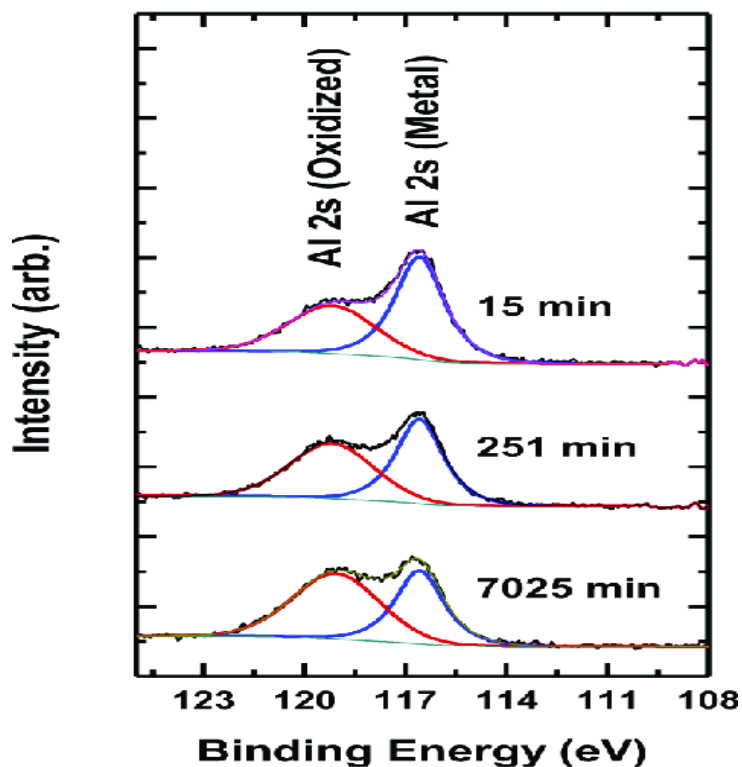


Figure 3.26: Spectre XPS du pic Al2s [61]

ou Si-O [59] 3.25

- Les courbes XPS du pic Pb4f en haute resolution et apres déconvolution ont donné un résultat similaire a ce que l'on a déjà trouvé dans la littérature selon [60] 3.23  
L'origine des électrons détectés provient d'une liaison Pb-métal, ce qui est totalement logique en raison des différents phénomènes de diffusion qui se produisent entre le

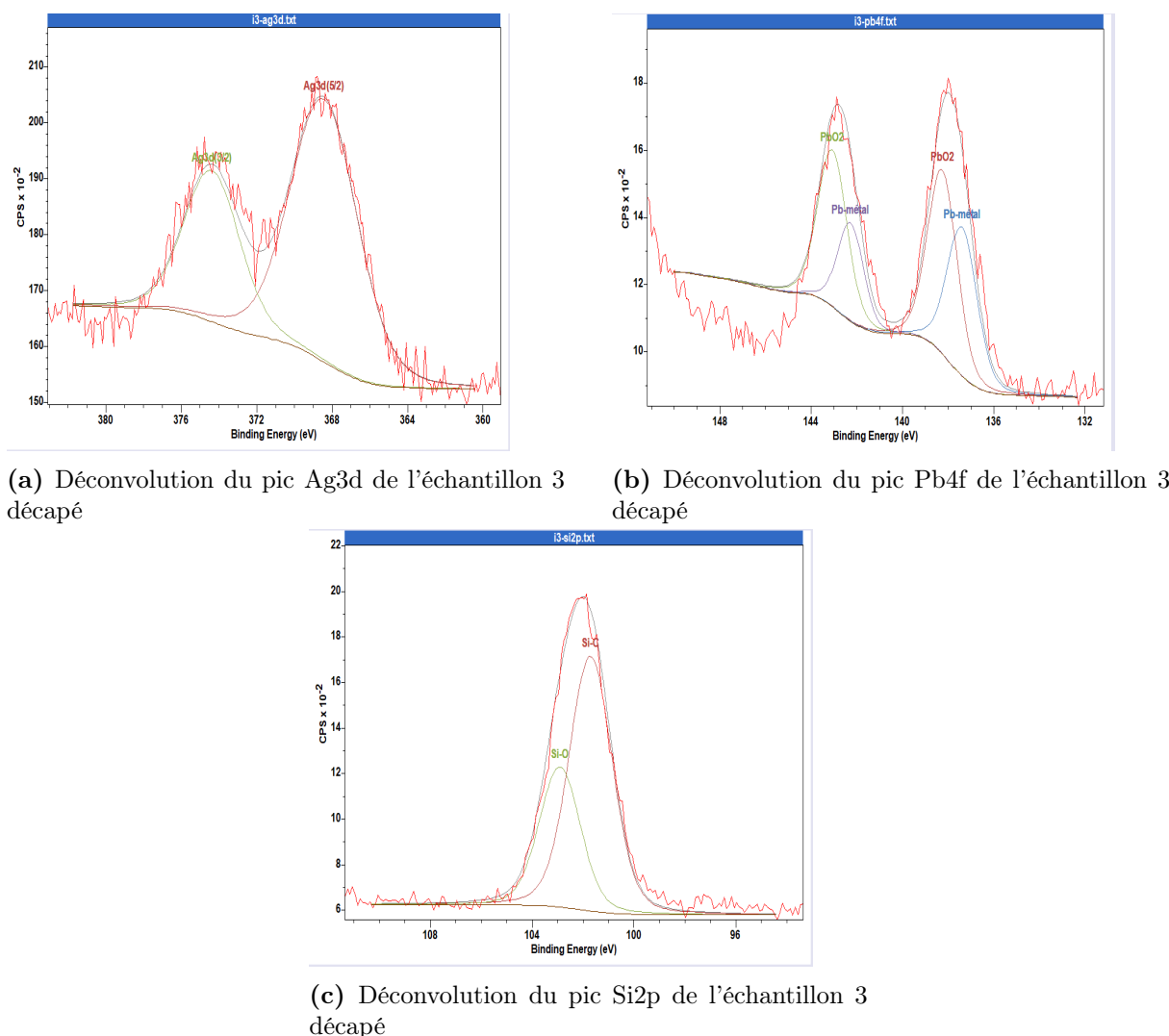


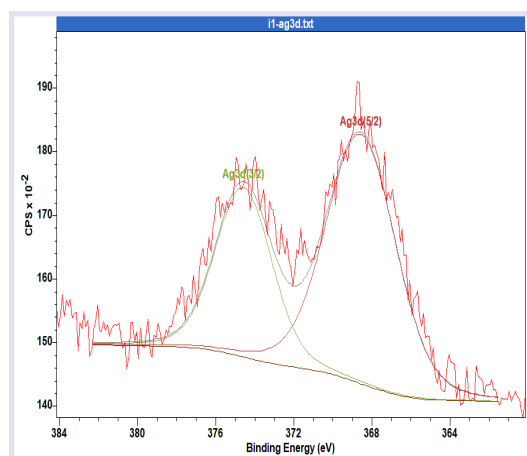
Figure 3.27: Déconvolution des pics en haute résolution de l'échantillon 3 décapé

plomb et l'argent lors du recuit. Par conséquent, l'argent est bien présent dans le glass frit, ce qui a probablement permis la formation d'une phase Pb-Ag. De plus, un oxyde de plomb Pb-O<sub>2</sub> a été détecté, car il représente le constituant principal de la phase vitreuse (glass frit).

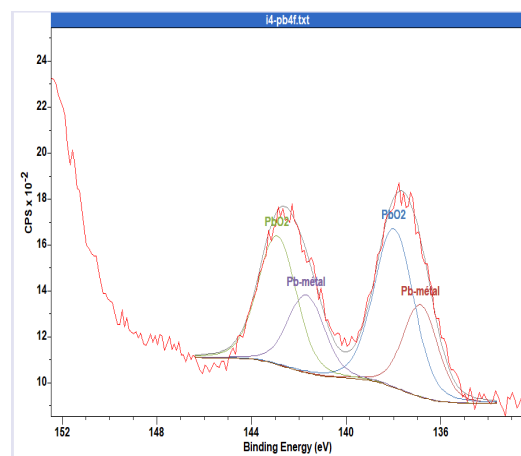
- Un pic de Al2p a été détecté, cependant, l'exploitation du spectre en haute résolution ne permet pas de tirer de conclusions concluantes.

### XPS en haute résolution de l'échantillon 4 décapé

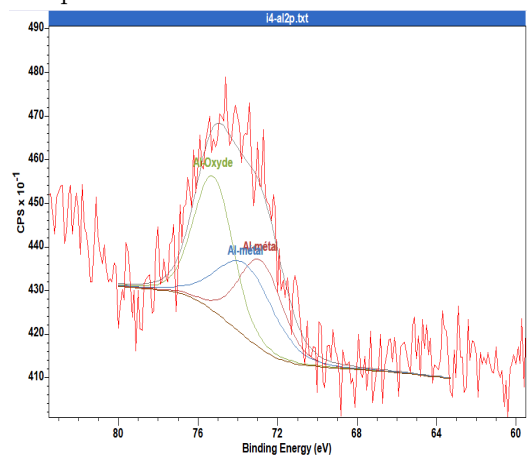
- La déconvolution du pic Ag3d présente une ressemblance avec un pic d'argent purement métallique, ce qui est logique étant donné que l'argent n'est pas exposé à l'air libre. Il est piégé dans la phase vitreuse (glass frit) sous sa forme pure ou sous



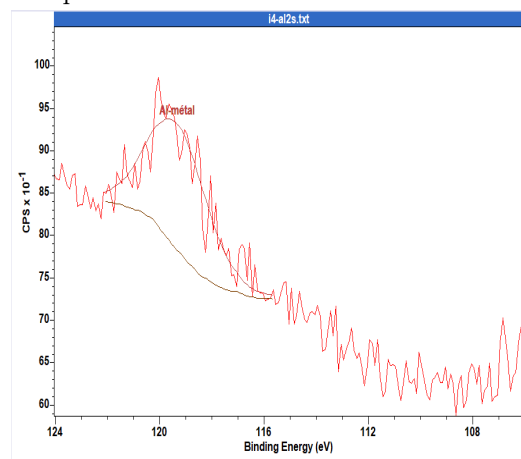
(a) Déconvolution du pic Ag3d de l'échantillon 4 décapé



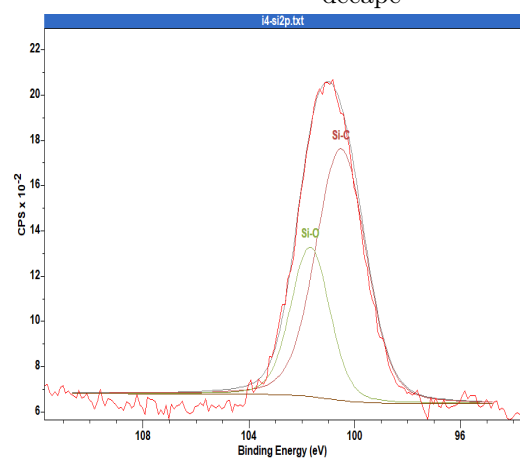
(b) Déconvolution du pic Pb4f de l'échantillon 4 décapé



(c) Déconvolution du pic Al2p de l'échantillon 4 décapé



(d) Déconvolution du pic Al2s de l'échantillon 4 décapé



(e) Déconvolution du pic Si2p de l'échantillon 4 décapé

Figure 3.28: Déconvolution des pics en haute résolution de l'échantillon 4 décapé

forme d'un alliage métallique avec le plomb ou l'aluminium [57] 3.20

- Le pic du silicium Si2p indique que l'origine des électrons provient des liaisons Si-C ou Si-O [59] 3.25
- Les courbes XPS du pic Pb4f en haute résolution, après déconvolution, ont donné un résultat similaire à ce que l'on a déjà trouvé dans la littérature [60] 3.23 L'origine des électrons détectés provenant d'une liaison Pb-métal est tout à fait logique, en raison des différents phénomènes de diffusion qui se produisent entre le plomb et l'argent lors du recuit. Ainsi, la présence d'argent dans le glass frit permet probablement la formation d'une phase Pb-Ag. De plus, la détection de l'oxyde de plomb Pb-O<sub>2</sub> est cohérente, car il représente le constituant principal de la phase vitreuse (glass frit).

### 3.1.3 Diffraction des rayons X DRX

Cette analyse a été effectuée dans le but d'identifier les différentes phases formées lors du processus de recuit. Les échantillons analysés sont les échantillons 3 et 4, avec et sans traitement thermique, afin de confirmer nos suppositions précédentes. Les résultats obtenus ont été traités à l'aide du logiciel HIGHSCORE afin d'attribuer chaque pic détecté à la phase correspondante et on s'est appuyé sur différentes fiches ASTM pour déterminer les différentes phases.

#### 3.1.3.1 Analyses de l'échantillon 3 avant et après traitement

Le diffractogramme de l'échantillon 3 avant traitement se présente comme suit : En

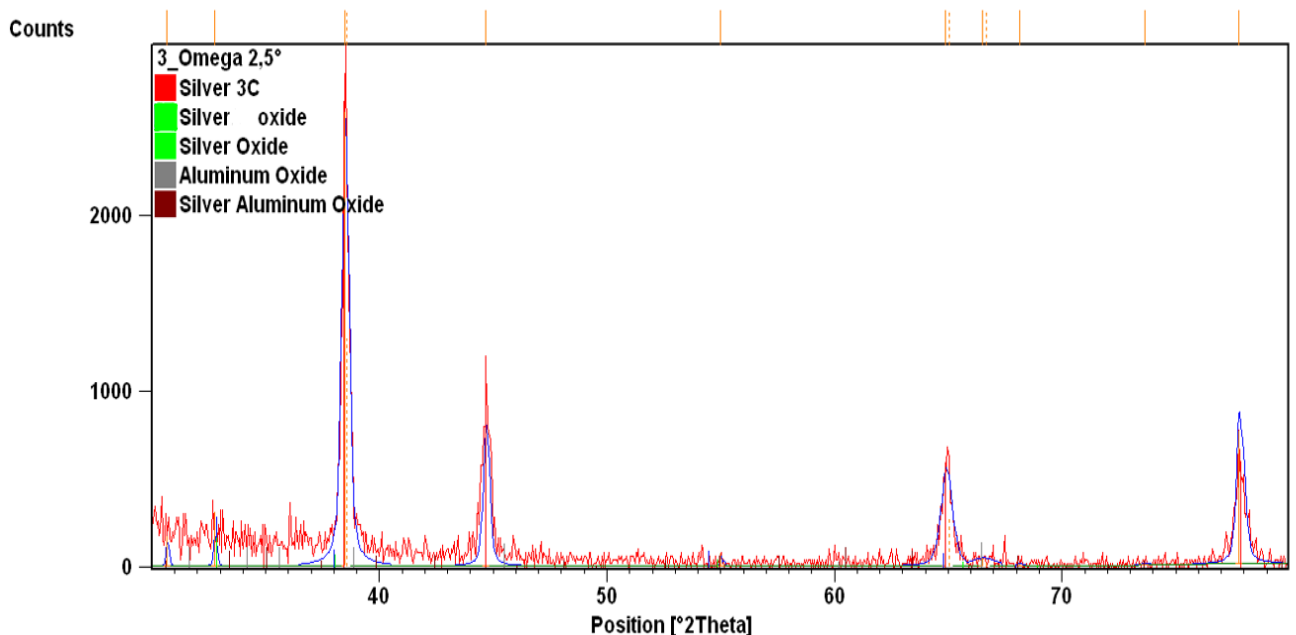


Figure 3.29: Diffractogramme DRX de l'échantillon 3 avant traitement

observant le diffractogramme de l'échantillon 3 avant traitement thermique, qui est métallisé avec un mélange d'argent (Ag) et d'aluminium (Al) à 1,34%, et en se référant aux fiches ASTM, on note la présence des phases suivantes :

- Une phase métallique Ag de structure CFC.
- Une phase d'oxyde d'argent AgO CFC.
- Une phase d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe.
- Une phase d'oxyde d'aluminium et d'argent  $\text{AgAlO}_2$  amorphe.

Le diffractogramme de l'échantillon 3 après traitement se présente comme suit :

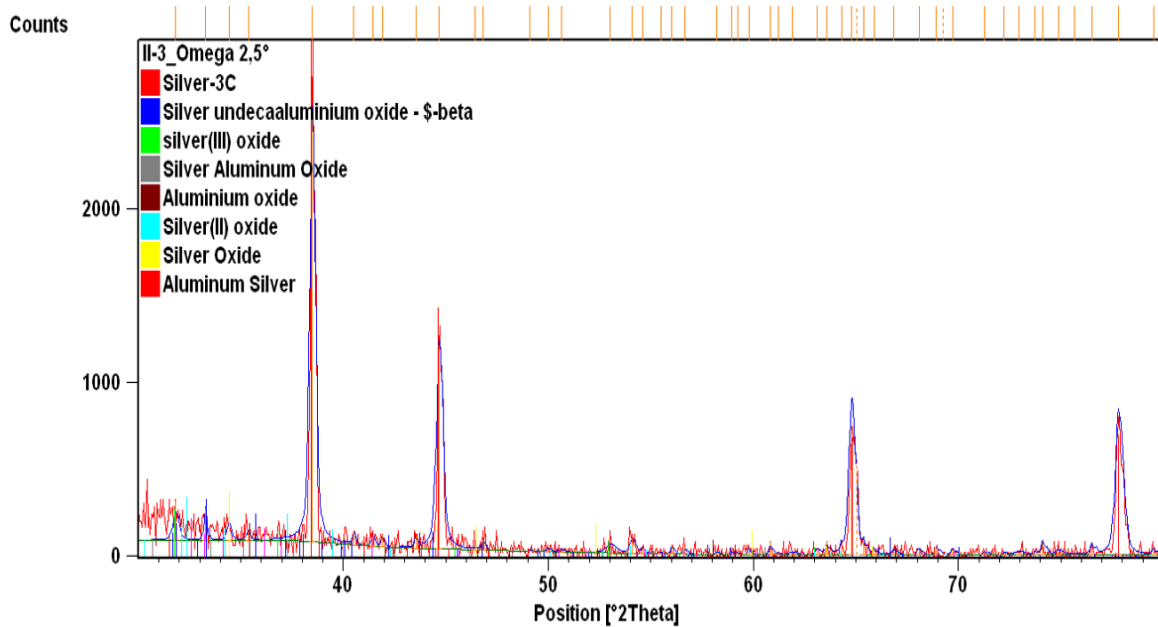


Figure 3.30: Diffractogramme DRX de l'échantillon 3 après traitement

En observant le diffractogramme de l'échantillon 3 après traitement thermique, qui est métallisé avec un mélange d'argent (Ag) et d'aluminium (Al) à 1,34%, et en se référant aux fiches ASTM, on note la présence des phases suivantes :

- Une phase métallique Ag de structure CFC
- Des phases d'oxydes d'argent AgO monoclinique simple,  $Ag_2O$  de structure CS et hexagonale et du  $Ag_2O_3$  avec deux structure, une orthorhombique à faces centrées et l'autre CS.
- Une phase d'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  rhomboédrique.
- es phases d'oxyde d'aluminium et d'argent  $AgAlO_2$  amorphe et  $AgAl_{11}O_{17}$
- Une phase d'alliage  $Ag_3Al$  d'une structure CS.

On note la formation de nouvelles phases après traitement thermique, telles que les différents oxydes métalliques formés, qui diffèrent des oxydes déjà présents dans l'échantillon sans traitement. Le plus pertinent dans cette analyse est la détection d'une phase  $Ag_3Al$ , dont nous avons supposé l'existence dans les analyses précédentes. Cette phase s'avère très importante pour la réalisation d'un bon contact ohmique entre le métal et le semi-conducteur, tant du point de vue des propriétés électriques et de la conductivité que de l'adhérence mécanique du contact.

### 3.1.3.2 Analyses de l'échantillon 4 avant et après traitement

Le diffractogramme de l'échantillon 4 avant traitement se présente comme suit : En

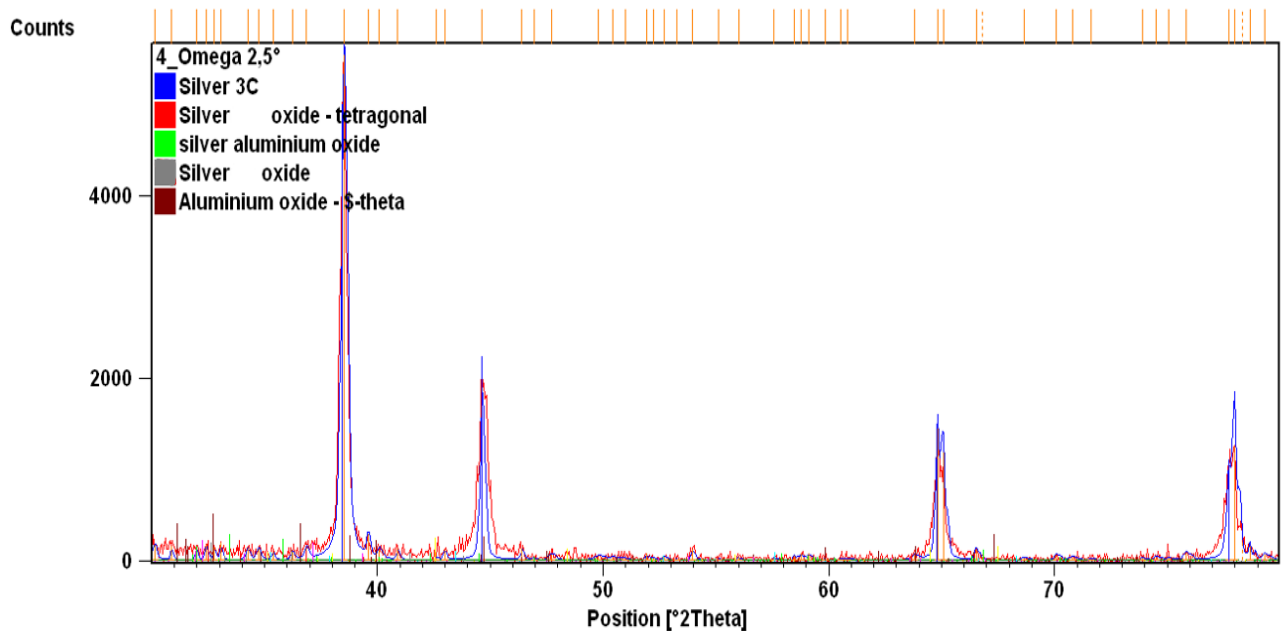


Figure 3.31: Diffractogramme DRX de l'échantillon 4 avant traitement

observant le diffractogramme de l'échantillon 4 avant traitement thermique, qui est métallisé avec un mélange d'Ag et d'Al à 4.1%, nous notons la présence des phases suivantes à partir des fiches ASTM :

- Une phase métallique Ag de structure CFC.
- Une phase d'oxyde d'argent : AgO avec des structures différentes : monoclinique simple, tétragonale centrée.
- Une phase d'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  avec trois structures : rhomboédrique, hexagonale et monoclinique à face centrées .
- Une phase d'oxyde d'aluminium et d'argent  $Ag_{2.4}Al_{22}O_{34.2}$  de structure hexagonale.

Le diffractogramme de l'échantillon 4 après traitement se présente comme suit :

En observant le diffractogramme de l'échantillon 4 avant traitement thermique, qui est métallisé avec un mélange d'Ag et d'Al à 4.1%, nous notons la présence des phases suivantes à partir des fiches ASTM :

- Une phase métallique Ag de structure CFC.
- Des phases d'oxydes d'argent  $Ag_2O_2$  monoclinique simple ,  $Ag_2O_3$  de structure orthorhombique à faces centrées.

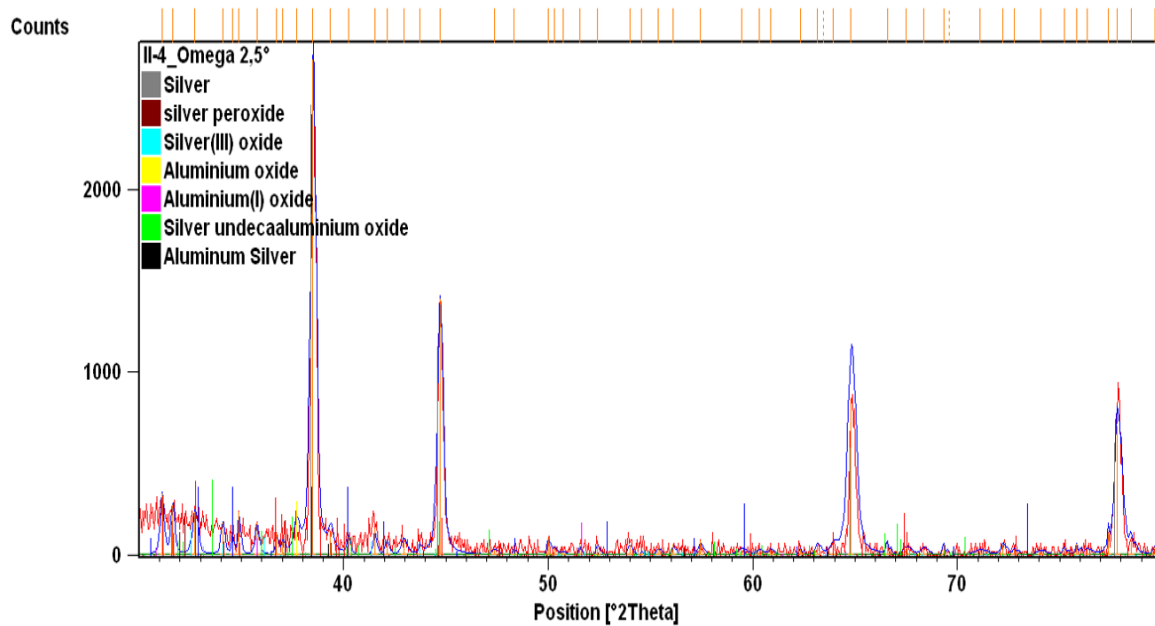


Figure 3.32: Diffractogramme DRX de l'échantillon 4 après traitement

- Des phase d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de structure CFC, et une autre phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec deux structures différentes monoclinique à faces centrées et rhomboédrique.
- Une phases d'oxyde d'aluminium et d'argent et  $\text{AgAl}_{11}\text{O}_{17}$  de structure hexagonale.
- Une phase d'alliage  $\text{Ag}_3\text{Al}$  d'une structure CC.

Nous observons la formation de nouvelles phases après traitement thermique, notamment la formation de différents oxydes métalliques qui diffèrent des oxydes déjà présents dans l'échantillon sans traitement. Le plus pertinent dans cette analyse est la détection de la phase  $\text{Ag}_3\text{Al}$ , dont nous avons supposé l'existence dans les analyses précédentes. Cette phase s'avère très importante pour la réalisation d'un bon contact ohmique entre le métal et le semi-conducteur, tant d'un point de vue des propriétés électriques et de conductivité que de l'adhérence mécanique du contact.

## 3.2 Caractérisation de la métallisation par PVD

La métallisation par PVD se présente comme l'une des solutions pour remédier à plusieurs problèmes d'adhérence et de réalisation de contacts ohmiques lors de la métallisation des cellules PERT ou PERC. Les échantillons préparés précédemment par PVD ont été analysés afin de vérifier la qualité du contact réalisé.



### 3.2.1 Diffraction des rayons X DRX

Une analyse DRX a été effectuée afin de déterminer les différentes phases formées avant et après le traitement thermique.

Les résultats suivants ont été traités sur le logiciel HIGHSCORE, et à l'aide des fiches ASTM, l'indexation des différents pics de diffraction a été effectuée, comme présenté ci-dessous :

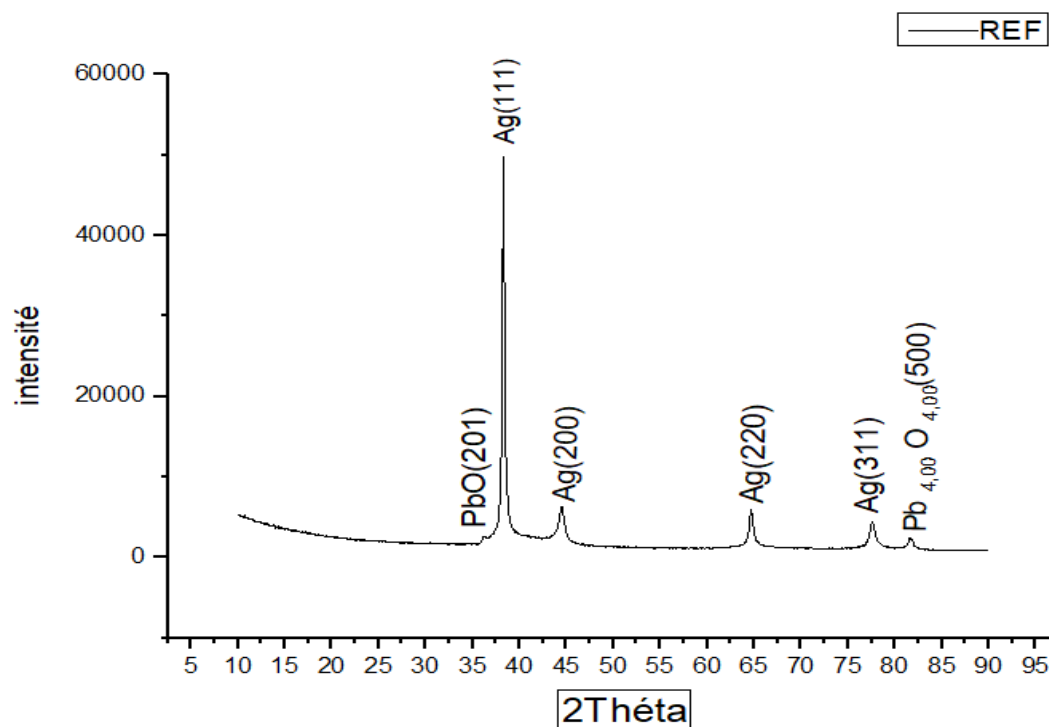


Figure 3.33: Diffractogramme DRX-échantillon PVD sans traitement

- La détection de plusieurs pics d'argent est logique et cela est dû au fait que la couche externe directement exposée à l'analyse est la couche d'argent. Par conséquent, la quantité d'argent analysée est importante.
- La détection de deux pics d'oxyde de plomb PbO est également logique, car le dépôt d'argent réalisé provient d'une pâte de sérigraphie séchée. Cette pâte contient naturellement de l'oxyde de plomb, qui est le constituant principal de la phase vitreuse (glass frit).
- La détection de trois pics d'argent est logique, car la couche externe directement exposée à l'analyse est constituée d'argent. Par conséquent, la quantité d'argent analysée est importante.

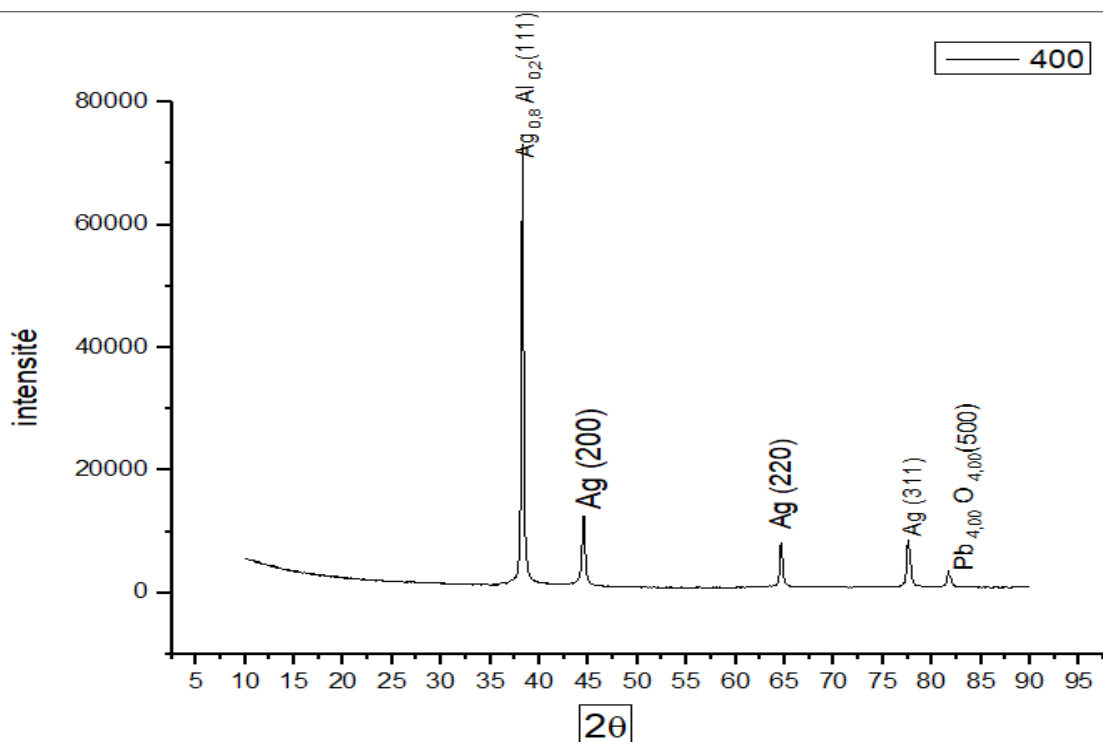


Figure 3.34: Diffractogramme DRX-échantillon PVD avec traitement-température du pic 400 °C

- La détection d'un pic d'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  est également logique, car le dépôt d'argent effectué provient d'une pâte de sérigraphie séchée contenant naturellement de l'oxyde de plomb, qui est le constituant principal de la phase vitreuse (glass frit).
- La détection d'un pic appartenant à une nouvelle phase métallique  $\text{Ag}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ , ce qui rejoint la littérature où on a trouvé que la formation d'alliage argent aluminium débute à partir des 400 °C selon [50].

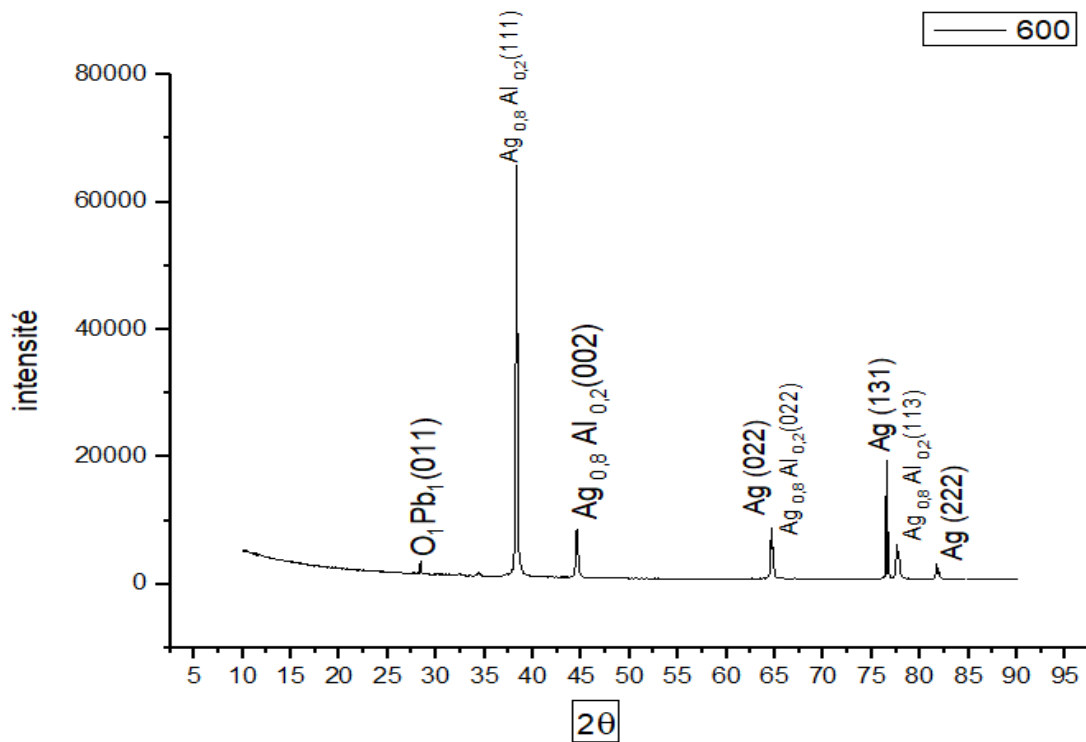


Figure 3.35: Diffractogramme DRX-échantillon PVD avec traitement-temperature du pic 600 °C

- La détection de trois pics d'argent est logique et cela est dû au fait que la couche externe directement exposée à l'analyse est composée principalement d'argent. Par conséquent, la quantité d'argent analysée est importante, ce qui explique la présence de plusieurs pics correspondant à différents états ou arrangements cristallins de l'argent.
- La détection d'un pic d'oxyde de plomb PbO est également logique, car le dépôt d'argent effectué à partir d'une pâte de sérigraphie contient naturellement de l'oxyde de plomb en tant que constituant principal de la phase vitreuse (glass frit). Ainsi, la présence de PbO est cohérente avec la composition de la pâte de sérigraphie utilisée.
- La détection de quatre pics appartenant à une nouvelle phase métallique  $\text{Ag}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ , ce qui rejoint la littérature où on a trouvé que la formation d'alliage argent aluminium débute à partir des 400 °C selon [50]. De plus on voit bien que l'augmentation du nombre des pics détectés par rapport au diffractogramme précédant prouve que cette phase a augmenté en proportion par rapport à l'échantillon recuit à 400 °C comme température de pic.

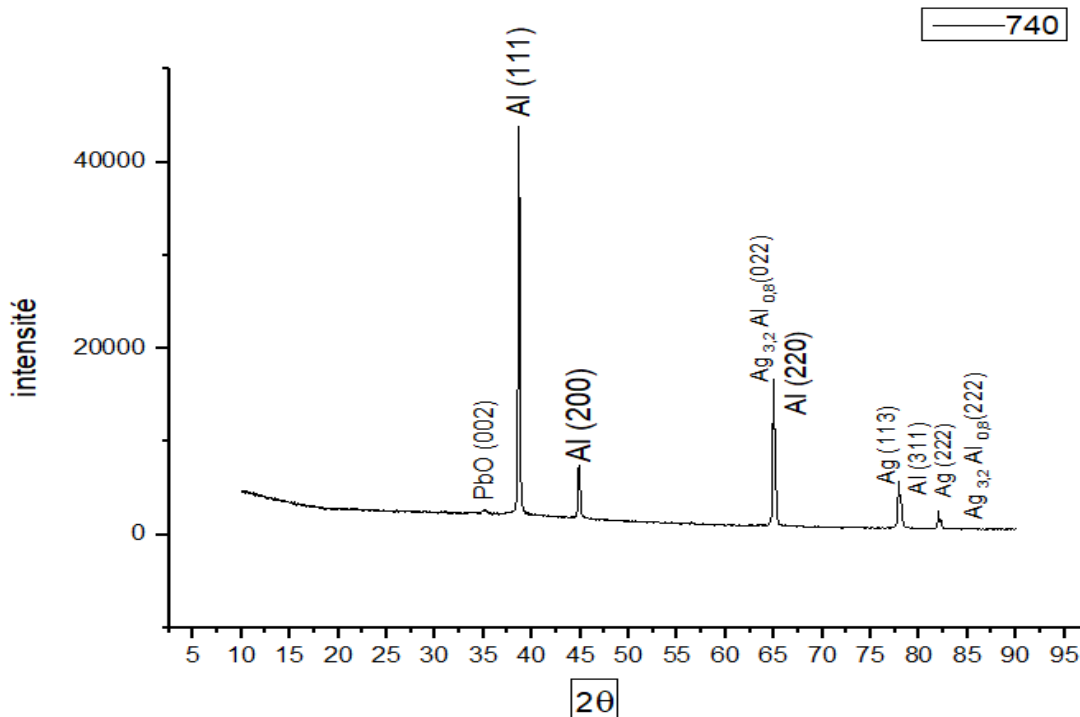


Figure 3.36: Diffractogramme DRX-échantillon PVD avec traitement-température du pic 740 °C

- La détection de deux pics d'argent est logique et cela est dû au fait que la couche externe directement exposée à l'analyse est constituée d'argent. Ainsi, la quantité d'argent détectée est importante, mais elle a diminué par rapport aux analyses précédentes. Cette diminution peut être due à différents facteurs tels que l'érosion ou la diffusion de l'argent pendant le processus de traitement thermique.
- La détection d'un pic d'oxyde de plomb PbO est logique, car le dépôt d'argent réalisé à partir d'une pâte de sérigraphie contient naturellement de l'oxyde de plomb, qui est le principal constituant de la phase vitreuse (glass frit).
- La détection de deux pics appartenant à une nouvelle phase métallique  $\text{Ag}_{3,2}\text{Al}_{0,8}$ , ce qui rejoint la littérature où on a trouvé que la formation d'alliage argent aluminium débute à partir des 400 °C selon [50].
- La détection de quatre pics d'aluminium, pour la première et unique fois, peut être attribuée à la température élevée lors de l'analyse. Cette température plus élevée a fourni suffisamment d'énergie pour permettre une diffusion plus prononcée des éléments, ce qui a conduit à une plus grande détection de l'aluminium dans l'échantillon. Cela peut être dû à une migration accrue de l'aluminium à travers la matrice de l'échantillon, ce qui se reflète par une intensité de pic plus élevée.

### 3.2.2 Spectrométrie de masse des ions secondaires SIMS

Cette analyse nous a permis de déterminer les profils de concentration des échantillons métallisés par PVD, afin de compléter notre inspection sur l'interdiffusion entre les différents éléments, l'argent, l'aluminium ainsi que le silicium.

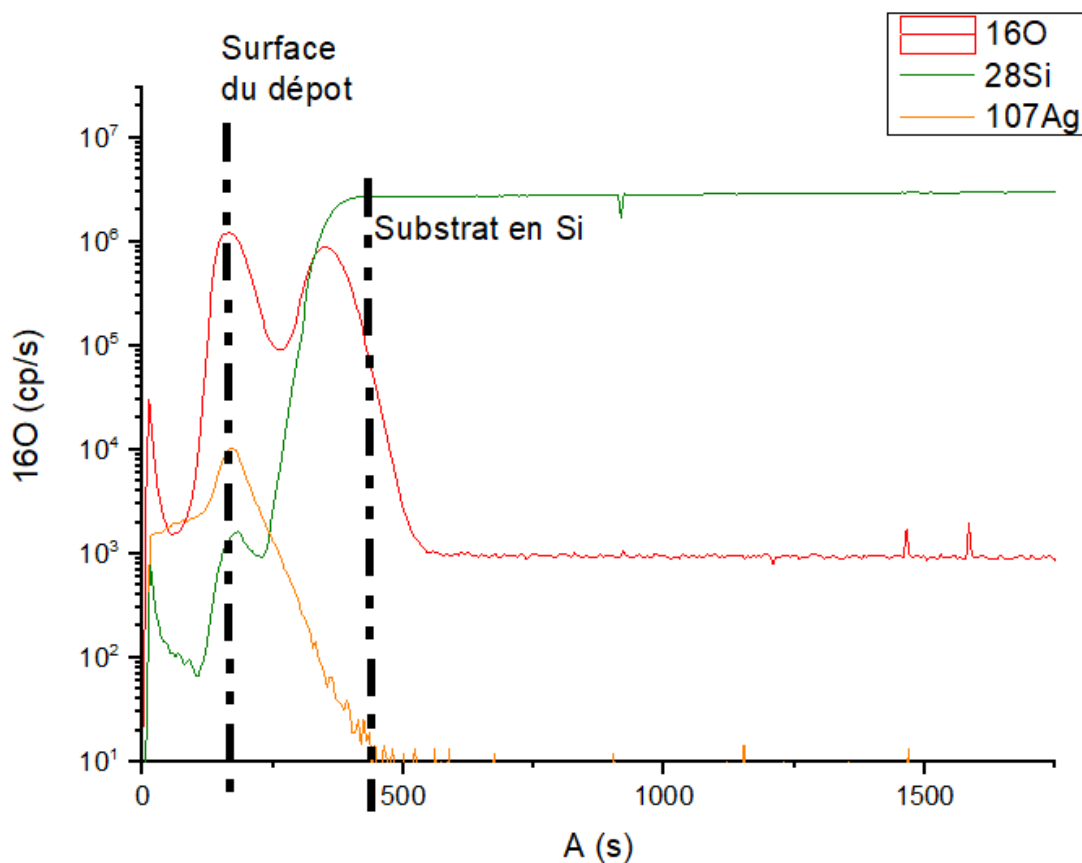


Figure 3.37: Résultat de l'analyse SIMS échantillon métallisé à  $600^\circ\text{C}$

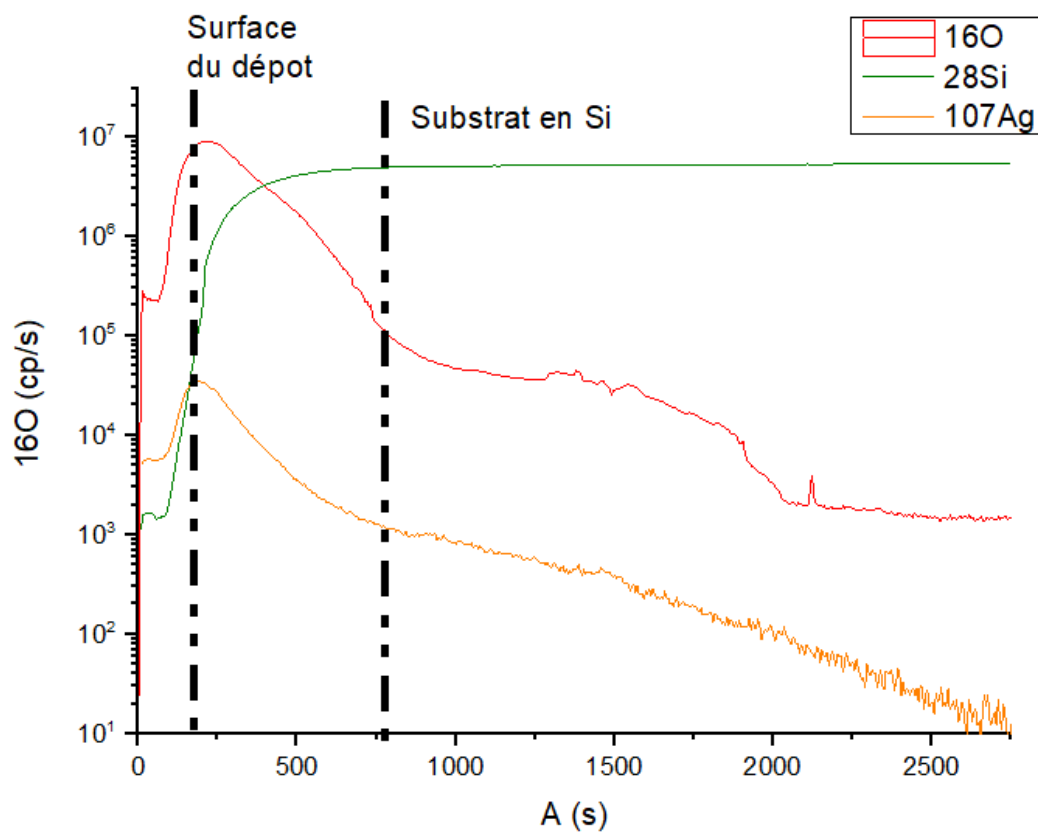


Figure 3.38: Résultat de l'analyse SIMS échantillon métallisé à 740 °C

# Conclusion Générale

- La métallisation des émetteurs  $P^+$  est un sujet d'actualité face à tout l'avancement des technologies des cellules nPERT et nPERL, où il traite à la fois le côté optimisation du rendement et processus de fabrication des cellules, mais aussi le côté réduction des coûts de fabrication afin d'atteindre un marché du photovoltaïque plus ou moins accessible.
- La sérigraphie étant le procédé de métallisation le plus répandu dans l'industrie photovoltaïque, il est toujours sujet d'amélioration, notamment le fait d'ajouter de l'aluminium dans la pâte d'argent qui s'avère très intéressant lors de la métallisation d'un émetteur dopé au bore, où l'aluminium est primordial pour la réalisation d'un bon contact, de part la bonne pénétration d'une phase métallique Ag-Al au sein de l'émetteur, ce qui assure un contact ohmique.
- Par contre l'ajout exagéré de l'aluminium entraîne une pénétration grossière de cette phase Ag-Al qui va endommager par la suite l'émetteur à travers la création de zones parasitiques qui court-circuitent l'émetteur et réduisent donc drastiquement la performance des cellules.
- C'est ce que nous avons montré les images MEB de la face transversale des échantillons métallisés par sérigraphie, où la profondeur de pénétration augmente avec l'ajout de l'aluminium comme pour le cas de l'échantillon 6 qui a une profondeur de pénétration qui dépasse les  $1\mu\text{ m}$  ce qui est largement supérieure à l'épaisseur de l'émetteur, pour une concentration la plus élevée lors de notre étude de 9.81% Al.
- La phase Ag-Al a été bien formée dans notre étude expérimentale, détectée et confirmée par l'ensemble des techniques de caractérisation MEB, XPS et DRX.
- Des colloïdes d'argent ont été détectés grâce au MEB puis confirmés par l'analyse XPS des échantillons découpés où des liaisons Ag-Ag ont été trouvées, ce qui prouve l'existence des colloïdes d'argent dans la phase vitreuse (glass frit).
- Ces résultats peuvent nous donner une idée sur les performances électriques d'une cellule photovoltaïque lors de la métallisation d'un émetteur  $P^+$  par sérigraphie en utilisant une pâte Ag/Al à un pourcentage d'aluminium modéré (2 - 4%), grâce

à une corrélation microstructure et performances électriques, où de tels résultats pour les échantillon 3 et 4 peuvent présenter clairement des performances électrique supérieure aux autres.

- Nos perspectives pour cette méthode de métallisation serait de poursuivre avec des caractérisations électriques afin de trouver le pourcentage optimal d'ajout en aluminium, permettant à la fois un contact ohmique et donc un rendement final de la cellule plus important, mais aussi
- En ce qui concerne la métallisation d'un émetteur  $P^+$ , de nouvelles méthodes sont en cours d'élaboration afin de les industrialiser pour palier aux différentes problématiques soulevés par la métallisation. La déposition par voie physique PVD se présente comme une très bonne alternative, notre étude c'est focaliser sur les différents phénomènes diffusionnelle et transformation de phase ayant lieu dans le cas du dépôt de deux couches superposé, la première étant une couche d'Aluminium et la deuxième en argent.
- Les résultats de la caractérisation DRX ont prouvé la formation d'une phase Ag-Al qui est essentielle pour la réalisation d'un contact ohmique de bonne qualité.
- L'analyse SIMS nous a donné les profils de diffusion lors du dépôt PVD.
- Nos perspectives pour la métallisation par PVD est d'effectuer d'autres techniques de caractérisation afin de bien visualiser dans les détails tous les phénomènes de diffusion et de transformation possible. De plus essayé d'élaborer une cellule complète où la métallisation se fait en combinant les deux techniques, sérigraphie et dépôt PVD, où le dépôt PVD se fait en premier lieu sur des ouvertures de quelques micromètres d'épaisseur à travers la couche anti reflet et la couche de passivation pour assurer la pénétration du dépôt d'une manière dense mais d'une épaisseur de plus d'une centaines nanomètre, puis finaliser la métallisation par un dépôt en sérigraphie.

(3.1)



# Bibliographie

- [1] Table of elements silicon silicon x-ray photoelectron spectra, silicon electron configuration, and other elemental information.
- [2] Yunus Emre Demirel, Elif Simsek, Emrah Ozturk, and Mehmet Kitis. Selection of priority energy efficiency practices for industrial steam boilers by promethee decision model. *Energy Efficiency*, 14(8) :89, 2021.
- [3] youmatter. Énergies renouvelables : définition, exemples, avantages et limites, 2023.
- [4] bp. bp statistical review of world energy. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>, 2022.
- [5] Daniel Lincot. Lumière du ciel, énergie de la terre. la conversion photovoltaïque au service des hommes. *Raison présente*, (4) :27–37, 2015.
- [6] Solar GENERATION 6. Solar photovoltaic electricity empowering the world. [http://pvtrin.eu/assets/media/PDF/Publications/Other%20Publications/36.SolarGeneration6\\_\\_2011.pdf](http://pvtrin.eu/assets/media/PDF/Publications/Other%20Publications/36.SolarGeneration6__2011.pdf), 2011.
- [7] David Reaux. *Cellules photovoltaïque à hétérojonction de silicium : modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface*. PhD thesis, Université Paris Saclay (COmUE), 2017.
- [8] Marie Boyette and Antoine Chapon. L'autoconsommation et la livraison directe schémas de valorisation photovoltaïque en allemagne et en france. *Office francoallemand pour les énergies renouvelables*, 2016.
- [9] CDER. Programme algérien de développement des énergies nouvelles et renouvelables et de l'efficacité énergétique, 2011.
- [10] Global solar atlas. Global horizontal irradiation, 2021.
- [11] J.-M. Dutertre. Introduction aux semi-conducteurs et la jonction pn. [https://www.emse.fr/~dutertre/documents/1bis\\_diode\\_intro\\_semiconducteurs.pdf](https://www.emse.fr/~dutertre/documents/1bis_diode_intro_semiconducteurs.pdf), 2021.
- [12] Antonio Luque and Steven Hegedus. Photovoltaic science and engineering. 2003.

- [13] Sébastien Thibert. *Etude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques en silicium*. PhD thesis, Grenoble, 2014.
- [14] Dieter K Schroder and Daniel L Meier. Solar cell contact resistance—a review. *IEEE Transactions on electron devices*, 31(5) :637–647, 1984.
- [15] Steven Hegedus and Antonio Luque. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [16] Emlyn Huw Rhoderick and Richard H Williams. *Metal-semiconductor contacts*, volume 252. Clarendon press Oxford, 1988.
- [17] Nevill Francis Mott. Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 34, pages 568–572. Cambridge University Press, 1938.
- [18] Raymond T Tung. Recent advances in schottky barrier concepts. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 35(1-3) :1–138, 2001.
- [19] AM Cowley and SM Sze. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *Journal of Applied Physics*, 36(10) :3212–3220, 1965.
- [20] Barbara Bazer-Bachi. *Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.
- [21] Stéphan ASTIER. Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule. *Techniques de l'Ingénieur*, 2008.
- [22] Lyes Arab Said and Kamel Ouzia. *Contribution à l'étude de la croissance cristalline du saphir avec changement de phase*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012.
- [23] DS Nex Energy. Cellule solaires au silicium avec technologie perc, 2019.
- [24]
- [25] Bianca Lim, Till Brendemühl, Thorsten Dullweber, and Rolf Brendel. Loss analysis of n-type passivated emitter rear totally diffused back-junction silicon solar cells with efficiencies up to 21.2%. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 6(2) :447–453, 2016.
- [26] Loic Tous and Thorsten Dullweber. *Silicon solar cell metallization and module technology*. 2021.
- [27] EL Ralph. Recent advancements in low cost solar cell processing. In *11th Photovoltaic Specialists Conference*, page 315, 1975.
- [28] Jerry G Fossum. Physical operation of back-surface-field silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 24(4) :322–325, 1977.

- [29] Filip Duerinckx and Jozef Szlufcik. Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on pecvd silicon nitride. *Solar energy materials and solar cells*, 72(1-4) :231–246, 2002.
- [30] Titre de la page, 2023.
- [31] Howard A Barnes. Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics*, 70(1-2) :1–33, 1997.
- [32] ALAIN Galerie et al. Traitements de surfaces en phase vapeur. *Hermès, Lavoisier, Cachan, France*, 2002.
- [33] R Lago, L Pérez, H Kerp, I Freire, I Hoces, N Azkona, F Recart, and JC Jimeno. Screen printing metallization of boron emitters. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 18(1) :20–27, 2010.
- [34] R Kopecek, T Buck, J Libal, R Petres, I Röver, K Wambach, R Kinderman, LJ Geerligs, and P Fath. Large area n-type multicrystalline silicon solar cells with b-emitter : efficiencies exceeding 14%. *Proc. 15th IPSEC, Shanghai*, pages 883–4, 2005.
- [35] Harald Kerp, Steve Kim, Rosa Lago, Frederico Recart, Iratxe Freire, Lourdes Pérez, Knuth Albertsen, Juan Carlos Jiménez, and Aziz Shaikh. Development of screen printable contacts for p+ emitters in bifacial solar cells. *Proc. 21st EU PVSEC Dresden*, pages 892–4, 2006.
- [36] Stefanie Riegel, Florian Mutter, Giso Hahn, and Barbara Terheiden. Contact formation in the silver/aluminium thick film firing process : a phenomenological approach. In *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 5th World Conference on photovoltaic Energy Conversion*, pages 2353–2356, 2010.
- [37] Enrique Cabrera, Sara Olibet, Dominik Rudolph, Eckard Wefringhaus, Radovan Kopecek, Daniel Reinke, and Gunnar Schubert. Influence of surface topography on the glass coverage in the contact formation of silver screen-printed si solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(1) :102–107, 2012.
- [38] Susanne Fritz, Markus König, Stefanie Riegel, Axel Herguth, Matthias Hörteis, and Giso Hahn. Formation of ag/al screen-printing contacts on b emitters. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(1) :145–151, 2014.
- [39] Shahram Seyedmohammadi, Ed Graddy, and Aziz Shaikh. Screen printable ag-al metal pastes for p+ silicon application in solar cells. In *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 003600–003603. IEEE, 2010.
- [40] Gunnar Schubert, Bernhard Fischer, and Peter Fath. Formation and nature of ag thick film front contacts on crystalline silicon solar cells. *Proc. PV Eur. Rome*, 343 :343–346, 2002.

- [41] Praveen Kumar, Michael Pfeffer, Benjamin Willsch, Oliver Eibl, Lejo J Koduvelikulathu, Valentin D Mihaletchi, and Radovan Kopecek. N-type single-crystalline silicon solar cells : Front side metallization for solar cells reaching 20% efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157 :200–208, 2016.
- [42] Alexander Edler, Valentin D Mihaletchi, Corrado Comparotto, Lejo J Koduvelikulathu, Radovan Kopecek, Rudolf Harney, Tim Boescke, and Jan Lossen. On the metallization losses of bifacial n-type silicon solar cells. *Proc. 27th EUPVSEC, Frankfurt*, 2012.
- [43] Friedemann D Heinz, Matthias Breitwieser, Paul Gundel, Markus König, Matthias Hörteis, Wilhelm Warta, and Martin C Schubert. Microscopic origin of the aluminium assisted spiking effects in n-type silicon solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 131 :105–109, 2014.
- [44] Xinjie Sun, Juanjuan Xing, Yunxia Yang, Xiao Yuan, Hongbo Li, and Hua Tong. Ohmic contact formation mechanism of silver–aluminum paste metallization on the p+ emitter of n-type crystalline silicon solar cells. *Journal of Electronic Materials*, 51(10) :5717–5722, 2022.
- [45] Shreesh Narasimha and Ajeet Rohatgi. Fabrication and characterization of 18.6% efficient multicrystalline silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 45(8) :1776–1783, 1998.
- [46] Ingmar Höger, Martin Schaper, Ansgar Mette, Benjamin G Lee, Fabian Fertig, Ronny Lantzsch, Stefan Peters, Andreas Eidner, Klaus Duncker, Matthias Bartzsch, et al. Boosting module power by advanced interconnection and p-type cz silicon solar cell efficiencies exceeding 22% in mass production. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1999. AIP Publishing, 2018.
- [47] W Stein, A Schwabedissen, M Dimer, J Löhnert, S Berger, D Radach, M Rost, M Fischer, S Peters, and K Lüdemann. A new back metallization concept for perc cells. In *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)(A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC)*, pages 1058–1061. IEEE, 2018.
- [48] Kamal Katkhouda, Alberto Martinez-Limia, Lutz Bornschein, Radinka Koseva, Torsten Geppert, Andreas Grohe, Hans-Joachim Krokoszinski, and Peter Schaaf. Aluminum-based rear-side pvd metallization for npert silicon solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(1) :160–167, 2013.
- [49] Keith Buchanan. The evolution of interconnect technology for silicon integrated circuitry. In *GaAs MANTECH Conf.* Citeseer, 2002.

- [50] Tobias Urban, Katharina Krügel, and Johannes Heitmann. Formation of ag-al alloy in context of perc solar cell metallization. *Energy Procedia*, 124 :930–935, 2017.
- [51] DRF WEST. Ternary alloys—a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams ; vols. 1 and 2 ;‘ternary silver alloys’, 1989.
- [52] Phong Tran Dinh. *Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or et iridium et études des dépôts de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en microélectronique*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2007.
- [53] Wikipedia. Spectrométrie de masse des ions secondaires. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie\\_de\\_masse\\_des\\_ions\\_secondaires](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_masse_des_ions_secondaires).
- [54] Fabrice Severac. *Jonctions ultra-minces p+/n pour MOS" ultimes étude de l'impact des défauts sur la mobilité et l'activation du bore*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.
- [55] DW Boukhvalov, IS Zhidkov, EZ Kurmaev, E Fazio, SO Cholakh, and L D’Urso. Atomic and electronic structures of stable linear carbon chains on ag-nanoparticles. *Carbon*, 128 :296–301, 2018.
- [56] Table of elements aluminum aluminum x-ray photoelectron spectra, aluminum electron configuration, and other elemental information.
- [57] Marcia R Salvadori, Rômulo A Ando, Cláudio A Oller Nascimento, and Benedito Corrêa. Dead biomass of amazon yeast : A new insight into bioremediation and recovery of silver by intracellular synthesis of nanoparticles. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(11) :1112–1120, 2017.
- [58] Table of elements nitrogen nitrogen x-ray photoelectron spectra, nitrogen electron configuration, and other elemental information.
- [59] Lian Sun, Cheng Han, Nan Wu, Bing Wang, and Yingde Wang. High temperature gas sensing performances of silicon carbide nanosheets with an n–p conductivity transition. *RSC advances*, 8(25) :13697–13707, 2018.
- [60] Table of elements lead lead x-ray photoelectron spectra, lead electron configuration, and other elemental information.
- [61] Brian I Johnson, Tahereh G Avval, R Steven Turley, Matthew R Linford, and David D Allred. Oxidation of aluminum thin films protected by ultrathin mgf 2 layers measured using spectroscopic ellipsometry and x-ray photoelectron spectroscopy. *OSA Continuum*, 4(3) :879–895, 2021.