



HAL
open science

Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement

Caroline Boulord

► **To cite this version:**

Caroline Boulord. Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement. Electronique. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0032 . tel-00679876

HAL Id: tel-00679876

<https://theses.hal.science/tel-00679876>

Submitted on 16 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2011

Thèse

Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

École doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique
Spécialité : Dispositifs de l'Electronique Intégrée

Par
Caroline Boulord
(Ingénieur INSA)

Jury

ALCUBILLA Ramon	Professeur	Rapporteur
BASTIDE Stéphane	Docteur	Invité
LINCOT Daniel	Professeur	Rapporteur
DURAND Yvonnick	Ingénieur	Invité
GAUTHIER Michel	Ingénieur	Invité
KAMINSKI-CACHOPO Anne	Professeur	Directeur
LEMITI Mustapha	Professeur	Président du jury
STREMSDOERFER Guy	Professeur	Examineur
VESCHETTI Yannick	Docteur	Directeur

Cette thèse a été préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) et à l'Institut National de l'Energie Solaire (INES)
Cofinancement ADEME-CEA

Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p>CHIMIE DE LYON http://sakura.cpe.fr/ED206</p> <p>M. Jean Marc LANCELIN</p> <p>Insa : R. GOURDON</p>	<p>M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lanceLin@hikari.cpe.fr</p>
E.E.A.	<p>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://www.insa-lyon.fr/eea</p> <p>M. Alain NICOLAS Insa : D. BARBIER ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54</p>	<p>M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN</p>
E2M2	<p>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</p> <p>M. Jean-Pierre FLANDROIS</p> <p>Insa : S. GRENIER</p>	<p>M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</p>
EDIIS	<p>INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE http://ediis.univ-lyon1.fr</p> <p>M. Alain MILLE</p> <p>Secrétariat : I. BUISSON</p>	<p>M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - EDIIS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.42 44 82 94 Fax 04 72 44 80 53 ediis@liris.cnrs.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr</p>
EDISS	<p>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</p> <p>M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE</p>	<p>M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.35 72 32 Fax : Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</p>
	<p>MATERIAUX DE LYON</p> <p>M. Jean Marc PELLETIER</p> <p>Secrétariat : C. BERNAVON 83.85</p>	<p>M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr</p>
Math IF	<p>MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE</p> <p>M. Pascal KOIRAN</p> <p>Insa : G. BAYADA</p>	<p>M. Pascal KOIRAN Ecole Normale Supérieure de Lyon 46 allée d'Italie 69364 LYON Cédex 07 Tél : 04.72.72 84 81 Fax : 04 72 72 89 69 Pascal.koiran@ens-lyon.fr Secrétariat : Fatine Latif - latif@math.univ-lyon1.fr</p>

<p>MEGA</p>	<p><u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u></p> <p>M. Jean Louis GUYADER</p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.80 –Fax : 87.12</p>	<p>M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.62.71.70 Fax : 04 72 18 87 12 mega@lva.insa-lyon.fr</p>
<p>SSED</p>	<p><u>SCIENCES DES SOCIETES, DE L'ENVIRONNEMENT ET DU DROIT</u></p> <p>Mme Claude-Isabelle BRELOT</p> <p>Insa : J.Y. TOUSSAINT</p>	<p>Mme Claude-Isabelle BRELOT Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Claude-isabelle.brelot@univ-lyon2.fr</p>

Résumé

Un des problèmes majeurs limitant le rendement des cellules photovoltaïques est la qualité des contacts. Actuellement, la sérigraphie est la technique la plus couramment utilisée pour la production de cellules solaires industrielles en raison de son faible coût, sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre. Cependant, cette technique présente un certain nombre de limitations: résistivité élevée, nécessité d'un dopage d'émetteur élevé pour assurer un bon contact, taux d'ombre important en raison de la largeur minimale des contacts comprise entre 100 et 120 μm , alignement indispensable dans le cas des émetteurs sélectifs... La mise en œuvre de techniques de métallisation innovantes capables de rivaliser avec la sérigraphie est donc un enjeu essentiel. L'idée est de s'orienter vers des techniques compatibles avec l'industrie et ne nécessitant ni photolithographie, ni hautes températures ou basses pressions. Les dépôts de métaux conducteurs par voie électrochimique semblent répondre à ces contraintes technologiques.

Cette thèse s'est focalisée sur le développement et l'optimisation de techniques de métallisation électrochimique permettant le dépôt de métaux conducteurs, l'argent et le cuivre, par voie électrolytique ou par la technique dite LIP (Light-Induced Plating). Deux approches ont été abordées pour l'élaboration des contacts en face avant: l'épaississement de contacts sérigraphiés d'une part, et la réalisation de contacts entièrement par voie électrochimique sans recours à la sérigraphie. Pour cette dernière solution, le dépôt d'une couche d'accroche avant l'étape d'épaississement est nécessaire afin d'assurer une résistivité de contact faible, une bonne adhérence et une bonne sélectivité au travers de la couche anti-reflet. Ces objectifs ont été atteints grâce à la mise en œuvre et l'optimisation de dépôts electroless de nickel-phosphore (NiP), y compris sur émetteur peu dopé. Les investigations menées ont également permis une meilleure compréhension des mécanismes de formation du contact NiP/Si.

La faisabilité des techniques de dépôt électrochimique a été démontrée pour diverses applications: cellules avec contacts électrochimiques NiP/Ag en face avant, cellules de type n, épaississement de contacts fins sérigraphiés... Des résultats très prometteurs d'amélioration de facteur de forme FF et de rendement η ont été obtenus et permettent d'envisager une ouverture potentielle vers de nouvelles structures de cellules photovoltaïques à haut rendement: cellules à émetteur peu dopé, cellules à émetteur sélectif avec ouverture laser de la couche anti-reflet, cellules à contacts arrières....

SOMMAIRE

I	Les cellules photovoltaïques en silicium cristallin.....	11
1	Le rayonnement solaire	11
2	Rappels sur les cellules photovoltaïques en silicium cristallin.....	12
2.1	Structure et principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin.....	12
2.2	Caractéristiques I-V et performances d'une cellule photovoltaïque ...	13
3	Facteurs de limitation du rendement.....	16
3.1	Les pertes physiques	16
3.2	Pertes technologiques	16
3.2.1	Les pertes optiques	17
3.2.2	Les pertes par recombinaison	17
3.2.3	Les pertes résistives.....	18
4	Protocole standard de fabrication d'une cellule solaire industrielle en silicium.....	19
5	Pertes dues à la métallisation.....	20
5.1	Les pertes électriques.....	21
5.2	Les pertes optiques	21
5.3	L'optimisation de la géométrie de la grille en face avant.....	22
5.3.1	Calcul des pertes totales dues aux résistances série et au taux d'ombre.....	22
5.3.2	Effet de la hauteur de métal déposée	26
5.3.3	Effet de la largeur initiale de la couche d'accroche w_c	26
5.3.4	Effet de la résistance de couche de l'émetteur R_{sh}	28
5.3.5	Effet de la résistivité de contact ρ_c	29
6	Contact métal/semiconducteur	30

6.1	Description de la barrière de contact	30
6.2	Résistivité de contact.....	32
6.3	Méthode TLM de mesure de la résistance de contact.....	35
7	Techniques de métallisation utilisées dans le domaine PV : état de l'art.....	37
7.1	La technique de métallisation industrielle : la sérigraphie	37
7.1.1	Principe, avantages et inconvénients	37
7.1.2	Intérêt de développer de nouvelles techniques de métallisation	39
7.1.3	Les progrès en matière de techniques d'impression.....	40
7.2	Les méthodes de dépôt électrochimique pour la réalisation des contacts métalliques	42
7.2.1	Vers un nouveau concept de contact : l'empilement de deux couches métalliques	42
7.2.2	Présentation des méthodes électrochimiques	43
7.2.3	L'épaississement électrochimique de contacts sérigraphiés	46
7.2.4	Les cellules à contacts électrochimiques utilisant une couche d'accroche NiP electroless : état de l'art	47
8	Conclusion.....	50
II	Les dépôts electroless	51
1	Les dépôts autocatalytiques.....	51
1.1	Principe et aspect électrochimique	51
1.2	Composition du bain autocatalytique	53
1.3	L'initiation des dépôts	54
1.3.1	Les techniques d'activation de surface	54
1.3.2	Notions d'électrochimie des semiconducteurs.....	54
2	Les dépôts electroless NiP	57
2.1	Composition des bains de nickel electroless	57
2.2	Mécanisme réactionnel du dépôt NiP.....	58

2.3	Montage expérimental et préparation des échantillons	59
3	Les dépôts NiP en milieu acide	60
3.1	Description du bain utilisé	60
3.2	Etude des mécanismes d'initiation du dépôt sur silicium	60
3.3	Caractéristiques des dépôts.....	63
4	Les dépôts NiP en milieu basique	64
4.1	Paramètres du bain	64
4.2	Mécanismes d'initiation du dépôt electroless de NiP sur silicium en milieu basique.....	65
4.2.1	Observations expérimentales.....	65
4.2.2	Comportement pseudo-catalytique du silicium en milieu basique sans éclairage	66
4.2.3	Comportement du silicium en milieu basique avec éclairage : la photo-activation.....	68
4.3	Caractéristiques des dépôts.....	68
4.3.1	Substrats de type p texturés avec émetteur POCl_3 n+.....	69
4.3.2	Substrats de type n texturés avec émetteur Bore p+ $45\Omega/\square$ et surface Al-BSF.....	73
4.4	Analyse physico-chimique des réactions entre NiP et Si.....	74
4.4.1	La formation des siliciures de nickel.....	74
4.4.2	Préparation des échantillons.....	75
4.4.3	Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	75
4.4.4	Analyses par MEB	77
4.4.5	X-Ray Photoelectron Spectrometry (XPS)	77
4.4.6	Diffraction par rayons X en incidence rasante.....	78
4.4.7	Mesures de résistivité de contact	80
4.4.8	Discussion.....	80
5	Le dépôt JetMetal.....	81
5.1	Principe de la technique.....	82
5.1.1	Aspect des dépôts	83
5.1.2	Mesures de résistivités de contact par TLM.....	84
5.1.3	Application à la métallisation de la face arrière de cellules photovoltaïques.....	84
6	Conclusion.....	85

III Les dépôts électrochimiques.....	87
1 Les dépôts électrolytiques	87
1.1 Principe du montage à deux électrodes	87
1.2 Cinétique électrochimique des dépôts	89
1.3 Détermination de l'aire de métallisation	91
1.4 Caractéristiques des bains électrolytiques	92
1.5 Conclusion	93
2 Dépôts « Light Induced plating » (LIP)	94
2.1 Historique.....	94
2.2 Principe.....	95
2.3 Investigations pour la compréhension du mécanisme LIP.....	96
2.3.1 Résistance électrique des bains.....	96
2.3.2 Travail préliminaire	99
2.3.3 Etude du montage avec face arrière protégée	100
2.3.4 Etude du montage avec face arrière non protégée.....	104
2.3.5 Comparaison entre les bains de Cu et d'Ag	106
2.4 Faisabilité des dépôts LIP suivant les applications	107
2.4.1 Cellules photovoltaïques de type p.....	107
2.4.2 Cellules photovoltaïques de type n.....	108
2.4.3 Influence du métal de la couche d'accroche	109
3 Conclusion.....	109

IV Applications des techniques de métallisation électrochimique aux cellules photovoltaïques 111

1 Epaisissements électrolytiques de contacts sérigraphiés.....	111
1.1 Travail préliminaire	111

1.1.1	Aspect des dépôts sur différentes pâtes de sérigraphie	111
1.1.2	Adhérence des contacts sérigraphiés épaissis.....	116
1.1.3	Influence sur la couche anti-reflet	117
1.2	Cellules standards en silicium multicristallin de type p	117
1.2.1	Protocole expérimental	117
1.2.2	Influence des dépôts sur la résistance de ligne.....	118
1.2.3	Influence des dépôts sur les performances des cellules.....	121
1.2.4	Conclusion et perspectives	124
1.3	Epaississement de pâtes Ag/Alu pour cellules de type n	124
1.3.1	Protocole expérimental	125
1.3.2	Résultats.....	125
2	Epaississements LIP de contacts sérigraphiés.....	127
2.1	Cellules en silicium multicristallin de type p	127
2.1.1	Protocole expérimental	127
2.1.2	Influence des dépôts LIP sur la résistance de ligne	128
2.2	Résultats préliminaires, conclusions et perspectives	130
3	Cellules à métallisations électrochimiques sans sérigraphie	132
3.1	Protocole expérimental	132
3.2	Influence de l'activation du dépôt de NiP et de la température de recuit 135	
3.3	Optimisation des paramètres de dépôt pour minimiser la résistance série 139	
3.4	Conclusions et perspectives.....	145
V	Conclusion générale	147
VI	Bibliographie.....	151

Introduction générale

Le développement des énergies renouvelables représente un des défis majeurs de nos sociétés pour les générations futures. En effet, la consommation mondiale d'électricité n'a cessé d'augmenter ces dernières décennies. La production mondiale d'énergie actuelle est constituée à 80% d'énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz) et fissiles (nucléaire). Dans le cas des énergies d'origine fossile se pose tout d'abord le problème de l'approvisionnement prévu dans les quelques dizaines d'années à venir en cas de maintien, voire d'intensification, du rythme de la consommation. S'ajoute à cela la question du rejet massif de CO₂ lié à la combustion de ces matières premières, qui devient de plus en plus inquiétante puisque ce gaz à effet de serre contribue au réchauffement climatique. La figure 0.1 montre clairement la corrélation évidente entre la brutale augmentation de la concentration de CO₂ mesurée dans l'atmosphère depuis le début du XIX^{ème} siècle et l'activité humaine, marquée par le développement de l'industrie et du transport notamment, pendant cette même période. L'énergie nucléaire, dont l'approvisionnement à long terme n'est pas non plus assuré, reste très critiquable en raison notamment de la difficulté de stockage des déchets ultimes. La nécessité et l'urgence de combiner la réduction de la consommation et le développement des énergies renouvelables et non polluantes, c'est-à-dire peu émettrices de CO₂, s'impose donc comme un enjeu crucial. Les solutions de conversion d'énergie ne manquent pas : photovoltaïque, hydroélectricité, éolien, biomasse, géothermie...

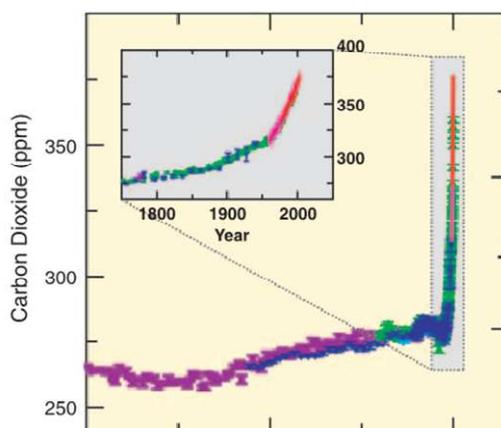


Figure 0.1 – Concentration atmosphérique de CO₂ mesurée sur 10 000 ans avant 2005 [1]

L'énergie photovoltaïque, à savoir la conversion directe de l'éclairement solaire en électricité, possède un potentiel énorme. En effet, l'énergie du rayonnement solaire sur terre est colossale (de l'ordre de 1000 W.m⁻²). De plus, les systèmes photovoltaïques sont très avantageux de par leur fiabilité, leur facilité d'entretien, et par-dessus tout leur caractère propre, avec une faible émission de CO₂ émis comprise entre 25 et 35g/Wh (contre 980g/Wh pour le charbon ou 430 g/Wh dans le cas du gaz [2]). Rappelons de surcroît que contrairement aux idées parfois faussement véhiculées, il suffit d'une période comprise entre 2 et 5 ans pour qu'une installation produise l'énergie nécessaire à sa fabrication, suivant l'installation et la situation géographique [3]. Autant d'arguments pertinents en faveur de l'utilité de développer l'énergie photovoltaïque.

Comme en témoigne le diagramme de la figure 0.2, la production mondiale d'électricité d'origine photovoltaïque a connu un essor fulgurant depuis les années 1990 (environ 40% par an), notamment grâce aux politiques publiques de rachat du kWh. Malgré cela, le prix des modules reste un verrou de taille au déploiement massif des installations photovoltaïques : entre 25 et 40 centimes d'euros par kWh (soit entre 5 et 10 fois plus onéreux que l'énergie nucléaire, à titre d'exemple).

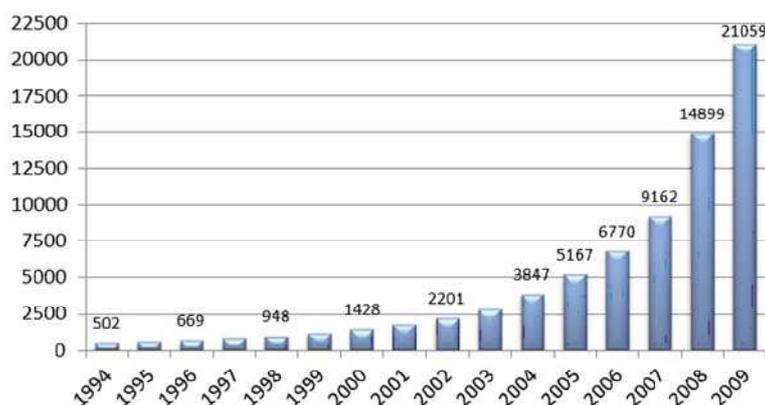


Figure 0.2 – Evolution de la production mondiale d'électricité photovoltaïque entre 1994 et 2009 (en MW_c) (source : EPIA)

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

Une des étapes clé dans la fabrication des cellules photovoltaïques en silicium est la fabrication des contacts métalliques. Actuellement, la sérigraphie est la technique de métallisation la plus largement implantée puisqu'elle couvre près de 85% du marché, en raison de son faible coût, sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre. Cette technique présente toutefois un certain nombre de limitations: résistivité élevée, nécessité d'un dopage d'émetteur élevé pour assurer une faible résistance de contact, taux d'ombre important en raison de la largeur minimale des contacts comprise entre 100 et 120 μm, alignement indispensable dans le cas des émetteurs sélectifs... Avec le développement de nouvelles structures de cellules à haut rendement et toujours dans un souci de limitation des coûts, la mise en œuvre de techniques de métallisation innovantes capables de rivaliser avec la sérigraphie est donc un enjeu essentiel. Pour cela, deux voies peuvent être explorées : l'amélioration des techniques existantes ou le remplacement par des techniques alternatives. L'idée est de s'orienter vers des méthodes de métallisation compatibles avec l'industrie et ne nécessitant ni photolithographie, ni hautes températures ou basses pressions. Récemment, les techniques de dépôt électrochimique, qui semblent répondre à ces contraintes, connaissent un succès croissant.

Cette thèse s'est focalisée sur le développement et l'optimisation de techniques de métallisation électrochimique permettant le dépôt de métaux conducteurs, l'argent (Ag) et le cuivre (Cu), par voie électrolytique ou par la technique dite LIP (Light-Induced Plating). Deux approches ont été abordées pour l'élaboration des contacts en face avant : l'épaississement de contacts sérigraphiés d'une part, et la réalisation de contacts entièrement par voie électrochimique sans recours à la sérigraphie d'autre part. Pour cette dernière solution, le contact est constitué de l'empilement d'une couche d'accroche et d'une couche conductrice, comme représenté schématiquement sur la figure 0.3. Une technique particulièrement intéressante permettant la formation de la couche d'accroche est le dépôt chimique electroless de Nickel-phosphore (NiP) puisqu'il présente un certain nombre d'atouts : basse température, pression atmosphérique, autoalignement du dépôt puisqu'une couche diélectrique, par exemple la couche anti-reflet, peut servir de masque de métallisation.

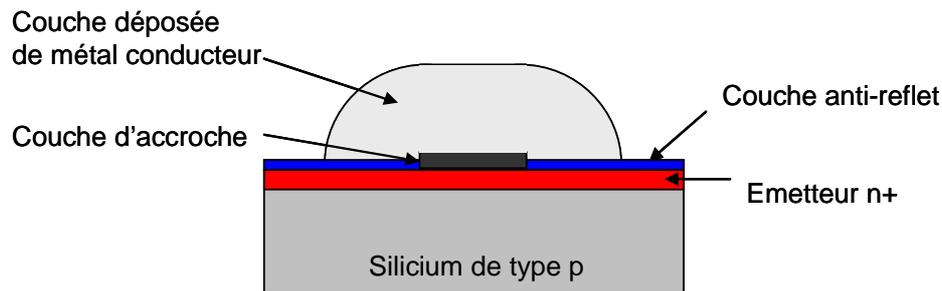


Figure 0.3 – Schéma d'un contact constitué de l'empilement d'une fine couche d'accroche et d'une couche conductrice

Le travail de cette thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le **chapitre I**, le principe de fonctionnement, la structure de base ainsi que les facteurs de limitations du rendement des cellules photovoltaïques en silicium sont rappelés. Une attention particulière sera portée sur les pertes dues à la métallisation en face avant. Pour cela, nous proposons un calcul théorique des pertes optiques et résistives dans le cas de cellules avec contacts réalisés par voie électrochimique et d'établir une comparaison avec le cas des cellules à contacts sérigraphiés standards. Les influences de la géométrie de grille, de la résistance de couche de l'émetteur et de la résistivité de contact sur le rendement sont analysées. La physique de l'interface semi-conducteur/métal est également abordée. Enfin, nous proposons un état de l'art des technologies de métallisation utilisées pour les applications photovoltaïques, en mettant l'accent sur les techniques de dépôt électrochimique.

Le **chapitre II** est consacré aux techniques de dépôt electroless étudiées dans le cadre de cette thèse. Après un rappel sur le principe général de ce type de dépôt, nous nous focaliserons sur la description de deux techniques de métallisation dites electroless : le dépôt autocatalytique de nickel-phosphore (NiP) et une nouvelle technique par pulvérisation, appelée procédé de dépôt chimique dynamique et baptisé procédé « Jet Metal ». Une analyse détaillée a été menée pour chacune d'elles afin d'optimiser les dépôts et d'évaluer leur utilisation potentielle pour la réalisation des contacts de cellules photovoltaïques.

Les méthodes de dépôt électrochimique de couches conductrices d'Ag et de Cu mises en place et optimisées au laboratoire INL sont décrites dans le **chapitre III** : les dépôts électrolytiques et les dépôts LIP. Un travail d'investigation été mené pour pro-

gresser dans la compréhension de la technique LIP et proposer des modèles électriques équivalents à ce montage.

L'objectif du **chapitre IV** est de montrer la faisabilité des techniques électrochimiques mises au point pour la fabrication des contacts en face avant de cellules photovoltaïques. Dans une première partie, nous présenterons des résultats d'amélioration des performances de cellules avec contacts sérigraphiés grâce aux dépôts d'Ag ou de Cu : épaissement de contacts sérigraphiés en Ag de cellules industrielles en silicium multicristallin de type p par dépôt électrolytique, épaissement de contacts sérigraphiés Ag/Al de cellules de type n avec émetteur bore par dépôt électrolytique et épaissement de contacts sérigraphiés en Ag de cellules industrielles en silicium multicristallin de type p par dépôt LIP. La seconde partie du chapitre sera consacrée à la réalisation et l'optimisation de contacts NiP/Ag entièrement par voie électrochimique sans sérigraphie sur cellules en silicium de type p.

Cette thèse s'est déroulée entre l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), où ont été mises en place les techniques de dépôts électrochimiques, et L'Institut national de l'Energie Solaire (INES) au Bourget du Lac et a été cofinancée par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) et le CEA.

I Les cellules photovoltaïques en silicium cristallin

Nous proposons dans ce chapitre de rappeler le principe de fonctionnement ainsi que les facteurs de limitations du rendement des cellules photovoltaïques en silicium. Une analyse détaillée des pertes dues à la métallisation en face avant est réalisée grâce au calcul théorique des pertes optiques et résistives dans le cas des cellules avec contacts réalisés par voie électrochimique et dans le cas des cellules à contacts sérigraphiés standards, à titre de comparaison. La physique de l'interface semiconducteur/métal est également abordée. Enfin, un état de l'art des technologies de métallisation utilisées pour les applications photovoltaïques, en particulier les techniques de dépôt électrochimique, est établi.

1 Le rayonnement solaire

Le soleil se comporte comme un corps noir à 5800 K et son spectre de rayonnement, qui représente l'intensité de radiation en fonction de la longueur d'onde, possède un maximum pour une longueur d'onde d'environ 0,5 μ m [4]. Il est possible de calculer la puissance totale fournie par le rayonnement en intégrant l'intensité de radiation sur la totalité du spectre. Hors atmosphère terrestre, l'éclairement moyen dans l'année est environ de 1,36 kW.m⁻². A la surface de la terre, la puissance incidente est plus faible à cause de divers phénomènes : absorption par les molécules des différentes couches de l'atmosphère, poussières, aérosols, conditions climatiques, latitude d'observation... Afin de comparer les performances des différentes cellules photovoltaïques, on a défini des références appelées « Air Mass » (AM), correspondant à la distance parcourue par la lumière, normalisée par celle parcourue quand le soleil est au zénith. En d'autres termes, il s'agit d'une indication de la quantité de puissance lumineuse absorbée par l'atmosphère en fonction de θ , angle d'inclinaison du soleil par rapport au zénith. Son expression est donnée par l'équation I-1.

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad I-1$$

AM1 correspond au rayonnement du soleil quand celui-ci est au zénith et AM0 à un rayonnement solaire hors atmosphère. Le spectre standard généralement utilisé pour la caractérisation des cellules photovoltaïques est le spectre AM1,5G (G pour global, c'est-à-dire prenant en compte les radiations directes et diffuses [4]). Celui-ci est normalisé à 1 kW.m⁻² et constitue une bonne approximation des conditions de répartition spectrale de nos latitudes à la surface de la terre. Les spectres AM0 et AM1,5G sont représentés sur la Figure I.1. On remarque que le rayonnement s'étend sur une large gamme couvrant l'ensemble du visible ainsi qu'une partie du proche ultra-violet (UV) et infrarouge (IR).

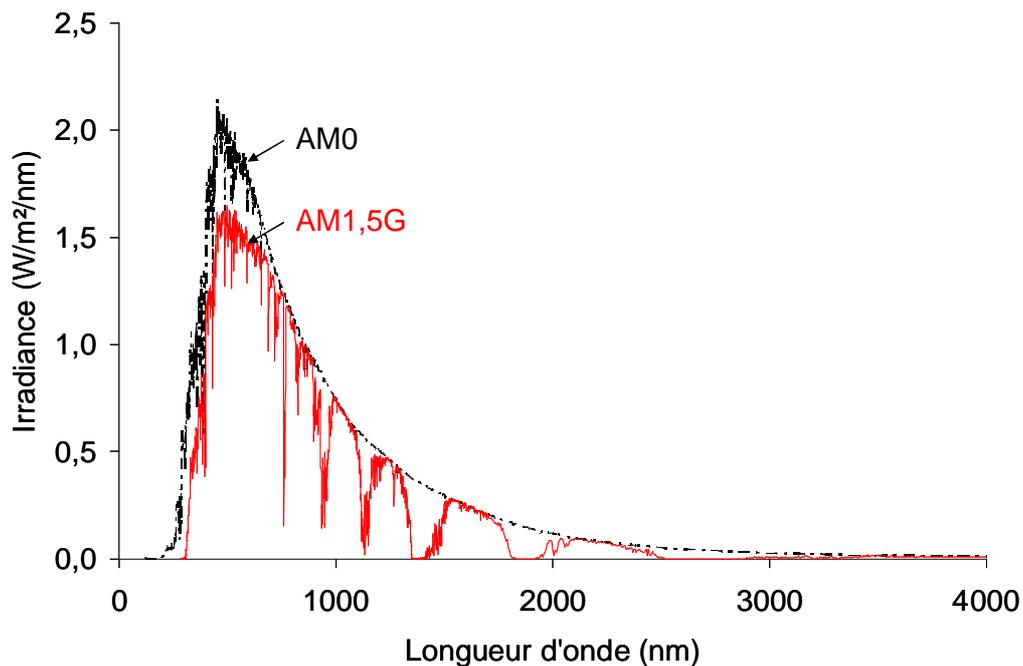


Figure I.1 - Représentation des spectres solaires AM0 et AM1,5G [4]

2 Rappels sur les cellules photovoltaïques en silicium cristallin

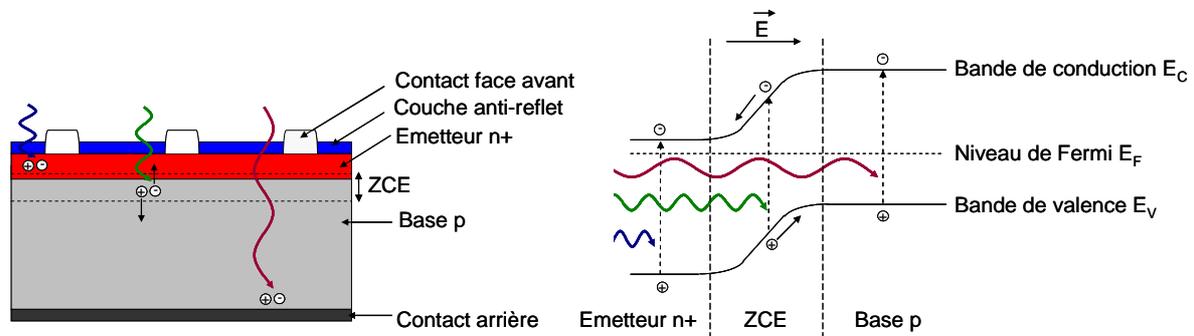
2.1 Structure et principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin

Le principe d'une cellule photovoltaïque repose sur la conversion d'une énergie lumineuse en énergie électrique utilisable et est basée sur trois mécanismes :

- l'absorption des photons par le matériau constituant la cellule
- la conversion en énergie électrique, c'est-à-dire la création de paires électron/trou dans le matériau
- la collecte des porteurs générés dans un circuit électrique extérieur

La dissociation des paires électron/trou photo-générées nécessite la présence d'un champ électrique permanent. Dans le cas d'une cellule solaire à base de silicium, la structure utilisée est une jonction p-n, comme l'illustre la Figure I.2 dans le cas d'une cellule photovoltaïque en silicium de type p. Cette dernière est constituée d'un substrat de base en silicium de type p possédant une zone fortement dopée n+ en face avant, appelée l'émetteur, d'une couche anti-reflet en face avant limitant la réflexion des photons sur la surface et de contacts métalliques en face avant et arrière afin de collecter le courant généré. L'épaisseur typique du substrat de base peut varier entre 50µm et 300µm et celle de l'émetteur, en général très fin, est comprise entre 0,2µm et 2 µm. De nombreux ouvrages traitent en détail de la physique des semiconducteurs et des cellu-

les photovoltaïques [5][6][7]. Rappelons brièvement que lors de l'établissement d'une jonction p-n à l'obscurité, les porteurs majoritaires, électrons côté n et trous côté p, diffusent respectivement vers les zones p et n. Il en résulte l'apparition d'une zone exempte de charges mobiles, la Zone de Charge d'Espace (ZCE), où seuls demeurent les atomes d'impuretés fixes, ions accepteurs côté p, ions donneurs côté n, ainsi que les atomes de silicium neutres. Les charges constituées par les ions fixes sont à l'origine d'un champ électrique E dans la zone de transition.



a) Structure d'une cellule photovoltaïque en silicium de type p

b) Diagramme des bandes d'énergie

Figure 1.2 – Schéma de la structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque en silicium de type p

Sous éclairage, les photons incidents créent des paires électron/trou dans les zones n, p et dans la ZCE. Dans les zones n et p d'une part, les porteurs minoritaires atteignant la ZCE sont happés par le champ électrique, vers la zone p pour les trous et vers la zone n pour les électrons, produisant l'apparition d'un photo-courant de diffusion. Les paires électron/trou générées au niveau de la ZCE sont dissociées par le champ, entraînant également l'envoi des électrons vers la zone n et les trous vers la zone p.

2.2 Caractéristiques I-V et performances d'une cellule photovoltaïque

La caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque idéale est régie par l'équation 1-2. Sous obscurité, la caractéristique I-V de la cellule est celle d'une diode. Sous éclairage, le courant photo-généré I_{ph} s'ajoute à ce courant d'obscurité I_{obsc} de la cellule.

$$I(V) = I_{ph} - I_{obsc}(V) = I_{ph} - I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad 1-2$$

Avec

I_{ph} : courant photo-généré en A

I_{obsc} : courant de la diode à l'obscurité en A

V : tension aux bornes de la diode en V

I_s : courant de saturation de la diode en A

$q = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C ; charge élémentaire d'un électron

$k = 8,62 \cdot 10^{-5}$ eV.K⁻¹; constante de Boltzmann

T : température en Kelvin

La courbe I-V décrite par l'équation I-2 est celle d'une cellule idéale et correspond à un modèle simple à une diode. Ce dernier diffère du cas réel puisqu'il ne prend en compte ni l'influence des résistances série et parallèle, ni celle des recombinaisons dans la zone de charge d'espace. En faisant l'hypothèse de la présence d'un seul centre de recombinaison au milieu de la bande interdite du silicium et d'une vitesse de recombinaison constante dans la ZCE, il est possible d'écrire l'équation I-3. Cette dernière découle d'un modèle à deux diodes et correspond davantage à l'expression du courant d'une cellule réelle. Le schéma électrique équivalent à la cellule dans ce cas est représenté sur la Figure I.3.

$$I(V) = I_{ph} - I_{s1} \left(\exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{n_1 kT}\right) - 1 \right) - I_{s2} \left(\exp\left(\frac{q(V + IR_s)}{n_2 kT}\right) - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad I-3$$

Avec

I_{s1} et I_{s2} : courant de saturation de la diode D_1 et D_2 en A

n_1 et n_2 : facteur d'idéalité des diodes D_1 et D_2

R_s : résistance série en Ω

R_p : résistance parallèle en Ω

Sur la Figure I.3, le générateur de courant correspond au courant photo-généré I_{ph} . L'ensemble des pertes résistives de la cellule, point qui sera détaillé au paragraphe 5 de ce chapitre, est matérialisé par la résistance série R_s et la résistance parallèle R_p . La diode D_1 correspond au courant produit par l'émetteur n+ et la base p de la cellule. La seconde diode D_2 , connectée également en parallèle, modélise le courant de génération/recombinaison dans la zone de charge d'espace.

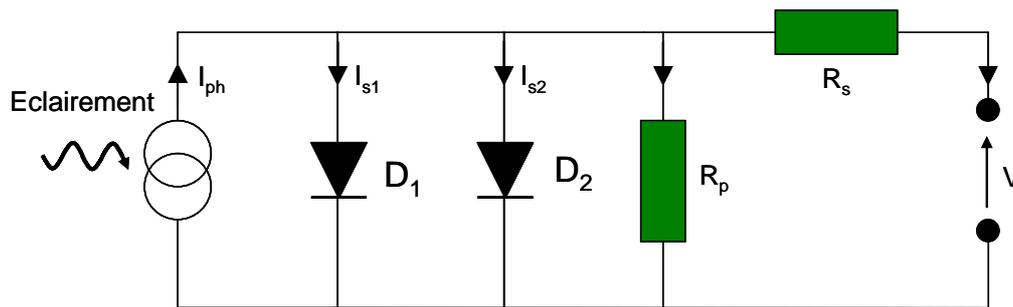


Figure I.3 - Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque basé sur un modèle à deux diodes [4]

Les principales grandeurs permettant de quantifier les performances d'une cellule photovoltaïque peuvent être extraites à partir de la caractéristique I-V, représentée schématiquement sur la Figure I.4. Il est possible de déduire de cette caractéristique les grandeurs suivantes que nous allons décrire séparément : I_{cc} , V_{oc} , I_m , V_m , FF et η .

Le courant de court-circuit I_{cc} correspond à la valeur du courant lorsque la cellule est en condition de court-circuit, c'est-à-dire lorsque la tension aux bornes de la cellule est nulle. Il s'agit du courant maximal que peut délivrer la cellule et sa valeur est égale au courant photo-généré I_{ph} , à condition que la résistance série ne soit pas trop élevée ($R_s < 10\Omega.cm^2$ [5]). Généralement, on calcule aussi la densité de courant J_{cc} , qui correspond au rapport du courant de court-circuit I_{cc} par la surface de la cellule.

La tension de circuit ouvert V_{oc} est la tension aux bornes de la cellule pour un courant nul. D'après l'équation 1-2, dans le cas d'une cellule solaire idéale, on peut écrire l'équation 1-4 pour exprimer V_{oc} .

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad 1-4$$

Le courant I_m et la tension V_m sont obtenus au point de puissance maximale de fonctionnement de la cellule.

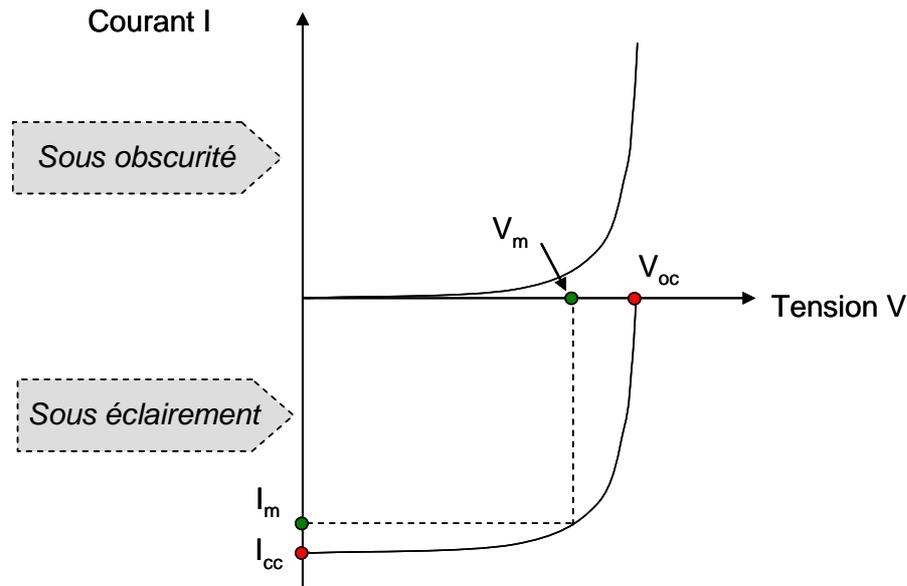


Figure 1.4 - Caractéristiques I-V sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque

Le facteur de forme FF caractérise l'idéalité de la cellule par rapport à un cas idéal. Son expression est donnée par l'équation 1-5.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad 1-5$$

Les facteurs limitant la valeur de FF sont en général les pertes résistives série et parallèle, dont l'origine sera développée au paragraphe 5 de ce chapitre. Un facteur d'idéalité élevé ($n > 1$) de la cellule, traduisant une qualité médiocre de la jonction pn et la présence de recombinaisons, peut également avoir pour effet la dégradation du FF puisqu'il limite le V_{oc} .

Enfin, à partir des paramètres I_{cc} , V_{oc} et FF, il est possible de calculer le rendement de conversion η grâce à l'équation 1-6.

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{FF V_{oc} I_{cc}}{P_i S} \quad 1-6$$

Avec

P_i : puissance incidente reçue par unité de surface en $W.m^{-2}$

S : surface de la cellule en m^2

Pour faciliter la comparaison des performances des cellules entre elles, des conditions standards d'éclairement ont été définies pour la caractérisation des cellules, à savoir une illumination suivant le spectre AM1,5G, c'est à dire à une puissance de $1kW.m^{-2}$, à une température de $25^{\circ}C$. C'est ce qu'on appelle un éclairement « sous 1 soleil » [4].

3 Facteurs de limitation du rendement

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre, la conversion de la puissance lumineuse éclairant une cellule photovoltaïque en énergie électrique n'est pas totale. Un certain nombre de facteurs, physiques et technologiques, sont susceptibles de limiter le rendement des cellules.

3.1 Les pertes physiques

Les pertes physiques limitent le rendement de conversion théorique à environ 29 % (mesuré sous éclairement AM1,5G) [8]. Dans le cas des cellules photovoltaïques en silicium, les quatre principales causes de pertes physiques sont les suivantes :

- **L'absorption incomplète** : les photons dont l'énergie est inférieure à celle du gap du silicium ($E_{ph} < E_g \sim 1,12 \text{ eV}$) ne sont pas absorbés et ne permettent pas la génération de paires électron/trou.
- **L'excès d'énergie** : l'excès d'énergie des photons dont l'énergie est supérieure à celle du gap ($E_{ph} > E_g \sim 1,12 \text{ eV}$) est dissipé sous forme de chaleur.
- **Le facteur de tension** : la tension maximale de circuit ouvert V_{oc} ne peut excéder la valeur (E_g/q), à savoir environ 1,12 V. Les recombinaisons Auger limitent également la valeur de V_{oc} à des valeurs comprises entre 680mV et 720mV pour des cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement [9].
- **Le facteur de forme FF** : la puissance maximale pouvant être générée par une cellule n'est pas égale au produit du courant de court-circuit I_{cc} par la tension de circuit ouvert V_{oc} , auquel cas le FF vaudrait 1. En effet, le courant varie exponentiellement avec la tension en raison des courants de recombinaison limitant FF à 89 %.

3.2 Pertes technologiques

D'autres pertes, liées à la technologie de la cellule photovoltaïque, sont également responsables de la limitation du rendement : les pertes optiques, les pertes par recombinaison et les pertes résistives. Nous proposons de décrire brièvement l'origine de chacune d'elles.

3.2.1 Les pertes optiques

Les pertes optiques empêchent l'absorption d'une partie de l'éclairement incident. Leur principal effet sur les performances de la cellule photovoltaïque est la réduction du courant de court-circuit I_{cc} . Les origines possibles de ce phénomène technologique sont les suivantes :

- **la réflexion au niveau de la surface silicium**, dont la réflectivité vaut environ 36 % dans le cas d'une surface polie [10]. Cette valeur peut être réduite à 10 % environ par le dépôt d'une couche anti-reflet appropriée en face avant. Il est également possible de réaliser une texturation de surface du silicium, qui aura pour effet d'augmenter la probabilité d'absorption grâce aux multiples réflexions [11]. L'association de ces deux traitements permet de réduire le coefficient de réflexion à environ 5%.
- **la réflexion de l'éclairement sur la grille métallique en face avant**, point sur lequel nous reviendrons dans le paragraphe 5.2 de ce chapitre.
- **l'absorption des photons par le métal de la face arrière** aux grandes longueurs d'onde. Plus l'indice de réflexion du métal est important, meilleure est l'absorption des photons de faible énergie grâce à de multiples réflexions entre la face arrière et la face avant.

3.2.2 Les pertes par recombinaison

Les porteurs minoritaires générés doivent diffuser jusqu'à la ZCE de la jonction pn pour pouvoir être collectés. C'est pourquoi la minimisation des phénomènes de recombinaison apparaît comme un enjeu technologique essentiel pour l'amélioration de la durée de vie des porteurs et donc du rendement de conversion.

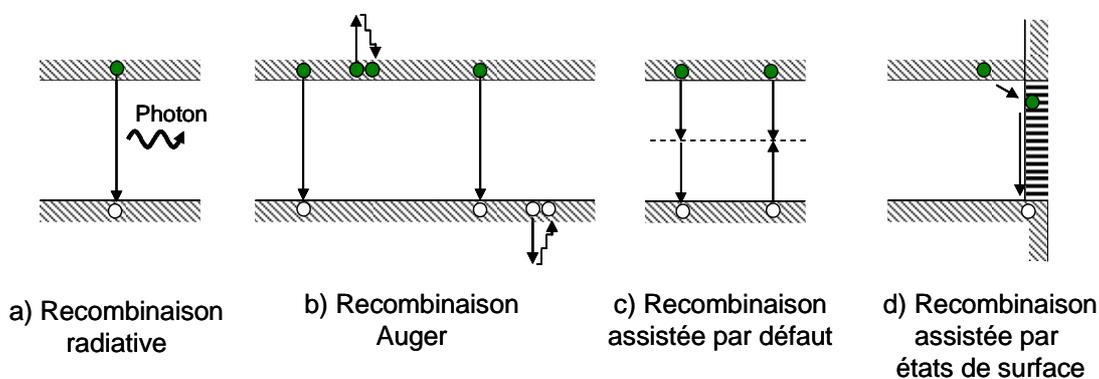


Figure 1.5 – Représentation schématique des différents mécanismes de recombinaisons pouvant se produire dans une cellule photovoltaïque en silicium [4]

Les principaux mécanismes responsables de la recombinaison en surface et en volume, représentés sur la Figure 1.5, sont les suivants :

- **la recombinaison radiative**, qui correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence avec émission d'un photon. Cependant, ce mécanisme est peu probable dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, comme c'est le cas du silicium, et peut être par conséquent négligé par rapport aux autres types de recombinaisons pour une cellule photovoltaïque en silicium.

- **la recombinaison Auger**, lors de laquelle l'énergie excédentaire produite par la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence est transférée à un autre électron ou trou, comme le montre le schéma b) de la Figure I.5. La particule ainsi activée émet ensuite cette énergie sous forme de phonons dans la matrice de silicium. Ce type de recombinaison est d'autant plus probable que le dopage du silicium est élevé [12].
- **la recombinaison assistée par défauts dans le matériau**, encore appelée recombinaison Shockley Read Hall (SRH), est liée à la présence de niveaux « pièges » dans la bande interdite induits par des défauts cristallins, tels que des dislocations ou des impuretés dans la matrice de silicium. Les électrons passent d'abord de la bande de conduction au niveau d'énergie associé au défaut, pour finalement atteindre la bande de valence [13].
- **la recombinaison en surface (et aux joints de grains dans le cas du silicium multicristallin)**, due à la présence d'une grande densité de défauts, notamment des liaisons pendantes, et donc de niveaux pièges dans la bande interdite. Le mécanisme de recombinaison est de type SRH.

Les recombinaisons réduisent la tension de circuit ouvert V_{oc} et le facteur de forme FF par l'augmentation des courants de saturation I_{s1} et I_{s2} . Le courant de court-circuit I_{cc} peut lui aussi être affecté dans le cas où les porteurs minoritaires se recombinaient avant d'atteindre la ZCE.

Les recombinaisons radiatives et Auger sont dites intrinsèques puisqu'elles sont dépendantes du matériau utilisé pour la fabrication de la cellule. La réduction des recombinaisons SRH, dites extrinsèques, en volume et en surface est rendue possible par l'ajustement des paramètres du procédé de fabrication. En effet, plusieurs techniques de passivation sont envisageables pour limiter ce type de recombinaison. Les principaux exemples utilisés dans l'industrie photovoltaïque sont donnés ci-dessous [14] [15] :

- **passivation en volume** : neutralisation des pièges par diffusion d'hydrogène en volume, déplacement des impuretés vers des zones inactives du matériau appelé effet getter...
- **passivation en surface** : diminution des densités de défauts d'interface par dépôt d'une couche diélectrique passivante ($SiN_x:H$, $SiO_2...$), réduction des porteurs minoritaires à la surface par dopage (champ de surface arrière (BSF) ou émetteur flottant) ou grâce aux charges fixes contenues dans la couche diélectrique de passivation...

3.2.3 Les pertes résistives

Les pertes résistives, déjà introduites dans l'équation I-3 au paragraphe 2.2 de ce chapitre, affectent également le rendement en limitant le facteur de forme FF. Elles peuvent être dues à :

- la résistance parallèle R_p , causée en général par des fuites sur les bords de la cellule ou par la présence de courts-circuits au niveau de l'émetteur. Sa valeur doit donc être maximisée.

- la résistance série R_s , dont les différentes composantes sont détaillées au paragraphe 5.2.1 de ce chapitre. Sa valeur doit être la plus faible possible.

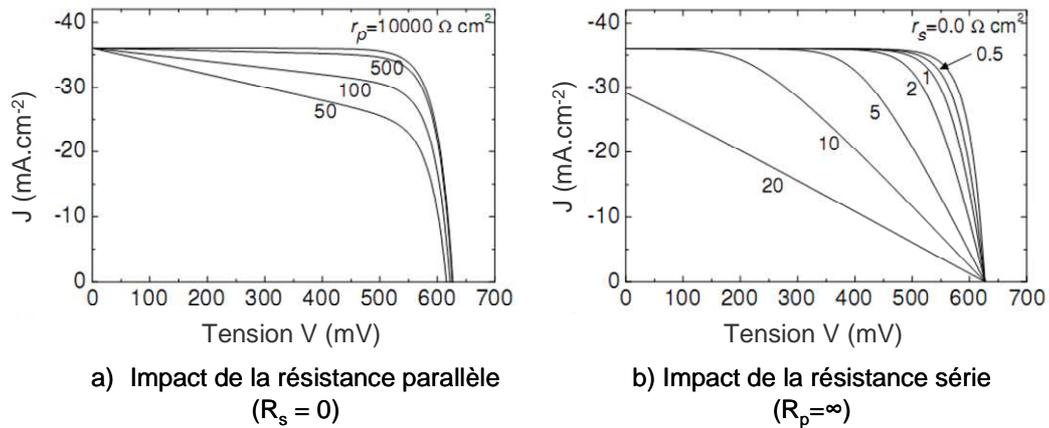


Figure 1.6 – Effets de la résistance série R_s et de la résistance parallèle R_p sur la caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque [10]

La Figure 1.6 montre l'impact des résistances série et parallèle sur la caractéristique I-V, par la modification en particulier du facteur de forme FF. L'effet de R_s est très visible aux fortes tensions. Des valeurs relativement élevées de R_s peuvent aller jusqu'à provoquer une chute du courant de court-circuit. La résistance parallèle influence l'allure de la courbe I-V aux faibles tensions, et peut conduire à une baisse de la tension de circuit ouvert V_{oc} .

4 Protocole standard de fabrication d'une cellule solaire industrielle en silicium

La structure des cellules photovoltaïques en silicium fabriquées industriellement est représentée schématiquement sur la Figure 1.7.

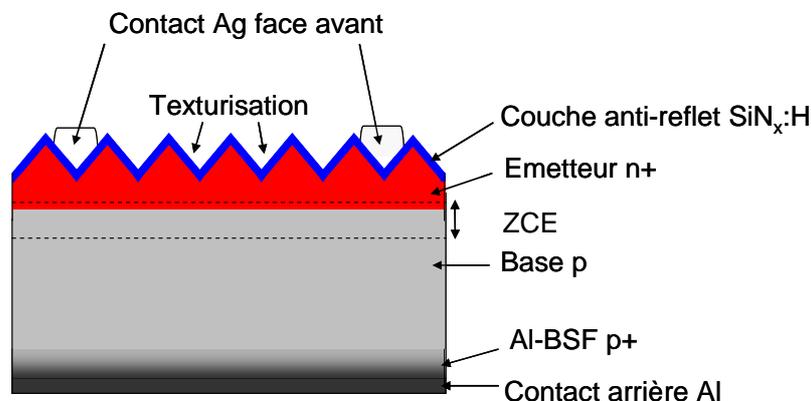


Figure 1.7 – Structure d'une cellule photovoltaïque industrielle en silicium

Le procédé de fabrication, décrit dans le Tableau I-1, est relativement simple et permet la production de cellules avec une cadence moyenne d'une cellule toutes les 3s.

Tableau I-1 – Description et rôle des étapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque industrielle

Etape	Techniques d'élaboration	Rôle
Texturisation	Gravure chimique dans un bain acide (Si multicristallin) ou basique (Si monocristallin)	Diminution de la réflectivité
Formation de la jonction p-n	Diffusion de phosphore POCl_3 (~ 30 min à 850 °C)	Création d'un émetteur n+ de résistance de couche $50 \Omega/\square < R_{sh} < 60 \Omega/\square$
Ouverture de la jonction	Gravure plasma latérale, gravure chimique ou découpe laser	Elimination des courts-circuits entre l'émetteur n+ et la base p
Dépôt de la couche anti-reflet	Dépôt PECVD de SiN_x ou $\text{SiN}_x:\text{H}$	Diminution de la réflectivité et amélioration de la passivation en surface et en volume
Métallisation	Face avant : sérigraphie d'une grille Ag	Assurer une bonne conduction du courant
	Face arrière : sérigraphie pleine plaque Al	
Recuit des contacts	Four à passage (30s à 800°C)	Face avant : gravure de la couche anti-reflet et formation du contact sur l'émetteur
		Face arrière : formation d'une couche p+ (BSF)

Les substrats de base utilisés sont en général en silicium multicristallin ou monocristallin dopé p, de surface variant entre 156cm² et 243cm² et d'épaisseur comprise entre 180µm et 300µm. Les cellules industrielles utilisées dans le cadre de cette thèse sont en silicium multicristallin de type p de résistivité ~ 0,6 Ω.cm. La texturation est réalisée en milieu acide et la couche anti-reflet est une couche de nitrure de silicium $\text{SiN}_x:\text{H}$ de 70 nm environ. L'émetteur n+ possède une résistance de couche approximative de 40Ω/□.

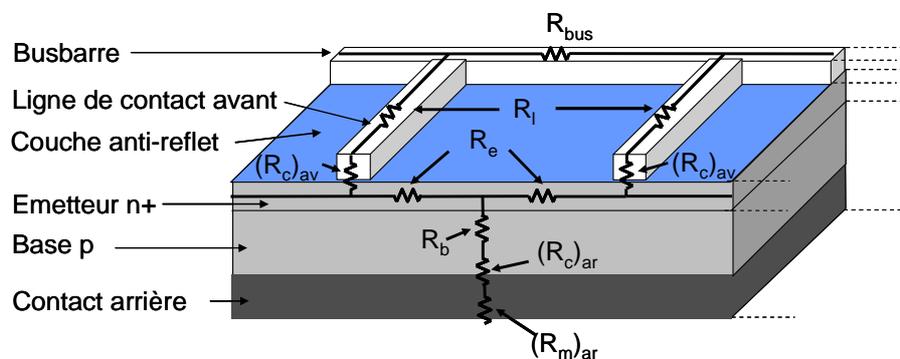
5 Pertes dues à la métallisation

Afin de comprendre les enjeux et les problématiques liées à l'amélioration des contacts des cellules photovoltaïques, une présentation détaillée des pertes optiques et électriques engendrées par la métallisation est nécessaire. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de la grille métallique en face avant, en comparant notamment le cas de cellules solaires de type industriel, décrites dans le para-

graphe précédent, à des cellules dont les contacts en face avant sont réalisés avec des techniques de métallisation électrochimique développées dans le cadre de cette thèse (cf paragraphe 7.2 de ce chapitre). Les paramètres géométriques des grilles métalliques en face avant peuvent être optimisés en trouvant un compromis pour minimiser à la fois les pertes résistives et les pertes optiques dues à la réflexion de l'éclairement incident par le métal de la grille.

5.1 Les pertes électriques

Comme nous l'avons déjà évoqué au paragraphe 3.2.3 de ce chapitre, les pertes électriques sont dues aux résistances parallèles, telles que les fuites sur les bords de la cellule ou les courts-circuits au niveau de l'émetteur, ainsi qu'aux résistances série. La Figure 1.8 représente les différentes contributions de résistances dans le cas d'une cellule standard en silicium avec une grille en forme de peigne en face avant et une métallisation pleine plaque en face arrière.



- R_{bus} : résistance du busbarre (bus de collecte)
- R_l : résistance d'une ligne en face avant
- $(R_c)_{av}$: résistance de contact avant
- R_e : résistance de l'émetteur n+
- R_b : résistance de la base
- $(R_c)_{ar}$: résistance de contact arrière
- $(R_m)_{ar}$: résistance du métal en face arrière

Figure 1.8 – Représentation schématique des différentes contributions de résistances d'une cellule photovoltaïque

5.2 Les pertes optiques

La grille métallique en face avant de la cellule photovoltaïque réfléchit une partie du rayonnement incident, ce qui limite le courant photo-généré. On définit le taux de recouvrement F , également appelé le taux d'ombre, comme le rapport entre la surface de recouvrement de la grille métallique et la surface totale de la cellule [5]. A titre d'exemple et comme nous le verrons plus loin, il est possible d'exprimer le taux de recouvrement F , dans le cas d'une grille en forme de peigne grâce à l'équation 1-7. Il s'agit de la somme du taux de recouvrement des busbarres et des lignes. A titre d'exemple, le taux d'ombre d'une cellule industrielle typique en silicium est compris entre 7 et 10 %.

$$F = F_{bus} + F_l = \frac{pw_{bus}}{L} + \frac{pw(\frac{L}{p} - w_{bus})}{dL} = \frac{1}{d} (w + \frac{pw_{bus}(d-w)}{L}) \quad I-7$$

Avec

F : taux de recouvrement d'une grille métallique en forme de peigne en face avant en %

F_{bus} : taux de recouvrement des busbarres de la grille en %

F_l : taux de recouvrement des lignes de la grille en %

d : espace entre deux lignes en cm

w : largeur d'une ligne en cm

w_{bus} : largeur d'un busbarre en cm

L : côté de la cellule en cm

p : nombre de busbarres de la grille

5.3 L'optimisation de la géométrie de la grille en face avant

5.3.1 Calcul des pertes totales dues aux résistances série et au taux d'ombre

L'optimisation de la géométrie de la grille en face avant d'une cellule photovoltaïque nécessite une analyse détaillée des pertes optiques et électriques engendrées par cette grille. Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'évolution des pertes totales dues aux résistances série et au taux d'ombre dans le cas d'une cellule avec une grille en face avant réalisée en deux étapes, c'est-à-dire constituée d'une couche d'accroche épaissie par un métal conducteur, comme de l'Ag ou du Cu par exemple, comme représenté sur la Figure I.9. Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, diverses méthodes de métallisation peuvent être utilisées pour la réalisation de ce type de structure de contact. Notre travail s'est focalisé autour de la mise en place de ce type de contact, que nous appellerons par la suite contact « électrochimique » pour simplifier. Pour notre calcul, le métal conducteur déposé est supposé croître dans toutes les directions de l'espace et il est possible d'exprimer la largeur finale w du contact grâce à l'équation I-8 [10].

$$w = w_c + 2h \quad I-8$$

Avec

w : largeur finale du contact en cm

w_c : largeur initiale du contact (couche d'accroche) en cm

h : hauteur du dépôt métallique en cm

En pratique, il est possible de réaliser cette couche épaisse par dépôt électrolytique ou dépôt Light Induced Plating (LIP), techniques électrochimiques qui seront décrites dans le chapitre III. Pour les calculs, nous avons choisi une valeur de $2,1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ pour la résistivité du métal déposé, valeur que nous avons estimée dans le cas de l'Ag (cf chapitre IV). La couche d'accroche est en générale très fine, d'épaisseur inférieure à 1 μm .

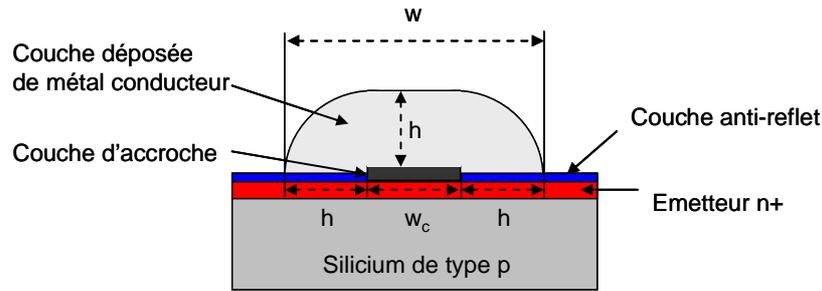


Figure 1.9 – Schéma de la géométrie simplifiée d'un contact électrochimique utilisée pour le calcul théorique des pertes résistives et optiques

Le schéma de grille envisagé pour la simulation est en forme de peigne avec deux busbarres. Pour le calcul, il est utile de découper cette grille en cellule unité, comme illustré sur la Figure 1.10, c'est-à-dire le plus petit élément de symétrie du motif de grille. La résistance totale est déduite ensuite en connectant en parallèle la contribution de chaque cellule unité. Cette valeur peut donc être calculée en divisant la résistance d'une cellule unité par leur nombre total.

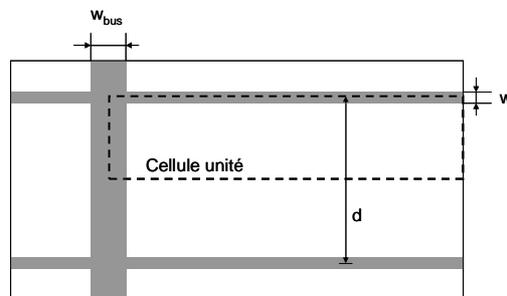


Figure 1.10 – Schéma de la cellule unité utilisée pour le calcul des pertes résistives dans le cas d'une grille métallique en forme de peigne en face avant d'une cellule photovoltaïque

Les paramètres et les expressions utiles pour le calcul des différentes contributions résistives et optiques de la cellule sont données dans les tableaux I-2 et I-3. Le calcul a été réalisé dans le cas d'une cellule avec contacts électrochimiques en face avant et a été comparé au cas d'une cellule standard industrielle sérigraphiée. Dans les deux cas de figure, la face arrière des cellules est supposée métallisée pleine plaque avec de l'Al déposé par sérigraphie et la largeur des busbarres en face avant est supposée constante et égale à 0,2cm. Pour les contacts sérigraphiés, nous avons considéré que la section du contact était rectangulaire de largeur $w_{séri}=120\mu\text{m}$ et de hauteur $h_{séri}=15\mu\text{m}$ et nous avons choisi une valeur de $3,9 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ pour la résistivité de l'Ag sérigraphié, valeur dont l'estimation a été faite dans le chapitre IV. Il est important d'ajouter une précision concernant les valeurs de résistivité spécifique de contact utilisées pour les simulations de ce paragraphe. Pour les contacts sérigraphiés, nous l'avons fixée à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$, valeur typique obtenue sur émetteur n+ de résistance de couche comprise entre 40 et 60 Ω/\square [16]. Pour les contacts électrochimiques, nous avons utilisé une valeur de ρ_c de $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (sauf dans le paragraphe 5.3.5 où nous avons fait varier ρ_c), qui correspond à l'ordre de grandeur des valeurs moyennes mesurées sur émetteur n+ à 40 Ω/\square dans notre cas, à savoir pour un dépôt de NiP electroless (cf chapitre II).

Tableau I-2 – Paramètres utilisés pour la simulation du calcul des pertes totales dans le cas de cellules photovoltaïques avec une grille en forme de peigne en face avant

Symbole	Description	Valeurs	Unité
Paramètres fixes communs aux contacts sérigraphié et électrochimique			
ρ_b	Résistivité de la base	0,6	$\Omega \cdot \text{cm}$
e	Epaisseur de la base	$2 \cdot 10^{-2}$	cm
w_{bus}	Largeur d'un busbarre en face avant	0,2	cm
h'	Hauteur du contact en face arrière	$2 \cdot 10^{-3}$	cm
ρ'_m	Résistivité du métal en face arrière	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$\Omega \cdot \text{cm}$
ρ'_c	Résistivité du contact en face arrière	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
m	Nombre de points de soudure en face avant	10	-
p	Nombre de busbarres en face avant	2	-
L	Côté de la cellule	12,5	cm
J_m	Densité de courant au point de puissance maximum de la cellule	0,03	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
V_m	Tension au point de puissance maximum de la cellule	0,5	V
Paramètres fixes du contact sérigraphié			
$\rho_{\text{séri}}$	Résistivité du métal sérigraphié Ag en face avant	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$\Omega \cdot \text{cm}$
$(\rho_c)_{\text{séri}}$	Résistivité de contact de la grille sérigraphiée en face avant	10^{-3}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$d_{\text{séri}}$	Espace entre deux lignes sérigraphiées	0,25	cm
$w_{\text{séri}}$	Largeur d'une ligne sérigraphiée en face avant	$1,2 \cdot 10^{-2}$	cm
$h_{\text{séri}}$	Hauteur d'une ligne sérigraphiée en face avant	$1,5 \cdot 10^{-3}$	cm
$(h_{\text{bus}})_{\text{séri}}$	Hauteur d'un busbarre sérigraphié en face avant	$1,5 \cdot 10^{-3}$	cm
R_{sh}	Résistance de couche de l'émetteur n+	40	Ω/\square
Paramètres fixes du contact électrochimique			
ρ_m	Résistivité du métal déposé par électrochimie en face avant	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$\Omega \cdot \text{cm}$
ρ_c	Résistivité de contact de la grille déposée par électrochimie en face avant	$5 \cdot 10^{-4}$	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
Paramètres variables du contact électrochimique			
d	Espace entre deux lignes déposées par électrochimie	0 – 0,6	cm
w_c	Largeur de contact d'une ligne déposée par électrochimie en face avant	$10^{-3} - 10^{-2}$	cm
h	Hauteur d'une ligne déposée par électrochimie en face avant	$10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$	cm
R_{sh}	Résistance de couche de l'émetteur n+	40, 80, 100, 120	Ω/\square
Paramètres calculés du contact électrochimique			
w	Largeur totale d'une ligne déposée par électrochimie en face avant	$= w_c + 2h$	cm
h_{bus}	Hauteur d'un busbarre réalisé par électrochimie	$= h$	cm

Tableau I-3 – Expressions des contributions de résistance série et du taux d'ombre pour des cellules photovoltaïques avec contacts en face avant sérigraphiés ou électrochimiques [10][17]

Contributions résistives	Cellule avec contacts sérigraphiés (Ω)	Cellule avec contacts électrochimiques (Ω)
Emetteur R_e	$\frac{R_{sh}d^2}{12L^2}$	idem
Grille avant R_l	$\frac{d\rho_{séri}}{12h_{séri}w_{séri}p^2}$	$\frac{d\rho_m}{12p^2(hw_c + \frac{\pi h^2}{2})}$
Ligne de collecte avant (busbarre) R_{bus}	$\frac{\rho_{séri}d^2}{6pL(h_{bus})_{séri}w_{bus}} (\frac{L^2}{2m^2d^2} + 3\frac{L}{2md} + 1)$	$\frac{\rho_m d^2}{6pLh_{bus}w_{bus}} (\frac{L^2}{2m^2d^2} + 3\frac{L}{2md} + 1)$
Contact avant $(R_c)_{av}$	$\frac{d\sqrt{(\rho_c)_{séri}R_{sh}}}{2L^2} \coth(\frac{w_{séri}}{2} \sqrt{\frac{R_{sh}}{(\rho_c)_{séri}}})$	$\frac{d\sqrt{\rho_c R_{sh}}}{2L^2} \coth(\frac{w_c}{2} \sqrt{\frac{R_{sh}}{\rho_c}})$
Base R_b	$\frac{e\rho_b}{L^2}$	idem
Métal face arrière $(R_m)_{ar}$	$\frac{\rho_m h'}{L^2}$	idem
Contact arrière $(R_c)_{ar}$	$\frac{\rho_c}{L^2}$	idem
Taux d'ombre F	$\frac{1}{d}(w_{séri} + \frac{pw_{bus}(d - w_{séri})}{L})$	$\frac{1}{d}(w_c + 2h + \frac{pw_{bus}(d - w_c - 2h)}{L})$

Les pertes résistives sont la somme des différentes contributions indiquées dans le Tableau I-3. La puissance totale p_t dissipée due aux pertes résistives et au taux d'ombre est exprimée par l'équation I-9.

$$P_t = P_r + P_o = I_m^2 \sum r + FI_m V_m = j_m^2 L^4 \sum r + Fj_m V_m L^2 \quad I-9$$

Avec

P_t : puissance totale dissipée en W

P_r : puissance dissipée due aux contributions de résistances série en W

P_o : puissance dissipée due au taux d'ombre en W

$\sum r$: somme des résistances séries dues aux contributions du tableau I-3 en Ω

A partir de cette relation, il est possible de calculer le facteur de perte totale en % donné par l'équation I-10. Les paramètres géométriques optimaux pour lesquels ce facteur de perte est minimal peuvent ensuite être déterminés.

$$pertes\ totales = \frac{P_t}{V_m I_m} = \frac{P_t}{V_m j_m L^2} \quad I-10$$

5.3.2 Effet de la hauteur de métal déposée

La Figure I.11 montre les pertes de puissance totale en fonction de la hauteur de métal déposée dans le cas d'un contact électrochimique. La perte totale obtenue dans le cas d'une cellule industrielle standard est également indiquée à titre de comparaison. Pour cette simulation, nous avons choisi une résistance de couche d'émetteur de $40\Omega/\square$ et un espace entre les lignes de $0,25\text{cm}$. Pour le contact électrochimique, la largeur initiale de la couche d'accroche w_c a été fixée à $70\mu\text{m}$.

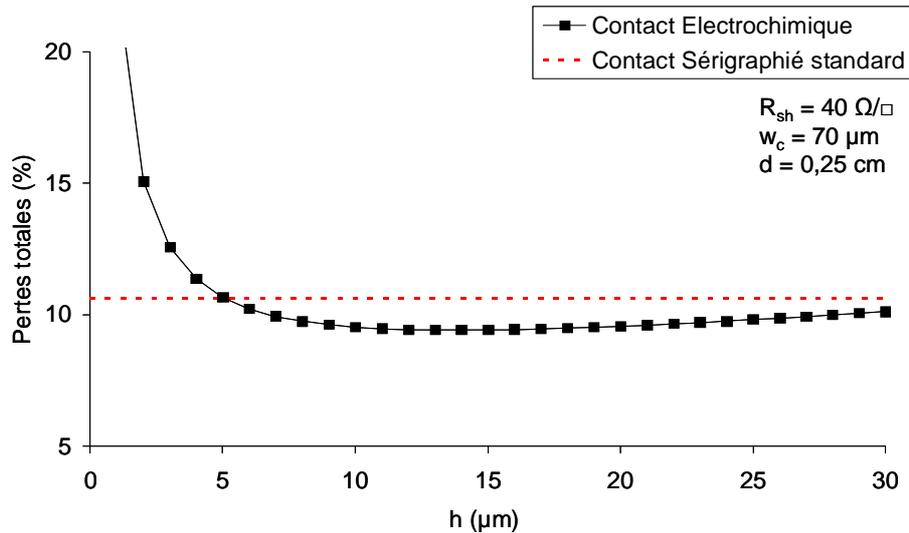


Figure I.11 – Pertes totales dans le cas d'une cellule photovoltaïque avec contact électrochimique en fonction de la hauteur de contact h

Pour des hauteurs de métal faibles, les pertes totales calculées proviennent principalement des pertes résistives alors que pour des hauteurs plus importantes, elles sont dominées par les pertes dues à la hausse du taux d'ombre en raison de l'augmentation de la largeur des lignes, qui rappelons-le dépend de la hauteur de métal déposée selon les hypothèses de simulation décrites au paragraphe précédent. Le minimum est atteint pour une hauteur déposée d'environ $14 \mu\text{m}$. Enfin, on remarque qu'une hauteur de métal déposée supérieure ou égale à $5 \mu\text{m}$ suffit pour obtenir des pertes inférieures à celles calculées dans le cas d'une cellule standard sérigraphiée. Ceci provient de la conductivité plus faible des métaux déposés par électrochimie (de l'ordre de $2,1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) par rapport à de l'Ag sérigraphié ($3,9 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$).

5.3.3 Effet de la largeur initiale de la couche d'accroche w_c

Sur la Figure I.12, nous avons tracé les pertes totales en fonction de la distance entre les lignes d , et ce pour différentes largeurs initiales de couche d'accroche w_c (10, 40, 70 et $100 \mu\text{m}$). L'effet de la hauteur du contact h a également été observé pour chaque configuration. Pour ces calculs, la résistance de couche de l'émetteur est fixée à $40 \Omega/\square$. Nous avons également tracé sur la Figure I.13 les valeurs minimums des pertes issues des courbes de la Figure I.12 en fonction de w_c pour chaque hauteur h . Quelle que soit la hauteur de contact h , cette dernière courbe révèle une tendance nette à l'augmentation des pertes avec w_c . En effet, comme en témoigne les courbes de la Figure I.12, la distance entre les lignes d permettant d'obtenir le minimum de pertes totales doit être augmentée si w_c est plus important afin de minimiser le taux d'ombre,

ce qui a pour conséquence l'augmentation des pertes résistives dues à l'émetteur. Remarquons également qu'il ne semble pas nécessaire de déposer des hauteurs supérieures à 10 μm , la hauteur n'ayant plus d'impact remarquable au-delà de cette valeur.

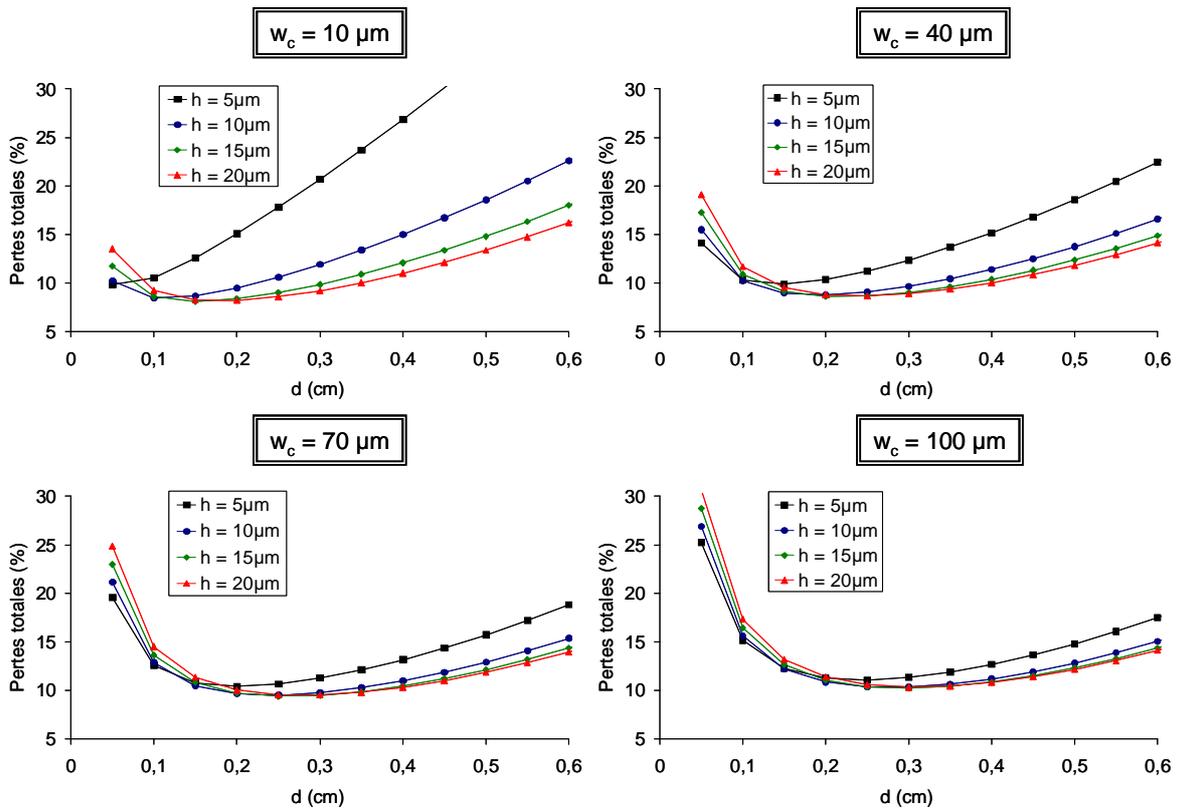


Figure 1.12 – Evolution des pertes totales en fonction de l'espace entre les lignes d pour différentes largeurs de contact w_c et hauteurs de contact h

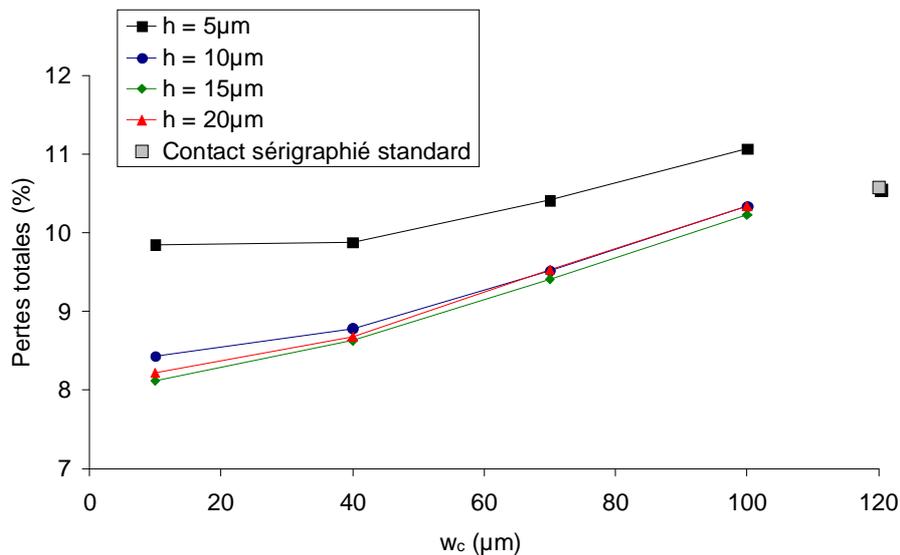


Figure 1.13 – Pertes résistives et optiques totales minimales en fonction de w_c pour différentes hauteurs de contact

Ces calculs mettent clairement en évidence l'intérêt que présente une grille métallique avec des lignes fines. Comparé aux cellules standards avec contacts sérigraphiés de hauteur $15\mu\text{m}$ et de largeur $120\mu\text{m}$, les pertes peuvent être réduites jusqu'à près de 2,5 % en absolu, dans le cas le plus favorable calculé ci-dessus ($h=15\mu\text{m}$, $w_c=10\mu\text{m}$).

5.3.4 Effet de la résistance de couche de l'émetteur R_{sh}

Dans ce paragraphe, l'influence de la résistance de couche de l'émetteur R_{sh} a été observée en traçant les pertes totales en fonction de la distance entre les lignes d , pour différentes valeurs de R_{sh} (40, 80, 100 et $120\Omega/\square$) sur la Figure I.14. L'effet de la hauteur du contact h a également été observé pour chaque configuration. Pour ces calculs, la largeur de la couche d'accroche w_c est fixée à $70\mu\text{m}$. Nous avons aussi tracé sur la Figure I.15 les valeurs minimums des pertes issues des courbes de la Figure I.14 en fonction de R_{sh} pour chaque hauteur h . Globalement, l'augmentation de R_{sh} induit une augmentation des pertes totales, ce qui s'explique d'une part par une augmentation des pertes résistives dans l'émetteur et d'autre part par l'augmentation du taux d'ombre consécutif à la baisse de la distance entre les lignes nécessaire pour compenser ces pertes résistives dans l'émetteur. Cependant, il faudrait prendre également en compte le fait qu'un émetteur plus résistif induise une réduction des pertes par recombinaison, ce qui n'est pas le cas dans les calculs suivants. Dans cette perspective, l'avantage des contacts électrochimiques par rapport aux contacts sérigraphiés sur émetteur peu dopé est clairement visible sur la Figure I.15, et ce d'autant plus que la résistance de couche de l'émetteur est élevée. Evidemment, ceci reste vrai à condition de conserver une résistivité de contact suffisamment faible, point sur lequel nous reviendrons au paragraphe 5.3.5 de ce chapitre.

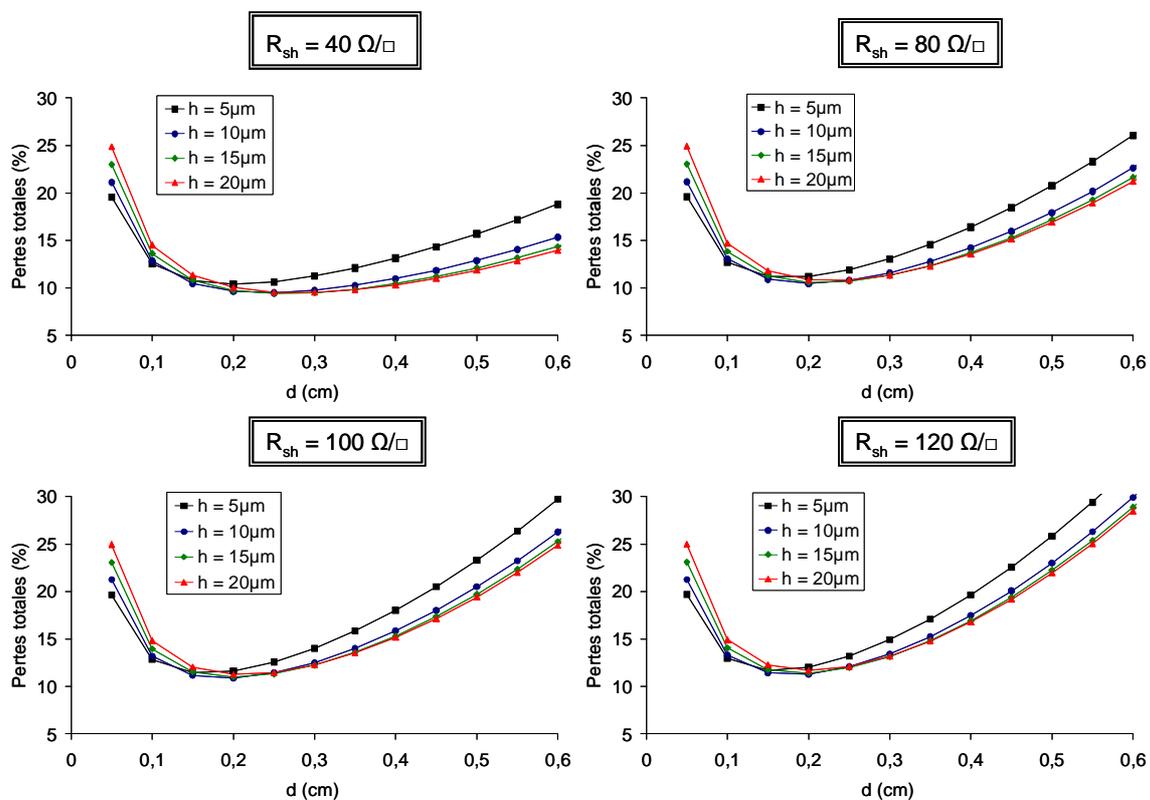


Figure I.14 - Evolution des pertes totales en fonction de l'espace entre les lignes d pour différentes largeurs de contact w_c et hauteurs de contact h

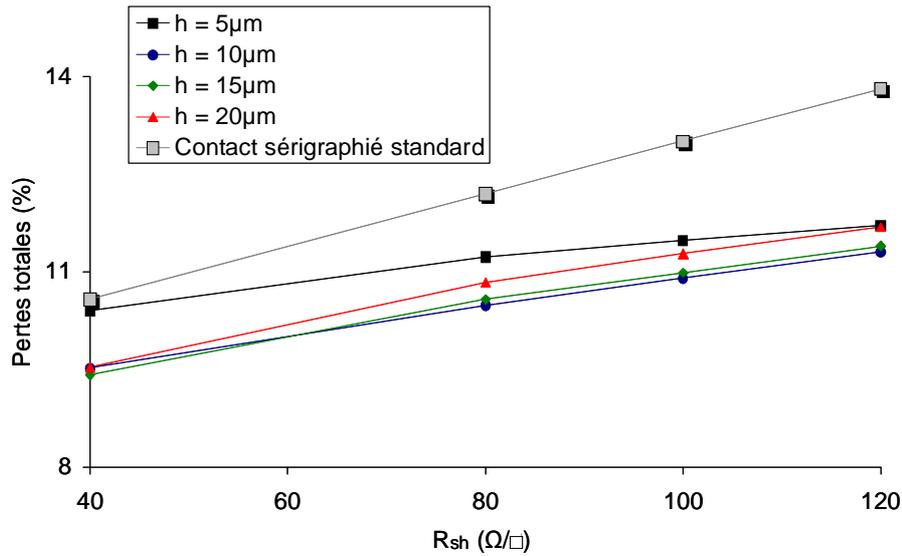


Figure 1.15 – Pertes totales minimales en fonction de R_{sh} pour différentes hauteurs de contact

5.3.5 Effet de la résistivité de contact ρ_c

Dans ce paragraphe, l'influence de la résistivité de contact ρ_c a été observée en traçant sur la Figure 1.16 les pertes totales en fonction de la largeur de la couche d'accroche w_c , pour différentes valeurs de ρ_c (comprises entre 10^{-6} et $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}^2$). Pour ces calculs, la hauteur des contacts est fixée à $15 \mu\text{m}$, la résistance de couche de l'émetteur R_{sh} à $40 \Omega/\square$ et la distance entre les lignes à $0,25 \text{cm}$. L'influence de ρ_c sur les pertes résistives est négligeable dans la mesure où elles restent inférieures ou égales à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Pour des valeurs de ρ_c supérieures ou égales à $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$, les pertes deviennent significatives pour des faibles valeurs de largeur de couche d'accroche w_c .

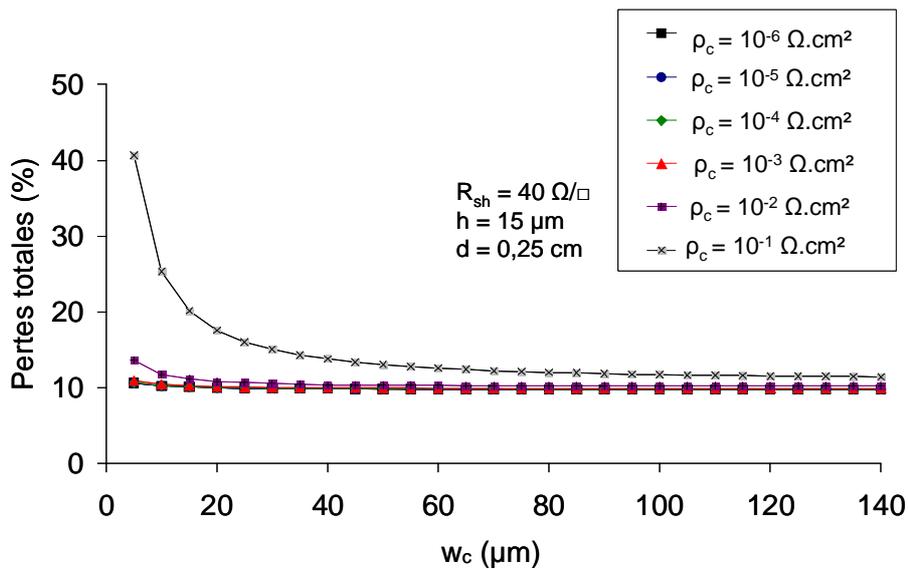


Figure 1.16 - Evolution des pertes totales en fonction de l'espace entre les lignes d pour différentes largeurs de contact w_c et hauteurs de contact h

6 Contact métal/semiconducteur

6.1 Description de la barrière de contact

Le modèle couramment utilisé pour décrire le contact idéal entre un métal M et un semiconducteur est celui de la barrière de Schottky [18], dont une représentation schématique est donnée sur la Figure I.17 dans le cas d'un contact sur un semiconducteur de type n. On considère dans ce cas un contact intime entre le métal et le semiconducteur, sans couche interfaciale. Φ_M est le travail de sortie du métal M et correspond au potentiel nécessaire pour faire passer un électron depuis le niveau de Fermi du métal au niveau d'énergie du vide. X_S est l'affinité électronique du semiconducteur, c'est-à-dire la différence de potentiel entre la bande de conduction et le niveau du vide à la surface du semiconducteur. La hauteur énergétique de barrière Φ_B formée à l'interface métal/semiconducteur s'écrit grâce à l'équation I-11. Elle apparaît indépendante de la densité de dopants du semiconducteur.

$$\phi_B = \phi_M - \chi_S \quad I-11$$

Avec

Φ_B : hauteur de barrière métal/semiconducteur en eV

Φ_M : travail de sortie du métal M en eV

X_S : affinité électronique du semiconducteur en eV

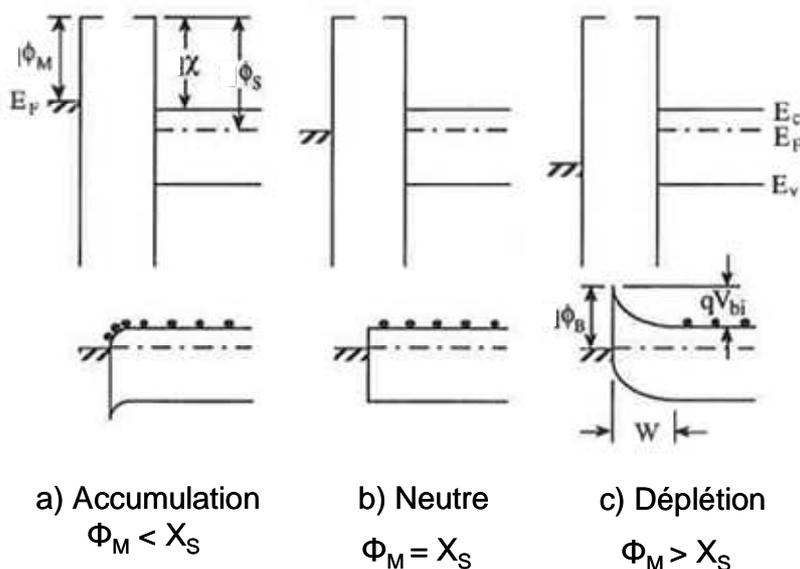


Figure I.17 – Diagrammes des bandes d'énergie d'interfaces métal/semiconducteur de type n avant et après contact dans différents cas de figures [19]

Comme illustré sur la Figure I.17, différents régimes dépendant des valeurs de Φ_M et de X_S sont envisageables. Le régime d'accumulation est celui qui aboutit à l'obtention d'un contact ohmique, qui est l'objectif recherché dans le cadre de cette thèse. Dans le cas de la prise de contact sur silicium, le métal devrait être choisi de telle sorte que son travail de sortie soit inférieur à l'affinité électronique du silicium, soit 4,05eV. Cependant, contrairement à ce que prédit la relation I-12, la hauteur de bar-

rière Φ_B n'est pas directement proportionnelle à Φ_M , comme en témoignent les mesures expérimentales de la Figure I.18 dans le cas de contacts sur silicium de type n ou p. En effet, la pente des courbes $\Phi_B = f(\Phi_M)$ vaut environ 0,3 au lieu de 1, comme prévu par le modèle de Schottky. L'explication de ce comportement, d'abord suggéré par Bardeen [20], serait liée à la présence de niveaux d'énergie pièges introduits par les défauts à la surface du semiconducteur. Différents mécanismes furent développés et publiés par la suite pour tenter de modéliser ce comportement complexe [21]. Une remarque intéressante est à formuler dans le cas des siliciures. La courbe représentant Φ_B en fonction du travail de sortie Φ_{silicide} de la Figure I.18 b) montre un comportement proche d'un modèle Schottky, observation cohérente avec le fait que l'interface siliciure/silicium comporte moins de défauts que dans le cas métal/silicium.

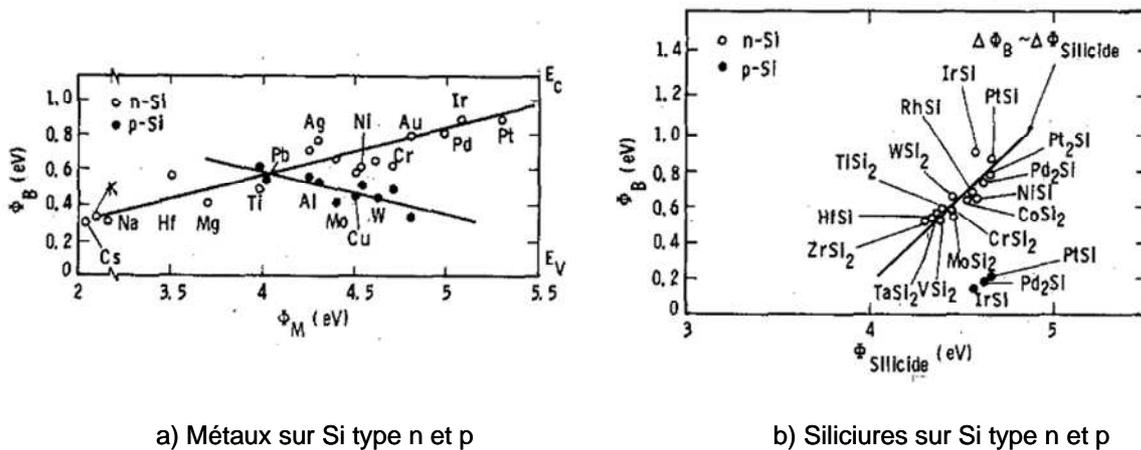


Figure I.18 – Mesures de la hauteur de barrière de contact sur silicium de type n ou p en fonction du travail de sortie a) de métaux et b) de siliciures [21]

Finalement, comme le montre la Figure I.19, un contact de type déplétion est formé dans le cas du silicium de type n ou p, quel que soit le métal de contact. Le comportement de la hauteur de barrière dans le cas du silicium se situe entre les deux cas extrêmes où il n'y a pas d'états de surface, c'est-à-dire un contact Schottky idéal, et le cas où la concentration de densités d'états est infinie. On retiendra que pour les substrats de type n, $\Phi_{Bn} \sim 2E_g/3$ et pour les substrats de type p, $\Phi_{Bp} \sim E_g/3$.

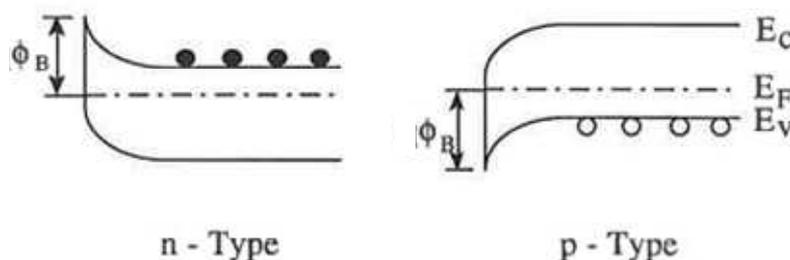


Figure I.19 – Contacts en régime de déplétion entre un métal et des substrats de silicium de type p ou n [19]

Une solution est néanmoins envisageable pour réaliser un contact ohmique sur silicium de type n ou p. Le levier d'action le plus utilisé en microélectronique ou dans le domaine photovoltaïque est d'effectuer un dopage élevé du silicium. En effet, les diffé-

rents mécanismes de conduction du courant au niveau d'un contact dépendent du dopage du semiconducteur (N_D et N_A pour un semiconducteur de type n et de type p respectivement), comme le montre le schéma de la Figure I.20 dans le cas d'un semiconducteur de type n.

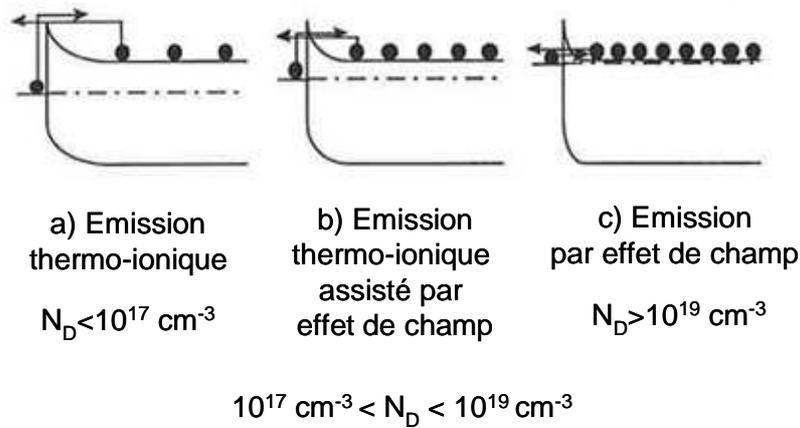


Figure I.20 – Représentation schématique des différents mécanismes de passage du courant au niveau d'un contact métal/semiconducteur de type n en fonction du dopage du substrat [19]

Trois cas peuvent être distingués :

- $N_D < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$: le courant est assuré par **émission thermo-ionique** au niveau de la barrière, c'est-à-dire que les électrons doivent être excités thermiquement pour franchir la barrière de contact.
- $N_D > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$: les électrons se déplacent par **effet de champ**. Dans ce cas, le dopage élevé implique une largeur de la ZCE suffisamment fine et par conséquent la présence d'un champ suffisamment élevé pour que les électrons transitent par effet tunnel.
- $10^{17} \text{ cm}^{-3} < N_D < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$: le mécanisme de courant est dit **thermoionique assisté par effet de champ**, combinaison des deux mécanismes précédemment cités. Les électrons sont excités thermiquement à un niveau d'énergie suffisant pour qu'ils puissent se déplacer par effet tunnel.

Des mécanismes similaires se produisent dans le cas d'un semiconducteur de type p, en considérant cette fois la conduction des trous de la bande de valence du semiconducteur vers le métal.

6.2 Résistivité de contact

Le paramètre le plus important à déterminer dans le cas de contacts ohmiques sur silicium est la résistivité spécifique de contact à l'interface métal/semiconducteur, exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Sa valeur doit être minimisée. L'expression générale de ρ_c est donnée par l'équation I-12, où V est la tension appliquée aux bornes du contact métal-semiconducteur et j est la densité de courant le traversant.

$$\rho_c = \left(\frac{\partial V}{\partial j} \right)_{V=0} \quad \text{I-12}$$

A partir de cette formule, il est possible de déterminer les expressions de la résistivité spécifique de contact ρ_c pour chaque mécanisme de passage du courant : thermo-ionique, par effet de champ et thermo-ionique assisté par effet de champ [22].

Intéressons-nous au cas d'un contact ohmique sur semiconducteur très dopé de type n, où le passage du courant se fait par effet tunnel, puisqu'il s'agit du cas recherché pour nos applications. L'expression de ρ_c dans ce cas est donnée par l'équation I-13.

$$\rho_c = C_1 \frac{k}{qA^*T} \exp\left(\frac{q\Phi_{Bn}}{E_{00}}\right) \quad \text{I-13}$$

Avec

C_1 : constante dépendant de N_D , T (température) et Φ_B [10]

E_{00} : énergie caractéristique de l'effet tunnel définie par :

$$E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \sqrt{\frac{N_D}{m_{\text{tunnel}}^* \epsilon_S}} \quad \text{I-14}$$

A^* : constante effective de Richardson en $A.m^{-2}.K^{-2}$ telle que

$$A^* = 120 \frac{m^*}{m_0} \quad \text{I-15}$$

m^* : masse effective d'un électron en kg

m_0 : masse d'un électron libre en kg

Φ_{Bn} : hauteur de barrière de contact sur un semiconducteur de type n en eV

h : constante de Plank = $6,626068.10^{34} m^2.kg.s^{-1}$

N_D : concentration d'atomes dopants donneurs dans le semiconducteur en m^{-3}

m_{tunnel}^* : masse effective de tunnel en kg

ϵ_S : permittivité diélectrique du semiconducteur en $A.s.V^{-1}.m^{-1}$

Cette expression peut être exprimée de manière simplifiée par l'équation I-16 afin de mettre en évidence la relation entre ρ_c et N_D [23].

$$\rho_c \approx \exp\left(\frac{C_2}{\sqrt{N_D}}\right) \quad \text{I-16}$$

La Figure I.21 montre l'évolution de ρ_c en fonction du dopage dans le cas d'un contact sur un semiconducteur de type n et met en évidence les différents mécanismes de passage du courant énoncés au paragraphe 6.1 de ce chapitre. Notons que le raisonnement est identique dans le cas d'un semiconducteur de type p, en considérant cette fois la concentration d'accepteurs N_A au lieu de N_D .

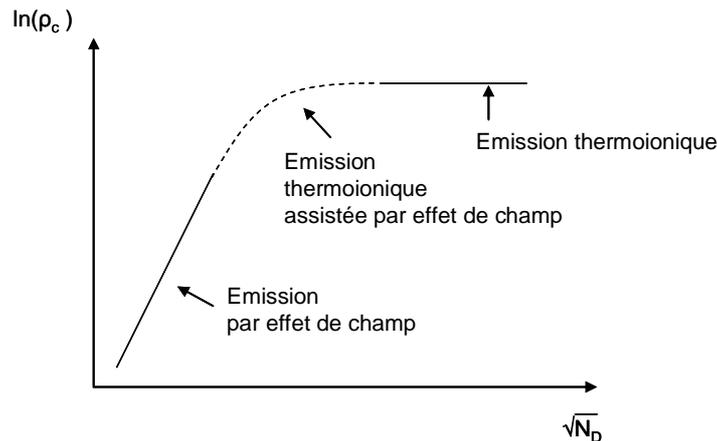


Figure 1.21 – Représentation schématique de l'évolution de la résistivité spécifique de contact ρ_c en fonction du dopage d'un substrat de type n [23]

La Figure 1.22 montre l'évolution de ρ_c en fonction de la concentration de donneurs N_D dans le cas d'un contact sur silicium de type n pour différentes hauteurs de barrière Φ_B .

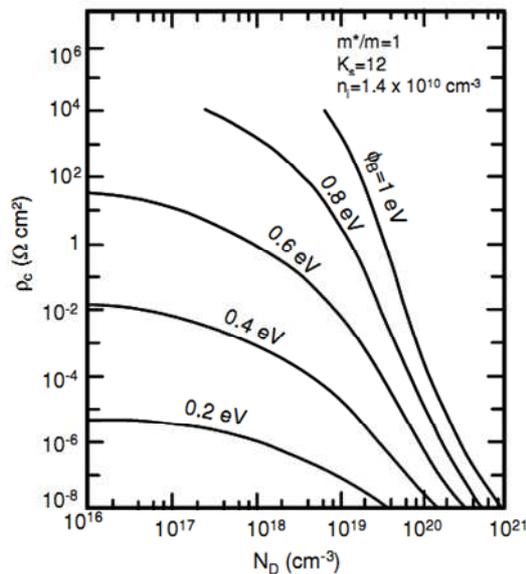


Figure 1.22 – Evolution de la résistivité spécifique de contact ρ_c en fonction du dopage N_D d'un substrat de type n et de la hauteur de barrière du contact Φ_B [21]

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser à l'amélioration de la prise de contact sur émetteur n+ en face avant. D'après les courbes de la Figure 1.22, les paramètres déterminants lors de la formation du contact sur un émetteur n+ sont la concentration des dopants en surface N_D et la hauteur de barrière de contact Φ_B . Les cellules photovoltaïques industrielles en silicium de type p possèdent en général un émetteur n+ fin avec une concentration de dopants en surface élevée ($N_D > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) afin d'assurer une résistivité de contact suffisamment faible entre le contact sérigraphié en Ag et l'émetteur. Dans ce dernier cas, des valeurs typiques de résistivité spécifique de contact de l'ordre de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ sont généralement répertoriées [16]. Un des premiers objectifs de notre travail est de mettre au point une technique de métallisation permettant l'obtention d'une résistivité de contact sur silicium inférieure à celle mesurée dans le cas d'un contact sérigraphié sur le même type d'émetteur. D'autre part, comme

nous l'avons déjà évoqué, la réalisation d'un émetteur moins dopé peut s'avérer avantageux dans la mesure où il permet l'amélioration de la réponse spectrale pour les faibles longueurs d'onde (bleues) et réduit ainsi le courant de saturation. Ceci implique la réalisation d'un contact de qualité sur une surface de silicium dont la concentration de dopants en surface N_D est cette fois de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} . Il faut pour cela obtenir un contact dont la hauteur de barrière Φ_B est la plus faible possible pour conserver le passage du courant par effet de champ et une résistivité de contact suffisamment faible.

Comme il sera présenté dans le paragraphe 7 de ce chapitre, notre levier d'action pour atteindre l'ensemble de ces objectifs réside dans le choix du métal et de la technique de dépôt de celui-ci.

6.3 Méthode TLM de mesure de la résistance de contact

Plusieurs méthodes, décrites dans la littérature [19][22], peuvent être mises en œuvre pour déterminer la résistance de contact R_c en Ω et la résistivité spécifique de contact ρ_c en $\Omega \cdot \text{cm}^2$. La technique que nous avons utilisée dans le cadre de cette thèse est la mesure dite TLM (Transmission Line Model) [24]. Comme illustré sur la Figure I.23, on considère que le courant se propage horizontalement entre deux contacts. La densité de courant entrant dans le contact diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne du bord du contact. La distance à partir de laquelle cette densité de courant ne vaut plus que 37 % de sa valeur initiale est définie comme étant la longueur de transfert L_T . Il apparaît évident que pour une résistivité de contact ρ_c faible, la longueur de transfert le sera tout autant.

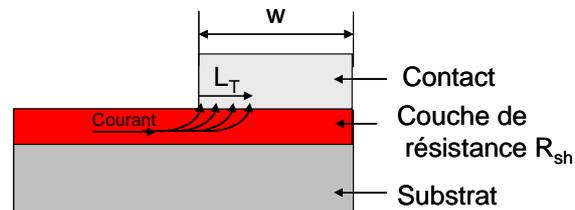


Figure I.23 – Représentation schématique de la longueur de transfert

La longueur de transfert est donnée par l'équation I-17.

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{sh}}} \quad \text{I-17}$$

Dans notre cas, le motif utilisé pour réaliser la mesure TLM est constitué de 6 plots de longueur $l = 1 \text{ mm}$ et de largeur $w = 5 \text{ mm}$ comme le montre la Figure I.24.

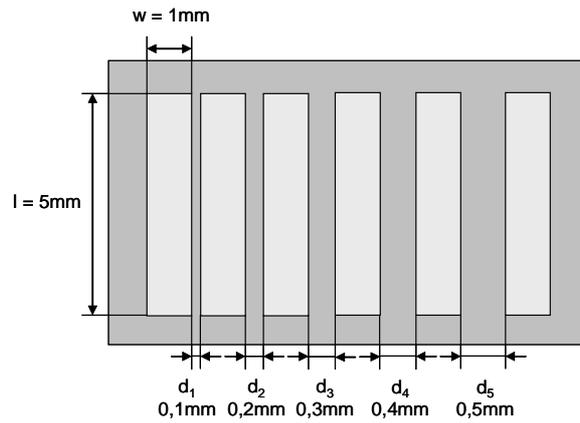


Figure 1.24 – Dimensions du motif utilisé pour la mesure TLM

Une caractéristique I-V sous obscurité est réalisée entre chaque plot afin de tracer l'évolution de la résistance totale entre les contacts en fonction de l'espacement d . La Figure 1.25 montre schématiquement les résistances mesurées entre chaque plot.

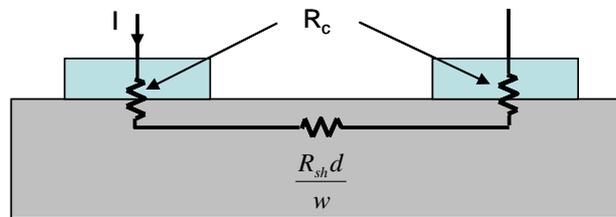


Figure 1.25 – Schéma des résistances mesurées entre chaque plot du motif TLM

On obtient donc une droite dont l'équation est la suivante :

$$R_t(d) = \frac{R_{sh}d}{w} + 2R_c \quad \text{I-18}$$

Avec

R_c : résistance de contact pour un plot en Ω

R_{sh} : résistance de couche entre les contacts en Ω/\square

d : espacement entre les plots en m

l : longueur des plots en m

Pour un contact de longueur l , la résistance de contact est donnée par l'équation I-19 [25].

$$R_c = \frac{R_{sk}L_T}{l} \coth\left(\frac{w}{L_T}\right) \quad \text{I-19}$$

Avec

L_T : longueur de transfert en m

R_{sk} : résistance de couche sous les contacts en Ω/\square

Dans l'hypothèse où le contact est large, c'est-à-dire pour $w > 2L_T$, on peut exprimer plus simplement R_c grâce à l'équation I-20.

$$R_c = \frac{R_{sk} L_T}{w} \quad \text{I-20}$$

En faisant l'hypothèse d'un contact non allié ($R_{sh} = R_{sk}$), on peut en déduire l'équation I-21.

$$R_t(d) = \frac{R_{sh} d}{w} + 2 \frac{L_T R_{sh}}{w} \quad \text{I-21}$$

A partir de la mesure de la courbe R_t en fonction de d et des équations I-17 et I-21, on peut déterminer la résistance de couche R_{sh} , la résistance de contact R_c , la longueur de transfert L_T ainsi que la résistivité spécifique de contact ρ_c .

Si le contact est allié $R_{sk} \neq R_{sh}$, comme dans le cas de l'Al-BSF par exemple, des mesures complémentaires doivent être réalisées.

7 Techniques de métallisation utilisées dans le domaine PV : état de l'art

L'élaboration des contacts est une des étapes clé dans le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques, en particulier dans le cas des structures à haut rendement [26]. Le choix de la technique de métallisation et du métal utilisé est très important et dépend d'un certain nombre de critères, tant au niveau électrique (résistance de contact, conductivité des lignes), mécanique (adhérence suffisante, soudabilité) qu'économique. Actuellement, la méthode la plus utilisée dans l'industrie photovoltaïque est la sérigraphie, que nous décrirons dans le paragraphe 7.1. En effet, en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son bas coût, la sérigraphie de pâte à base d'Ag pour la face avant et d'Al pour la face arrière est utilisée pour plus de 85% de la production mondiale. Avec le développement de nouvelles structures de cellules haut rendement et toujours dans un souci de limitation des coûts, de nombreuses investigations ont été menées pour améliorer les techniques de sérigraphie et la composition des pâtes. Plus récemment, des méthodes alternatives ont vu le jour, comme nous le verrons dans le paragraphe 7.2. Parmi ces techniques, celles dites électrochimiques présentent un intérêt grandissant.

7.1 La technique de métallisation industrielle : la sérigraphie

7.1.1 Principe, avantages et inconvénients

Le principe de la sérigraphie est de déposer une pâte métallique au travers d'un masque afin de réaliser le motif de grille souhaité. Dans le cas des cellules photovoltaïques industrielles, la grille métallique en face avant est réalisée avec une pâte à base d'Ag et la face arrière est métallisée pleine plaque avec une pâte à base d'Al. Une large gamme de pâtes métalliques est disponible sur le marché. Les constituants principaux de ces pâtes sont :

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

La formation du contact sur silicium a lieu lors de l'étape de recuit. Après dépôt de la pâte, une première étape de séchage dans une étuve à air à 150°C est réalisée pour permettre l'évaporation des solvants. Le recuit se fait ensuite dans un four à passage à recuit rapide en deux étapes : un plateau de température compris entre 300°C et 500°C pour solidifier la pâte, suivi d'un pic de température à 800°C pendant 5s, durant lequel seront assurés la formation de l'Al-BSF en face arrière et la formation du contact en face avant. Les mécanismes intervenant lors de la formation du contact en face avant ont été largement étudiés [27] [16] [28] [29]. Le modèle détaillé, proposé par G. Schubert et al. [27], représenté sur la Figure I.26, permet de comprendre la formation des cristallites d'Ag dans le Si. Il a été montré que la résistance de contact entre le Si et les lignes d'Ag sérigraphiées est d'autant plus faible que le nombre de cristallites est important [29]. L'augmentation de la concentration de dopants en surface et/ou la baisse de la température de recuit permettent de maximiser la quantité de ces cristallites [16].

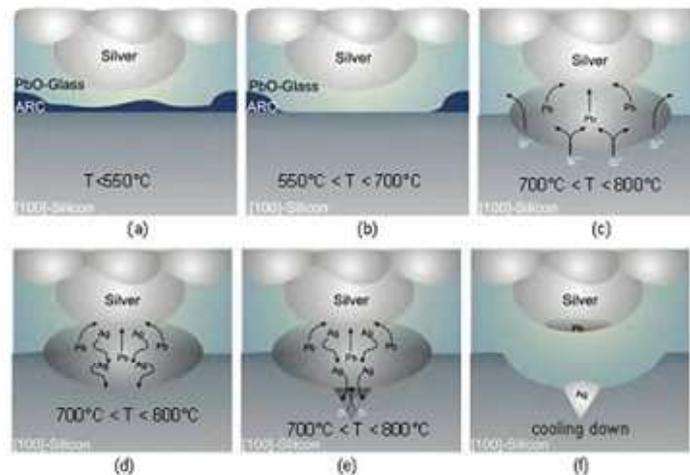


Figure I.26 – Représentation schématique des mécanismes de formation d'un contact sérigraphié en face avant au travers d'une couche anti-reflet SiN a) $T < 550^{\circ}\text{C}$: décomposition des composants organiques et des solvants ; b) $550^{\circ}\text{C} < T < 700^{\circ}\text{C}$: la fritte de verre réduit la couche SiN_x permettant aux particules d'Ag de pénétrer au travers de la couche SiN ; c), d) et e) : $700^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$: une réaction redox entre le PbO contenu dans la fritte de verre et Si a lieu au niveau des zones où le SiN est gravé, induisant la croissance épitaxiale de cristallites d'Ag dans le Si ; f) refroidissement : l'Ag recristallise le long des plans $\langle 111 \rangle$ sous forme de pyramides inversées [27]

Les rendements typiques des cellules sérigraphiées industrielles sont compris entre 15 et 16% (silicium multicristallin) avec des facteurs de forme FF généralement compris entre 75 et 77%. L'implantation massive de la sérigraphie dans l'industrie photovoltaïque est due aux nombreux avantages qu'elle comporte :

- rapidité : cette technique permet d'assurer la métallisation de 1000 wafers par heure, soit la haute cadence moyenne de production d'une cellule toutes les 3s
- bas coût : la simplicité et la maîtrise des moyens techniques nécessaires à sa mise en œuvre en fait une technique très compétitive économiquement

Cependant, elle possède un certain nombre de limitations, qui deviennent particulièrement problématiques si l'on veut l'appliquer aux structures à haut rendement. On peut citer :

- la largeur importante des contacts : la largeur minimale typique des contacts sérigraphiés est généralement comprise entre 120 et 150 μm . Comme nous l'avons déjà évoqué, ceci provoque un fort taux d'ombre en face avant.
- la forte résistivité des lignes sérigraphiées par rapport à un métal massif en raison de la porosité des contacts
- la nécessité d'avoir un dopage d'émetteur élevé : la concentration de dopants en surface doit en effet être supérieure à 10^{20}cm^{-3} pour assurer une résistance de contact inférieure ρ_c à $10^{-2}\Omega.\text{cm}^2$. Les valeurs typiques de ρ_c de l'Ag sérigraphié sur émetteur n+ avec 10^{20}cm^{-3} de dopants en surface sont comprises entre 0,3 et 3 $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ [16].
- le risque de court-circuit de l'émetteur en cas de pénétration trop profonde la pâte de sérigraphie dans le Si pendant le recuit
- le recuit haute température, pouvant provoquer notamment des contraintes mécaniques dans le cas d'une métallisation pleine plaque Al en face arrière et induire la courbure des plaques

7.1.2 Intérêt de développer de nouvelles techniques de métallisation

Le développement de nouvelles structures de cellules haut rendement et l'augmentation de la surface des cellules, induisant des pertes résistives plus importantes en face avant, implique l'utilisation de techniques de métallisation alternatives à la sérigraphie. Dans cette perspective, l'objectif est donc de trouver une technique de métallisation permettant l'élaboration de lignes métalliques moins larges que la sérigraphie (<100 μm), conductrices et garantissant une faible résistance de contact sur des émetteurs peu dopés (qui, rappelons-le, favorise une meilleure absorption aux faibles longueurs d'onde ainsi qu'une meilleure passivation en surface). Le bas coût et la rapidité sont également deux contraintes essentielles pour permettre un transfert industriel.

La technique couramment utilisée en laboratoire pour la fabrication de structures haut rendement est le dépôt d'un empilement de métaux, Ti/Pg/Ag, par évaporation sous vide [26]. Il est nécessaire dans ce cas de la coupler avec la photolithographie pour définir le motif de grille. Rappelons brièvement le procédé permettant d'obtenir ce type de contact : une résine est déposée sur la face avant de la cellule puis ouverte par

photolithographie suivant le schéma de grille désiré. Après une étape de gravure de la couche anti-reflet au travers de la résine ainsi structurée, le dépôt de métal Ti/Pd/Ag est réalisé par évaporation sous vide sur toute la surface. Durant la dernière étape, généralement appelée « lift-off », le reste de résine recouvert par le métal est retiré dans l'acétone, permettant de conserver le métal au niveau des zones souhaitées. Ti permet d'assurer la qualité et l'adhérence du contact grâce à la formation d'un siliciure de Ti après recuit à basse température ($300^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$) [30]. L'Ag est utilisé comme conducteur pour garantir le transport du courant et le Pd joue le rôle de couche barrière et promoteur d'adhérence entre le Ti et l'Ag. Les avantages de cette technique sont donc :

- la conductivité élevée des lignes (grâce à l'Ag massif)
- la faible résistivité de contact, y compris sur émetteur moins dopé. En effet, les résistivités de contact ρ_c typiquement obtenues sont inférieures à $10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}^2$ sur émetteur dopé n+ dont la concentration de dopants en surface est l'ordre de 10^{19}cm^{-3} [21].
- la faible largeur des lignes, pouvant descendre à des valeurs de l'ordre de $20\mu\text{m}$.

Potentiellement, les cellules avec contacts évaporés combinés à la photolithographie permettent d'obtenir des rendements 1,7% plus importants que dans le cas des cellules à contacts sérigraphiés, d'après un modèle d'estimation des pertes présenté par M. Hilali et al. [16]. Les atouts de cette technique de métallisation ont ainsi permis de l'envisager pour des applications haut rendement. C'est le cas notamment de deux structures développées à l'UNSW détenant les records mondiaux de rendement :

- la structure PERL (passivated-emitter rear locally diffused), dont le rendement est de 24,7% sur Si monocristallin [31]
- la structure LFC (Laser fired contact) atteignant 20,3% sur Si multicristallin [32]

Malheureusement, ce procédé de métallisation restant lent et coûteux, notamment à cause de l'utilisation de la photolithographie et des techniques sous vide d'évaporation, son transfert industriel n'est pas envisageable. La nécessité de développer des techniques alternatives bas coûts, applicables aux structures à haut rendement, apparaît donc nécessaire.

7.1.3 Les progrès en matière de techniques d'impression

Toujours dans le but d'améliorer l'« aspect ratio » (rapport hauteur/largeur du contact) des lignes de contact et la prise de contact sur surface peu dopée (concentration de dopants en surface $< 10^{20}\text{cm}^{-3}$), de nombreux progrès ont été réalisés concernant la composition des pâtes et les températures de recuit. On citera notamment le cas des pâtes métalliques, dites « hotmelt », que l'on dépose par sérigraphie en portant le wafer à des températures comprises généralement entre 50 et 90°C . Les travaux de Mette au Fraunhofer ont montré que l'utilisation de ces pâtes permettait l'élaboration de lignes de largeur $70\mu\text{m}$ et de hauteur $20\mu\text{m}$ [10]. Des rendements proches de 18% ont été obtenus sur cellules $12,5\text{cm} \times 12,5\text{cm}$ en Si CZ avec émetteur n+ de $40\Omega/\square$ et des résultats prometteurs de résistivités de contact (entre 9 et $15\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) ont été obtenus sur émetteurs à $75\Omega/\square$. Des investigations sont en cours pour tenter de contacter des émetteurs encore moins dopés.

D'autres techniques, utilisant des pâtes ou des encres métalliques de compositions proches de celles utilisées pour la sérigraphie, ont récemment été développées. Nous pouvons citer les principales :

- la technique « stencil printing » (littéralement impression par pochoir)

Une pâte métallique est déposée au travers d'un masque métallique. L'équipement et la composition des pâtes, bien que proches de ceux utilisés pour la sérigraphie, sont optimisés pour atteindre une meilleure résolution. En effet, il est possible d'imprimer des lignes d'une largeur approximative de $40\mu\text{m}$ sans usure du pochoir. Cette technique, étudiée à l'ECN, a permis un gain de 0,4% absolu de rendement sur cellules industrielles en Si multicristallin en remplacement de la sérigraphie [33]

- le « pad printing » (ou impression par tamponnage)

Une pâte métallique est déposée au travers d'un masque polymère, dont la surface a été préalablement gravée selon le motif de grille désiré. Cette technique est très intéressante pour remplacer la sérigraphie puisqu'elle permet de faire des contacts de largeur $50\mu\text{m}$ environ. De plus, il s'agit d'une technologie déjà bien maîtrisée industriellement et il est possible d'utiliser des pâtes modifiées de sérigraphie. Cette technique est notamment très étudiée au Fraunhofer depuis 1998 [34] [35].

- l'impression par jet d'encre

Il s'agit d'une technique d'impression directe d'encres métalliques sur la surface du wafer. La résolution de la largeur des lignes obtenues est inférieure à $20\mu\text{m}$. Cette technologie est encore notamment en cours d'investigation au National Renewable Energy Laboratory aux USA [36] et à l'UNSW [37].

- l'impression par jet aerosol

Le principe est assez proche de l'impression jet d'encre, mais cette fois l'encre métallique est atomisée et dirigée grâce à un jet aérosol sur le substrat en utilisant une buse de projection. Il est par exemple possible avec une buse de projection de $200\mu\text{m}$ de réaliser des lignes de 30 à $50\mu\text{m}$ [38].

Dans le cas la technique « stencil printing », il est possible de réaliser des lignes pouvant atteindre $30\mu\text{m}$ d'épaisseur tout en conservant des largeurs comprises entre $50\mu\text{m}$ et $75\mu\text{m}$, ce qui permet de l'envisager en remplacement de la sérigraphie. Pour les autres techniques décrites brièvement ci-dessus, dans l'état actuel des recherches, l'épaisseur des contacts obtenue est trop faible pour obtenir des conductivités de ligne suffisantes pour les applications photovoltaïques. Afin de palier à ce problème et appliquer ces techniques de métallisation à des structures haut rendement, deux solutions existent :

- l'impression multiple de couches, mais cela nécessite un alignement
- l'épaississement par voie électrochimique, procédé que nous allons décrire dans le paragraphe qui suit

7.2 Les méthodes de dépôt électrochimique pour la réalisation des contacts métalliques

7.2.1 Vers un nouveau concept de contact : l'empilement de deux couches métalliques

Comme nous venons de le voir, le remplacement de la sérigraphie, tout en répondant aux exigences d'amélioration du rendement, nécessite de s'orienter vers des techniques compatibles avec l'industrie, c'est-à-dire sans photolithographie, ni hautes températures ou basses pressions. Dernièrement, le développement et l'amélioration des techniques de sérigraphie semblent avoir perdu de leur intérêt au profit de technologies réalisées en deux étapes : l'empilement d'une couche d'accroche et d'une couche conductrice, dont la structure, déjà introduite au paragraphe 5.3, est rappelée schématiquement sur la Figure 1.27

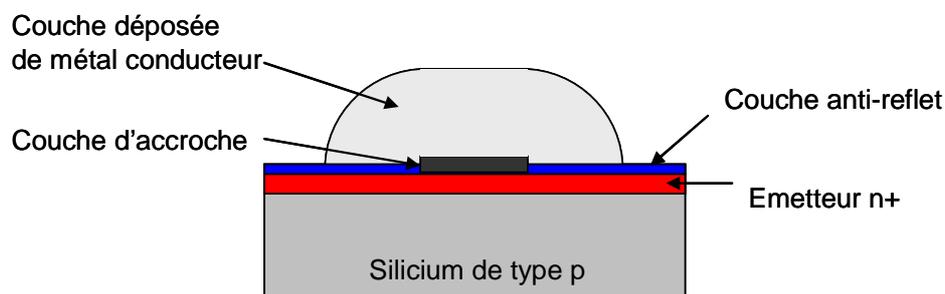


Figure 1.27 – Schéma d'un contact constitué de l'empilement d'une fine couche d'accroche et d'une couche conductrice

D'un point de vue des pertes résistives et optiques, les bénéfices d'un tel type de contact par rapport à un contact sérigraphié ont été démontrés au paragraphe 5.3. Un autre avantage réside dans la possibilité d'optimiser séparément la couche d'accroche et de la couche conductrice. Nous proposons à présent de dresser un bref état de l'art des techniques et des métaux envisageables pour le dépôt de la couche d'accroche et de la couche conductrice.

Comme son nom l'indique, la couche conductrice doit être constituée d'un métal de faible résistivité électrique. Les candidats les plus adaptés pour remplir cette condition sont l'Ag et le Cu. En effet, parmi les métaux usuels, il s'agit des métaux possédant les plus hautes valeurs de conductivité ($\rho_{Ag}=1,6\mu\Omega.cm$ et $\rho_{Cu}=1,7\mu\Omega.cm$). Ces dernières années, l'utilisation du Cu plutôt que l'Ag connaît un succès grandissant en raison de son plus bas coût. Cependant, en raison de son important coefficient thermique de diffusion, le Cu nécessite l'utilisation d'une couche d'accroche jouant le rôle de barrière pour éviter la contamination du silicium. En effet, le Cu diffuse dans le silicium, y compris à température ambiante, provoquant l'apparition de niveaux pièges dont le niveau d'énergie est situé au centre du gap. Des investigations sont actuellement en cours, notamment pour étudier les effets du vieillissement et de la température sur les performances des modules, notamment au Fraunhofer et à l'IMEC [39] [40].

Le dépôt de cette couche conductrice se fait généralement grâce à des techniques de dépôt électrochimique en solution : dépôt électrolytique ou technique dit LIP (Light-Induced Plating). Ces dernières sont introduites au paragraphe 7.2.2 de ce chapitre et sont décrites en détail au chapitre III.

La couche d'accroche doit quant à elle répondre à un certain nombre d'exigences : adhérence, faible résistance de contact, y compris sur surfaces peu dopées, stabilité en atmosphère oxydante... Sa conductivité doit être suffisante pour permettre le dépôt de la couche conductrice par voie électrochimique, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Dans le cas de l'utilisation du Cu comme couche conductrice, la couche d'accroche devra être choisie pour faire barrière de diffusion au Cu dans le Si.

Comme nous l'avons déjà évoqué au paragraphe précédent, une des voies prometteuses pour l'élaboration de couches d'accroche de faibles largeurs (variant entre 20 et 70 μ m) est l'impression d'encres ou de pâtes à base d'Ag par pad printing, jet d'encre ou jet aerosol. Ces techniques sont intensivement étudiées au Fraunhofer en combinaison avec un épaissement par LIP d'Ag [41]. Citons par exemple les résultats obtenus par A. Mette et al. avec une couche d'accroche en Ag réalisée par jet aerosol sur cellules en silicium monocristallin 12,5cm x 12,5cm avec AIBSF en face arrière (FF = 80,2% et η =17,8%) [38].

Une autre technique, également en cours d'investigation au Fraunhofer, est le frittage de poudres métalliques par laser. Dans ce cas, une poudre de particules métalliques, généralement à base d'Ag, W, Mo ZnO ou TiN, est déposée à la surface de la cellule. La poudre est fondue localement par balayage laser pour former les contacts (résolution \sim 30 μ m). Le reste de poudre est ensuite retiré. Les premiers résultats sur cellules de petite surface 1cm x 1cm ont montré des résultats encourageants (η =14,5% ; FF=78,5%), avec un dopage d'émetteur élevé de 18 Ω/\square [42]. Le contact formé dans ce cas est constitué d'une couche d'accroche en W épaissie par dépôt LIP d'Ag.

Enfin, une technique élégante permettant la formation de la couche d'accroche est le dépôt chimique de métal, souvent appelé dépôt « electroless ». Le principe de cette technique est introduit au paragraphe 7.2.5 de ce chapitre et sera détaillé dans le chapitre II.

Dans les deux derniers cas cités, il apparaît nécessaire d'ouvrir la couche anti-reflet avant de réaliser le dépôt métallique. Les deux principales méthodes d'ouverture de diélectrique utilisées actuellement sont la gravure au travers d'un masque et l'ablation laser. Cette dernière technique est la plus prometteuse, puisque compatible à des applications industrielles. Une approche encore plus ambitieuse, développée au Fraunhofer en partenariat avec RENA et Synova, consiste à réaliser l'ouverture laser de la couche anti-reflet dans un bain chimique de Ni afin de réaliser le dépôt de Ni, l'ablation de la couche anti-reflet et un surdopage sélectif en face avant simultanément [43]. Un dépôt LIP ou électrolytique d'Ag ou de Cu est réalisé ensuite.

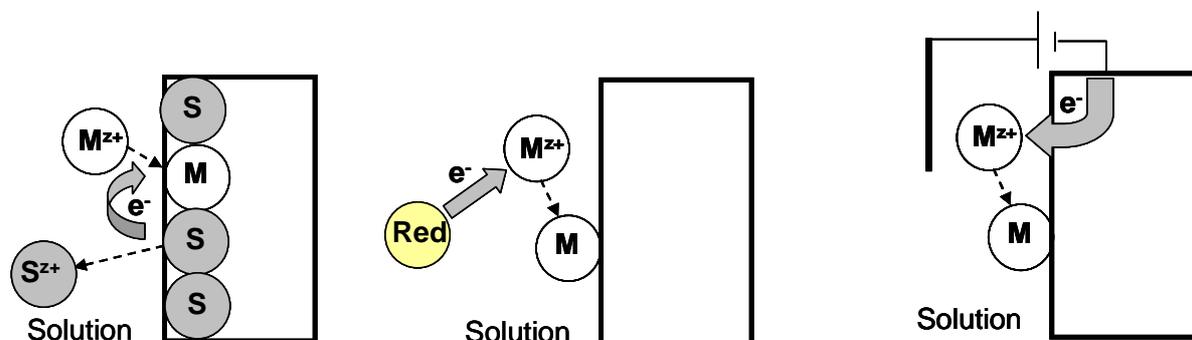
7.2.2 Présentation des méthodes électrochimiques

Les méthodes de métallisation électrochimiques connaissent un intérêt croissant ces dernières années. Elles semblent en effet présenter de nombreux avantages pour la réalisation des contacts des cellules photovoltaïques, à savoir une vitesse de dépôt élevée et un bas coût puisqu'elles s'effectuent à pression atmosphérique et basse température.

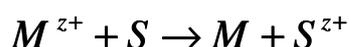
On distingue essentiellement trois techniques de métallisation par voie liquide dont le principe repose sur la réduction de cations métalliques M^{z+} , présents dans une

solution, en atome métallique M. La différence entre ces techniques est la nature de la source d'électrons permettant la réduction des cations, comme le représente la Figure I.28. Les électrons peuvent provenir :

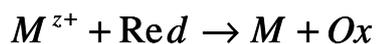
- du substrat (cas a) ou d'une espèce chimique en solution (cas b) : le dépôt est dit chimique
- d'une source extérieure de courant : le dépôt est dit électrolytique (cas c)



a) Dépôt par déplacement



b) Dépôt autocatalytique



c) Dépôt électrolytique

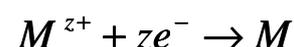


Figure I.28 - Principe schématique des différentes techniques de dépôts électrochimiques

La méthode de dépôt par déplacement consiste en la réaction d'oxydation et de remplacement des atomes de surface du substrat par une espèce métallique plus noble présente en solution sous forme ionique M^{z+} . La réaction globale peut se décomposer en deux demi-réactions d'oxydoréduction :



Généralement, le substrat est un métal dont le potentiel d'oxydoréduction doit être inférieur à celui du métal à déposer. Malgré la simplicité de cette technique et l'homogénéité des dépôts obtenus, l'épaisseur maximale qu'il est possible d'atteindre est limitée ($< 0,1 \mu\text{m}$) puisque la réaction cesse dès que le substrat est recouvert.

Si l'espèce réductrice est une espèce ionique soluble, deux cas de figure sont à distinguer :

- le dépôt par précipitation :

La réduction des ions M^{z+} est spontanée au contact de la solution réductrice et le dépôt se produit sur le substrat, dans la solution et sur les parois du récipient. On utilise notamment ce type de dépôt pour la fabrication de miroirs d'argent. Cependant, la vitesse de dépôt de cette technique est difficilement contrôlable.

- le dépôt autocatalytique ou electroless (cf chapitre II) :

Les cations M^{Z+} sont complexés, empêchant la réduction spontanée des ions. Le processus de dépôt est donc déclenché par la présence d'un catalyseur. Cette méthode sera davantage détaillée dans le chapitre II. Les métaux pouvant être déposés par voie autocatalytique et catalyseurs de la réaction sont les suivants : Cu, Ag, Ni, Au, Pd, Pt, Fe, Co.

Comme nous l'avons évoqué, le dépôt electroless est particulièrement intéressant pour l'élaboration de la couche d'accroche : basse température, pression atmosphérique, autoalignement du dépôt puisqu'une couche diélectrique, par exemple la couche anti-reflet, peut servir de masque de métallisation. Le métal généralement choisi pour les applications photovoltaïques, parmi ceux listés ci-dessus, est le Ni. Son atout principal par rapport aux autres métaux est la possibilité de former des siliciures de Ni à basse température (Ni_2Si entre 200°C et 400°C et $NiSi$ entre 400°C et 700° C), ce qui a pour effet d'améliorer la résistivité de contact, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 6.2 de ce chapitre. Cette dernière propriété permet de l'envisager pour contacter des émetteurs peu dopés en surface ($< 10^{20} cm^{-3}$). Notons également, comme en témoigne la Figure I.29, que la résistivité de la couche $NiSi$ formée est relativement faible, comparable au siliciure $TiSi_2$ (formé dans le cas des contacts évaporés Ti/Pd/Ag). Toutefois, l'épaisseur de Si consommé lors de la formation du $NiSi$ (1,8nm par nm de métal), bien qu'inférieure à celle du $TiSi_2$, est à prendre en compte pour éviter l'endommagement de l'émetteur. Ce point sera étudié au chapitre IV. Les contacts Pd/Si ou Pd_2Si/Si ne peuvent être utilisés pour le contact des émetteurs n+ de cellules photovoltaïques à cause de leur haute barrière de contact induisant une forte résistance de contact. Le dépôt d'Ag par voie electroless est difficilement envisageable pour des applications industrielles en raison de l'instabilité des bains et surtout des problèmes d'adhérence sur Si (pas de formation de siliciure d'Ag à basse température).

Silicide	CoSi ₂	Pd ₃ Si	PtSi	NiSi	NiSi ₂	TiSi ₂
Thin film resistivity (μohm-cm)	14–20	25–35	28–35	14–20	35–50	13–20 C54-TiSi ₂
Si consumed per nm of metal (nm)	3.6	0.7	1.3	1.8	3.6	2.3
Formation temperature (°C)	600–700	200–500	300–600	400–600	600–700	600–700
Melting temperature (°C)	1326	1394	1229	992	992	1500
Eutectic temperature (°C)	1204	816	830	964	964	1330
Schottky barrier height on n-type Si	0.64	0.74	0.87	0.67	0.7	0.6
B.p. of most volatile fluoride (°C)	CoF ₂ 1400	PdF ₂ red heat	PtF ₆ 58m	NiF ₂ 1000s	NiF ₂ 1000s	TiF ₄ 284s
B.p. of most volatile chloride (°C)	CoCl ₂ 1049	PdCl ₂ 500d	PtCl ₃ 435m	NiCl ₂ 973s	NiCl ₂ 973s	TiCl ₄ 136
B.p. of most volatile bromide (°C)	CoBr ₂ 678	PdBr ₂	PtBr ₄ 180d	NiBr ₂ 963	NiBr ₂ 963	TiBr ₄ 230

Figure I.29 – Propriétés des siliciures communément utilisés pour la formation de contacts ohmiques sur Si [30]

Le troisième type de dépôt représenté sur la Figure I.28 est le dépôt électrolytique. Dans ce cas, la réduction des cations présents en solution est possible grâce aux électrons provenant d'une source de courant extérieure, qui par conséquent doit être reliée directement au substrat à métalliser. Il existe un grand nombre de métaux pouvant être déposés par dépôt électrolytique à partir d'une solution aqueuse : Cu, Ag, Ni, Pt, Cr, Pb, Fe, Zn, Au, Co, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Sn, Ir...

Une technique de dépôt électrolytique originale est celle appelée LIP (« Light-Induced Plating »). La différence avec un dépôt électrolytique classique est que la ré-

duction des cations en solution se fait dans ce cas non plus grâce à l'injection d'un courant par le biais d'un générateur mais grâce au courant photo-généré par la cellule placée dans le bain sous éclairage. Un des gros avantages de la technique LIP par rapport au dépôt électrolytique est qu'il n'est pas utile de prendre contact sur les lignes à métalliser. De plus, le dépôt obtenu par LIP est plus homogène en épaisseur que dans le cas du dépôt électrolytique. En effet, dans ce dernier cas, l'épaisseur du dépôt diminue le long des lignes à métalliser avec la distance par rapport au point d'injection du courant en raison de la chute de potentiel. Pour davantage de détails concernant les techniques de dépôts électrolytiques et LIP, on pourra se reporter au chapitre III.

De nombreuses entreprises proposent des solutions chimiques (electroless, électrolytiques ou LIP) pour des applications photovoltaïques : Technic, Macdermid, Dow, Enthone...

7.2.3 L'épaississement électrochimique de contacts sérigraphiés

Une des approches pour l'amélioration des contacts des cellules photovoltaïques est l'amélioration de contacts sérigraphiés par épaississement électrolytique ou par LIP.

En raison de la demande industrielle grandissante de cellules à haut rendement, des équipements de métallisation électrochimique in-line (LIP et dépôts électrolytiques) ont été récemment mis au point par plusieurs entreprises. Les métaux pouvant être déposés sont en général l'Ag et le Cu (couche conductrice), le Ni (couche d'accroche ou barrière au Cu), le Sn (pour la soudabilité). On pourra citer les principales entreprises ayant développé des machines de dépôt :

- SCHMID :

D'après les travaux de A. Mette et al., en partenariat avec Schmid, des épaississements LIP d'Ag sur cellules industrielles standards en silicium multicristallin de 15,6cm x 15,6cm ont montré un gain en absolu de 0,4% en rendement et 0,6% en FF, comme indiqué sur la Figure I.30.

Process step	V_{oc} [mV]	j_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
Before LIP	600 ± 1	31.9 ± 0.1	76.5 ± 0.3	14.6 ± 0.1
After LIP	600 ± 1	31.8 ± 0.1	78.1 ± 0.3	15.0 ± 0.1

Figure I.30 - Paramètres I-V de 5 cellules standards industrielles de 15,6cm x 15,6cm en Si multicristallin avant et après LIP publiés par A. Mette et al. [44]

- RENA :

Des gains absolus de rendement de 0,5% par rapport à une cellule standard sérigraphiée ont été obtenus en réalisant des épaississements électrolytiques Ni/Cu/Sn sur des lignes fines de 85µm déposées par stencil printing [45].

- TECHNIC, Inc. :

Des gains de 0,4% en rendement ont été reportés dans le cas d'épaissements LIP d'Ag sur cellules standards par la société Technic, Inc [46].

Evidemment, le potentiel de ces équipements de dépôts électrolytiques ou LIP est encore plus important si l'on remplace la sérigraphie par des couches d'accroche moins larges et de meilleure qualité électrique.

7.2.4 Les cellules à contacts électrochimiques utilisant une couche d'accroche NiP electroless : état de l'art

Les premiers travaux de développement des dépôts electroless de Nickel-phosphore (NiP) sont ceux de Brenner et Riddel [47], suivis de ceux de Sullivan et Eigner en 1957, qui investiguèrent la possibilité de créer des contacts ohmiques sur Si dopé p et n [48].

L'utilisation des dépôts electroless de Nickel-phosphore (NiP) comme couche d'accroche pour la fabrication de contacts électrochimiques remonte aux années 1980. Depuis, de nombreux papiers ont été publiés sur le sujet [49] [50][51][52]. D.S. Kim et al. reportent en 2005 des hauts rendements à 21,4% obtenus sur cellule de surface 6,7cm x 6,7cm de structure PERL (Passivated Emitter Rear Locally Diffused) sur Si FZ avec émetteur sélectif. Les contacts en face avant et arrière sont constitués d'un empilement d'une couche d'accroche NiP déposée par electroless et épaissie par dépôt électrolytique de Cu [53]. En 1994, Siemens Solar a démontré des rendements de 16,5% avec la structure HEPC (High Efficiency Plated Contact) sur une ligne de production pilote de 5000 cellules en silicium de type p Cz de 100cm² [54]. Les contacts en face avant sont réalisés par un dépôt electroless de NiP suivi d'un dépôt électrolytique d'argent sur un émetteur de 100Ω/□.

La plus célèbre des cellules utilisant des contacts réalisés entièrement par électrochimie est sans nul doute la cellule à contacts enterrés, connue sous le nom de LGBC (Laser Grooved Buried Contact) développée par Green et Wanham en 1985 à l'UNSW [55]. Comme représenté sur la Figure I.31, les contacts enterrés en face avant et la métallisation en face arrière sont constitués d'un empilement de couches NiP/Cu déposées par electroless pour permettre l'obtention de lignes fines en face avant (environ 50µm), de bonne conductivité de métal (épaisseur ~ 20µm) et avec une faible résistance de contact (~ 1,7 µΩ.cm) [16]. Cette technologie est également constituée d'un émetteur sélectif en face avant avec des zones peu dopées sous les contacts, limitant la recombinaison en surface et améliorant la réponse aux faibles longueurs d'onde. L'utilisation de contacts NiP/Cu permet de réduire le coût des matériaux par rapport aux contacts sérigraphiés. Cependant, les modules de cellules à contacts enterrés restent 0,38\$/W plus chers que les modules avec contacts sérigraphiés [16]. Ce type de cellule a été commercialisé par BP Solar il y a plus de 10 ans et reste une technologie clé pour la recherche dans l'industrie. Des rendements proches de 20,5% sont répertoriés avec la structure LGBC (résultats ligne pilote : 18% et 15,6% sur Si monocristallin et Si multicristallin respectivement sur 15,6cm x 15,6cm).

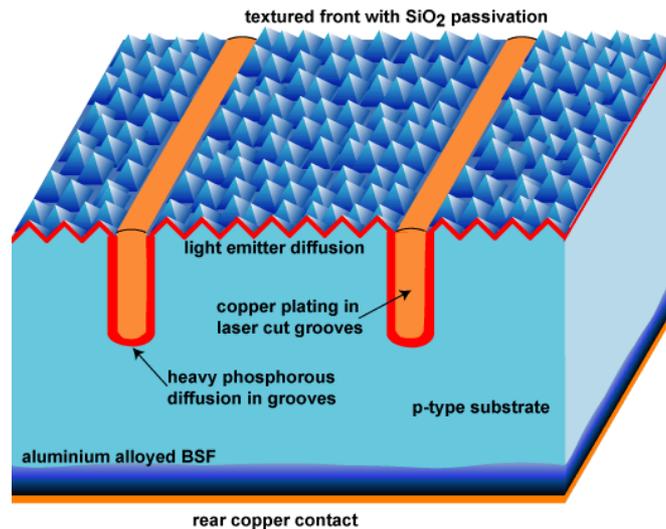


Figure 1.31 – Représentation schématique de la structure de la cellule à contacts enterrés UNSW [4]

Depuis, de nombreux développements, en partenariat avec le Fraunhofer Institut et l'entreprise Synova (spécialiste en technologie laser), sont menés pour optimiser la formation des tranchées et le dopage sous les contacts afin d'en faire un procédé encore plus économique. Deux autres structures populaires à contacts enterrés mises au point à l'UNSW sont la structure à contacts arrières interdigités à dopage laser de type n (appelée IBBC : Interdigitated Backside Buried Contact) représentée sur la Figure 1.32 a) et la structure bifaciale avec contacts autoalignés et dopage laser (appelée DSBC : Double Side Buried Contact) représentée sur la Figure 1.32 b).

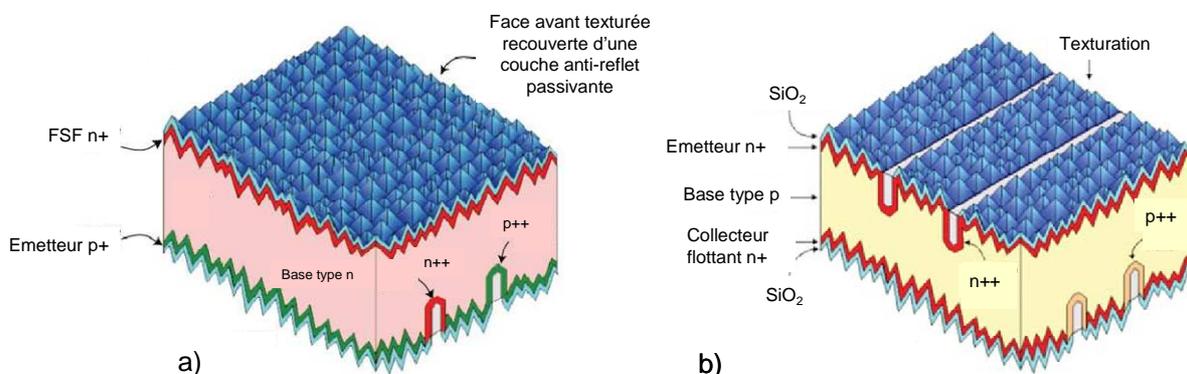


Figure 1.32 – Structures à contacts enterrés développées à l'UNSW a) cellule à contacts arrière interdigités à dopage laser de type n et b) cellule bifaciale de type p avec contacts autoalignés et dopage laser [56]

En 2003, des investigations furent menées en vue de remplacer le dépôt électroless de Cu par un dépôt électrolytique de Cu, plus rapide [57].

Une autre approche innovante, qui utilise cette fois des contacts électrochimiques en face avant, est la structure à émetteur sélectif. Les avantages de ce type de structure, bien connus depuis des années, reposent sur les bénéfices du faible dopage de l'émetteur et d'un dopage élevé sous les contacts, assurant une faible résistance de

contact. Le procédé est plus simple que dans le cas des structures à contacts enterrés précédemment décrites. Un des principaux défis liés à l'utilisation de ce type de cellule est l'ouverture du diélectrique constituant la couche anti-reflet. Les récents progrès en matière de technologies laser pour le photovoltaïque permettent de contrôler l'ouverture de diélectrique sans endommager l'émetteur [58] [59] [60] [61] [62].

On applique généralement pour ce type de structure un empilement NiP/Ag ou NiP/Cu, où le NiP est déposé par electroless alors que l'Ag ou le Cu sont déposés par dépôt LIP. Le principal avantage de ce type de dépôt est l'absence d'alignement des contacts puisque la couche de diélectrique anti-reflet peut être utilisée comme masque de métallisation.

Au Fraunhofer, des expériences préliminaires concernant les contacts NiP electroless/Ag LIP sur cellules de petite surface en Si FZ avec émetteur n^+ $50\Omega/\square$ ont donné des résultats encourageants, comme nous pouvons le voir dans le Tableau I-4. L'ouverture de la couche anti-reflet est faite grâce une gravure au travers d'un masque polymère ou par laser. La largeur finale des lignes métallisées est de l'ordre de $30\mu\text{m}$ environ pour $15\text{-}20\mu\text{m}$ d'épaisseur. M. Aleman et al. a également démontré la possibilité de contacter un émetteur profond et peu dopé en surface de $120\Omega/\square$ grâce à la couche d'accroche electroless NiP recuite à basse température.

Tableau I-4 – Résultats obtenus au Fraunhofer avec des contacts NiP electroless/Ag LIP sur émetteur $50\Omega/\square$ et $120\Omega/\square$

Surface	Wafer	Emetteur (Ω/\square)	Couche anti-reflet	V_{oc} (mV)	J_{cc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)	Ref
4cm ²	Si FZ	50	SiO ₂ gravé	660,9	38,9	73,4	18,9	[63]
25cm ²	Si Cz	50	SiN _x gravé	616,7	36,4	78,2	17,6	[64]
25cm ²	Si Cz	50	SiN _x ouvert au laser	610,2	36,5	78,3	17,5	[64]
4cm ²	Si FZ	120	SiO ₂ gravé	669,1	38,1	80,4	20,5	[65]

Depuis, le procédé n'a cessé d'être amélioré et les dernières avancées se focalisent sur l'utilisation du laser afin de réaliser en une seule étape l'ouverture de la couche anti-reflet, le surdopage sous les contacts pour élaborer un émetteur sélectif [66]. Ce procédé est généralement appelé LCP (Laser Chemical Processing) et a été repris pour des applications potentielles industrielles par RENA. Plus récemment, avec l'amélioration des bains LIP commerciaux de Nickel, des investigations sont en cours au Fraunhofer sur la réalisation de contacts Ni/Ag ou Ni/Cu intégralement par dépôt LIP en face avant [67].

La combinaison laser/dépôts électrochimiques a aussi fait l'objet d'investigations à l'UNSW avec la structure LDSE (Laser Doped Selective Emitter). Pour plusieurs entreprises, comme Shinsung en Corée du sud, cette nouvelle techno

(dopage laser + electroless NiP + LIP) est utilisée pour remplacer la sérigraphie en face avant avec des rendements de 18-19% comparés au 17% de SP tout en conservant des coûts minimaux par cellule. Le dopage laser combiné aux métallisations électrochimiques est également utilisé pour la métallisation des cellules de type n inversé [56]. Enfin, la technologie PLUTO, mise au point à l'UNSW depuis 1985 puis développée en 2009 pour application industrielle par l'entreprise SunTech Power, est basée sur la structure PESC (Passivated Emitter Solar Cell), qui possède un émetteur sélectif et une métallisation électrochimique autoalignée Ni/Cu en face avant. Les rendements répertoriés sur ligne pilote sont de 19,4% (SiCz monocristallin) et 17,5% (Si Cz multicristallin) [68].

Enfin, l'IMEC a également obtenu des rendements prometteurs de 19% sur des structures i-PERC de 12,5cm x 12,5cm avec des contacts électrochimiques Ni/Cu en face avant de 70µm de largeur [40].

8 Conclusion

Ce chapitre a permis de rappeler les principes fondamentaux des cellules photovoltaïques en silicium. Grâce au calcul des pertes résistives et optiques engendrées par la grille en face avant, nous avons montré le potentiel offert par les contacts électrochimiques, utilisant l'Ag ou le Cu comme métal conducteur, par rapport aux contacts sérigraphiés standards. Le compromis à trouver consiste à minimiser à la fois les pertes résistives et les pertes optiques dues à la réflexion de l'éclairement incident par le métal de la grille. L'état de l'art du paragraphe 7 montre l'intérêt grandissant des techniques de dépôt électrochimique, notamment pour les cellules photovoltaïques à haut rendement.

Nous allons à présent décrire le principe et les caractéristiques des différentes techniques de dépôt électrochimique que nous avons choisi d'étudier et de mettre au point pendant cette thèse : les dépôts electroless (couche d'accroche) ainsi que les dépôts électrolytiques et LIP (couche conductrice).

II Les dépôts electroless

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, le dépôt electroless est une technique de métallisation par voie liquide dont la spécificité est qu'elle ne requiert pas de prise de contact. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur la description de deux techniques de métallisation dite electroless : le dépôt autocatalytique de nickel-phosphore (NiP) et une nouvelle technique par pulvérisation, appelée procédé de dépôt chimique dynamique et baptisé procédé « Jet Metal ». Une analyse détaillée a été menée afin d'optimiser chaque technique de dépôt et d'évaluer leur utilisation potentielle pour la réalisation des contacts d'une cellule photovoltaïque.

1 Les dépôts autocatalytiques

1.1 Principe et aspect électrochimique

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



Où Ox est la forme oxydée de l'agent réducteur Red

La théorie du potentiel mixte [69] permet d'écrire cette réaction globale comme la somme de deux demi-réactions d'oxydoréduction ayant lieu simultanément. Les cations métalliques sont adsorbés sur la surface catalytique et réduits suivant la réaction cathodique partielle ci-dessous :



La réaction partielle anodique source d'électrons est l'oxydation de l'agent réducteur Red , lui aussi adsorbé à la surface et s'écrit :



Une fois la réaction initiée et le film métallique déposé, la réaction continue puisque le métal est lui-même catalyseur de l'oxydation du réducteur. Les métaux pouvant être déposés par voie autocatalytique et catalyseurs de la réaction sont : Cu, Ag, Ni, Au, Pd, Pt, Fe, Co... [70]. L'origine du mécanisme catalytique serait liée à la présence de lacunes dans les couches électroniques de ces matériaux. En effet, ces métaux présentant une sous-couche électronique d et parfois s incomplète, ils pourront :

- fixer des électrons appartenant à une espèce adsorbée
- coupler leur électron avec ceux de l'adsorbat dans des liaisons fortes

- céder des électrons de leur bande de valence

Il est à noter toutefois que certains métaux présentent une activité catalytique faible, voir inexistante dans certaines conditions. Plusieurs facteurs à l'origine de ce phénomène peuvent être cités : incompatibilité entre le métal et le réducteur employé (faible capacité d'adsorption, instabilité des composés métalliques formés...), présence d'un oxyde de surface sur le métal [71], adsorption par le métal d'espèces non actives présentes dans le bain [72]...

Les équilibres des réactions partielles II-2 et II-3 sont caractérisés par les potentiels redox des couples Ox/Red et M^{z+}/M qui s'écrivent selon la loi de Nernst [73] :

$$V_{Ox/Red} = V_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad II-4$$

$$V_{M^{z+}/M} = V_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{M^{z+}} \quad II-5$$

Avec

$V_{Ox/Red}^0$ et $V_{M^{z+}/M}^0$: potentiels standards en Volts des couples Ox/Red et M^{z+}/M respectivement pris par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) dans les conditions standards (température de 25°C, pression de 1bar et concentrations des solutions ioniques de 1mol.L^{-1})

z : valence de l'ion

F : constante de Faraday = 96 500C/mol

C_{Ox} , C_{Red} et $C_{M^{z+}}$: concentrations des espèces en solution en mol.L^{-1}

A l'équilibre, il s'établit alors un potentiel d'équilibre, appelé le potentiel mixte V_m , au niveau du substrat où se déroule la réaction et le courant anodique i_a d'oxydation du réducteur Red est égal au signe près au courant cathodique i_c de réduction des cations M^{z+} comme le montre la Figure II.1.

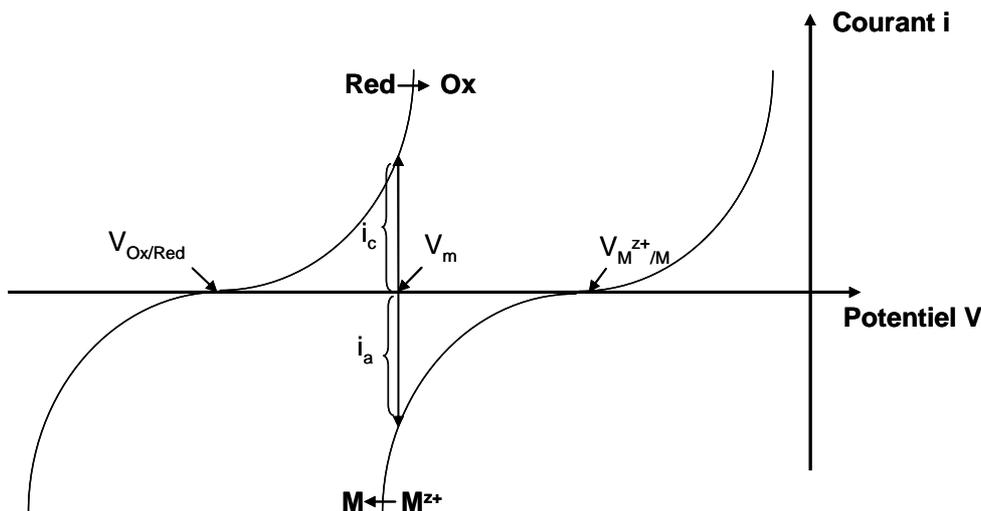


Figure II.1 – Représentation schématique des courbes (i - V) d'oxydation du réducteur et de réduction des cations dans le cas d'un dépôt électroless

L'équation II-6 n'est thermodynamiquement possible que si :

$$V_{M^{Z+}/M} > V_{Ox/Red} \quad II-6$$

De plus, afin d'éviter que le substrat à métalliser ne joue le rôle de pompe à électrons, il faut aussi que :

$$V_{M^{Z+}/M} > V_{substrat} \quad II-7$$

1.2 Composition du bain autocatalytique

Un bain autocatalytique comprend les principaux composants suivants :

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

Le rôle d'un complexant est d'abaisser la concentration des cations métalliques libres de manière à prévenir toute précipitation métallique au sein de la solution qui mènerait à la décomposition spontanée du bain. Son addition a donc pour conséquence de déplacer $V_{M^{Z+}/M}$ et V_m vers les potentiels négatifs. Toutefois, le degré de complexation ne doit pas être trop grand afin d'éviter une vitesse de dépôt trop faible.

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

- les stabilisants :

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

- les agents exaltants ou accélérateurs

Ils augmentent le pouvoir réducteur de certaines molécules.

- les agents mouillants

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

La stabilité et la vitesse de dépôt d'un bain autocatalytique sont donc déterminées par le choix de divers paramètres : le type et les concentrations des réactifs, le degré de complexation des cations, le pH et la température de la solution [70] [63].

1.3 L'initiation des dépôts

1.3.1 Les techniques d'activation de surface

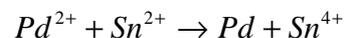
La métallisation d'un matériau non catalytique, comme c'est le cas par exemple des semiconducteurs, requiert en général une préparation spécifique de la surface. Plusieurs procédés sont utilisés pour le traitement des surfaces non catalytiques : le bombardement plasma dans une enceinte en présence d'un gaz (O_2 , N_2 ou NH_3) par greffage de groupements oxygénés ou azotés, l'implantation ionique [74], l'évaporation [75] ou le sputtering [76] de couches de métaux catalytiques, l'activation par laser [77]...

Dans le cas des semiconducteurs, la technique la plus courante est l'activation par voie chimique dans une solution contenant des ions Pd^{2+} . Les deux étapes de ce type d'activation sont résumées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 - Technique d'initiation de dépôts electroless par voie chimique

Etapes	Description
Sensibilisation	$SnCl_2 + HCl$
Activation	$PdCl_2 + HCl$

Lors de l'étape de sensibilisation, les ions stanneux Sn^{2+} s'adsorbent à la surface du substrat. Ce dernier est ensuite plongé dans une solution contenant des ions Pd^{2+} lors de l'étape dite d'activation. Il est généralement admis dans la littérature [69] qu'il se produit une réaction d'oxydoréduction à la surface du substrat à métalliser dont l'équation est donnée ci-dessous.



II-8

Le Pd étant un métal noble catalytique, le dépôt autocatalytique du métal à déposer s'initie ensuite à partir de ces germes de palladium métallique formés. Dans les cas particuliers de l'activation sur silicium et GaAs [78] [79] [80], l'étape de sensibilisation n'est pas indispensable et l'immersion dans la solution de palladium suffit à initier le dépôt grâce à la réaction de déplacement entre le semiconducteur et les ions Pd^{2+} .

Les méthodes évoquées précédemment ne peuvent être envisagées pour la réalisation de contacts de cellules photovoltaïques principalement à cause de leur coût élevé et de leur complexité de mise en œuvre. Nous avons donc choisi d'expérimenter d'autres modes d'initiation de dépôt electroless plus adaptés à nos applications : l'initiation par contact, la photo-activation et le comportement pseudo-catalytique du silicium en milieu basique. La description de ces techniques est détaillée dans les paragraphes suivants.

1.3.2 Notions d'électrochimie des semiconducteurs

Pour comprendre le comportement des semiconducteurs dans les solutions electroless et les mécanismes impliqués lors de l'initiation des dépôts, il est nécessaire de traiter l'électrolyte selon la théorie des niveaux fluctuants, d'après un modèle proposé par Gerisher [81]. Un certain nombre de définitions s'imposent afin d'appréhender ce modèle :

- Les niveaux énergétiques des états inoccupés et occupés E_{ox} et E_{red}

Ils correspondent aux niveaux d'énergie pour lesquels la probabilité $W(E)$ d'un électron d'être porté par l'espèce oxydée ou réduite est maximale. $W(E)$ est représentée sous la forme de deux gaussiennes centrées sur E_{ox} et E_{red} sur la Figure II.2.

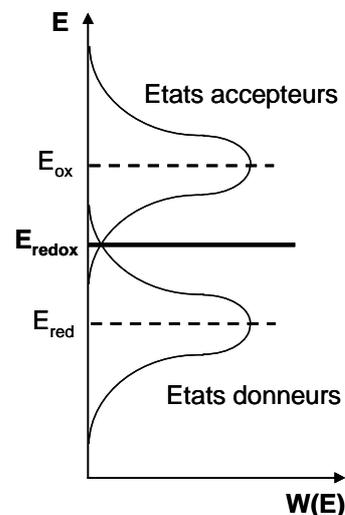


Figure II.2 – Distribution des niveaux énergétiques des espèces d'un couple redox

- La couche de solvation

Il s'agit de la couche des espèces agissant comme solvant autour d'une espèce en solution. Dans notre cas, les ions métalliques sont entourés d'une couche de solvation constituée de molécules d'eau puisque l'atome d'oxygène électronégatif que comprend la molécule d'eau (H_2O) est attractif d'un point de vue électrostatique pour la charge positive de l'ion métallique. L'épaisseur et la densité des molécules de solvation dépendent essentiellement de la charge de l'ion et de sa taille.

- L'énergie de réorganisation λ de la couche de solvation

Elle vaut la différence entre les niveaux énergétiques E_{ox} et E_{red} et correspond en d'autres termes à l'énergie nécessaire au transfert d'un électron de l'espèce oxydée à l'espèce réduite. Elle est liée à l'énergie standard du couple redox associé comme suit :

$$E_{red} = E_{redox}^0 - \lambda \quad II-9$$

$$E_{ox} = E_{redox}^0 + \lambda \quad II-10$$

Avec $E_{redox}^0 = -qV_{redox}^0$

Le niveau de Fermi E_{redox} associé au couple redox est fonction de la concentration des espèces oxydées (C_{ox}) et réduites (C_{red}) suivant l'expression :

$$E_{redox} = E_{redox}^0 - \frac{RT}{N} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad II-11$$

Avec

$N = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; le nombre d'Avogadro
 $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; la constante des gaz
 T = la température

La mise en contact d'un semiconducteur et d'un électrolyte conduit à l'établissement d'une jonction. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque le niveau de Fermi du semiconducteur et le niveau de Fermi associé au couple redox de la solution électrolytique sont alignés.

La Figure II.3 représente le schéma du diagramme énergétique après mise en contact d'un semiconducteur de type n et d'une solution électrolytique contenant un couple redox dont le potentiel standard est compris entre la bande de valence et la bande de conduction et dans le cas où $C_{ox}=C_{red}$ et $E_{redox} = E^0_{redox}$.

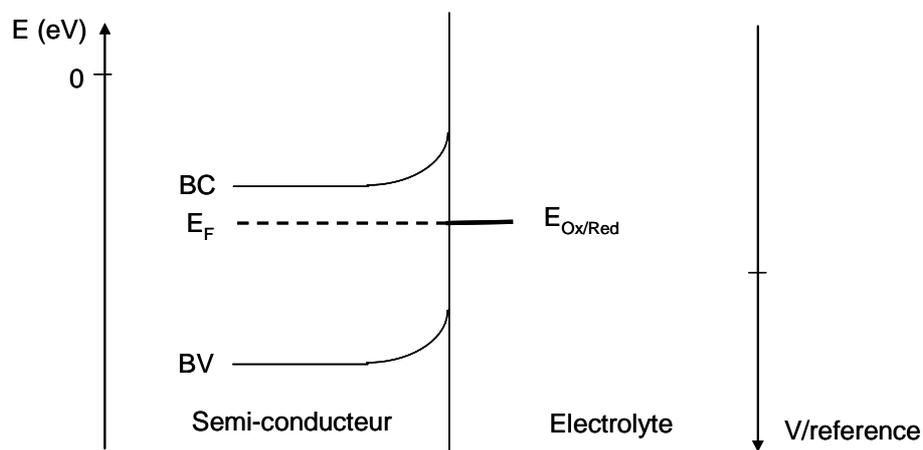


Figure II.3 – Schéma du diagramme énergétique d'une interface semiconducteur type n /électrolyte à l'équilibre

Comme dans le cas d'une jonction pn, il apparaît une barrière de potentiel interne V_b , induisant une courbure des bandes, côté semiconducteur. Une chute de potentiel est également présente côté solution mais de manière moins étendue puisque la concentration de charge est généralement supérieure dans la solution (10^{20} à 10^{21}cm^{-3}) que dans le semiconducteur (10^{16} à 10^{20}cm^{-3}).

Notons qu'il n'est pas possible de mesurer directement le potentiel de l'électrolyte. En pratique, on mesure le potentiel du semiconducteur plongé dans l'électrolyte par rapport à une électrode de référence, puisqu'à l'équilibre le niveau de Fermi du semiconducteur est aligné au niveau redox de l'électrolyte. En physique, le zéro de l'énergie est le niveau d'un électron dans le vide alors qu'en électrochimie, il s'agit du niveau de Fermi de l'électrode normale à hydrogène (ENH) dans les conditions standards. Il est cependant possible de corréler les deux échelles : l'énergie de l'ENH est située 4,5eV sous le niveau du vide.

Le transfert de charge dans le semiconducteur ne peut s'effectuer que par la bande de conduction, la bande de valence ou éventuellement par les états de surface du semiconducteur si leur densité n'est pas négligeable. La réduction ou l'oxydation d'une espèce chimique sera déterminée par la position relative des niveaux énergétiques électroniques du couple redox et ceux de la surface du semiconducteur. Si l'on ne tient pas compte des états de surface, les mécanismes de transfert de charges possibles à l'interface semiconducteur/électrolyte sont listés dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 – Mécanismes de transfert de charge à l'interface semiconducteur/électrolyte

Mécanisme	Description
Capture d'électron	de la bande de conduction à l'espèce oxydée
Injection d'électron	de l'espèce réduite à la bande de conduction
Capture de trou	de l'espèce réduite à la bande de valence
Injection de trou	de la bande de valence à l'espèce oxydée

2 Les dépôts electroless NiP

L'origine du dépôt autocatalytique de nickel remonte au XIX^{ème} siècle avec A. Wurtz [82] qui observa pour la première fois la réduction des cations de nickel par l'hypophosphite de sodium en 1844. Par la suite, d'autres travaux furent menés pour étudier cette réaction, notamment par P. Breteau [83] en 1911 et F.A. Roux, auteur d'un brevet en 1916 [84]. En 1946, Brenner et Riddell [47] publièrent un article décrivant un procédé de dépôt pour la première fois contrôlé. Au fil des années, de nombreux travaux furent menés, ce qui permit un essor industriel fulgurant à partir de 1960 pour des applications aussi diverses que l'automobile, l'industrie chimique et pétrolière, la micro-électronique... Aujourd'hui, les dépôts electroless de nickel sont incontestablement les dépôts autocatalytiques les plus utilisés. Les raisons principales de cet intérêt commercial et industriel sont la simplicité de sa mise en œuvre et les propriétés particulièrement attractives des dépôts : uniformité d'épaisseur, résistance à la corrosion, résistance à l'usure, bonne dureté, faible résistance de contact sur silicium...

2.1 Composition des bains de nickel electroless

Les propriétés physiques et chimiques des dépôts de nickel déposés par voie autocatalytique dépendent de la composition et des conditions de fonctionnement du bain de métallisation. Les principaux composants utilisables répertoriés dans la littérature [85] sont résumés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 – Composition des bains electroless de nickel

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

Comme nous le verrons plus loin, les réactions d'oxydation du réducteur s'accompagnent souvent d'autres réactions, conduisant par exemple à l'incorporation dans la couche déposée de phosphore dans le cas de l'hypophosphite ou de bore dans le cas du borohydrure et de l'amino-borane. Les films de nickel ainsi déposés ne sont donc en général pas purs, sauf dans le cas d'utilisation de l'hydrazine comme agent réducteur, mais contiennent une quantité de phosphore (de 1 à 14% atomique) ou de bore. Les dépôts NiB n'ont pas connu un succès équivalent aux dépôts NiP malgré des propriétés comparables, principalement à cause de la complexité chimique des bains, et par voie de conséquence leur coût supérieur. De plus, l'instabilité constante des premiers bains et les problèmes de vieillissement des solutions ont abouti à un manque d'informations générales disponibles sur ce type de dépôt. Nous avons donc choisi de travailler avec les dépôts NiP pour nos applications.

2.2 Mécanisme réactionnel du dépôt NiP

Le réducteur le plus utilisé pour réaliser des dépôts électroless NiP est l'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2). Ce dernier se dissout dans l'eau sous la forme d'ions H_2PO_2^- qui s'adsorbent à la surface du substrat à métalliser. Dans la littérature [86], la réduction catalytique des ions Ni^{2+} par l'hypophosphite (H_2PO_2^-) est couramment représentée par l'équation suivante :



Néanmoins, cette équation simplifiée ne rend pas compte de toutes les réactions se produisant lors du dépôt de NiP, et notamment celle aboutissant à l'incorporation du phosphore dans le film déposé.

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

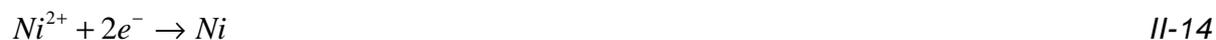
- le dégagement d'hydrogène
- l'incorporation du phosphore dans le film déposé
- la génération d'ions hydrogène H^+
- la consommation de l'agent réducteur largement inférieure à 100 %
- le ratio molaire nickel déposé/agent réducteur consommé en général inférieur ou égal à 1

Le premier modèle permettant d'expliquer les réactions du dépôt de NiP utilisant l'hypophosphite de sodium fut proposé par A. Brenner et G.E. Riddell [47], qui postulèrent que le réducteur du nickel était l'atome d'hydrogène. Cette « théorie de l'hydrogène atomique » fut supportée par de nombreux auteurs mais ne permet pas d'expliquer certains phénomènes, comme la réduction simultanée du nickel et de l'hydrogène. Un deuxième mécanisme, connu sous le nom de « transfert hybride », fut suggéré d'abord par P. Hersch [87], puis modifié par la suite par R.M. Lukes [88], où l'hypophosphite est considéré comme un donneur d'ions hybride H^- . Plus récemment, P. Cavalotti et G. Salvago [89] proposèrent une explication très complète connue sous le nom de théorie de l'ion hybride. Dans la littérature, le dépôt électroless de NiP est conventionnellement décrit grâce à un quatrième mécanisme dit électrochimique [86]. D'après ce modèle simplifié, la réaction peut être considérée comme la somme de deux demi-réactions partielles :

Réaction anodique : oxydation de H_2PO_2



Réactions cathodiques :



2.3 Montage expérimental et préparation des échantillons

Le montage expérimental utilisé pour le dépôt electroless de nickel est schématiquement représenté sur la Figure II.4.

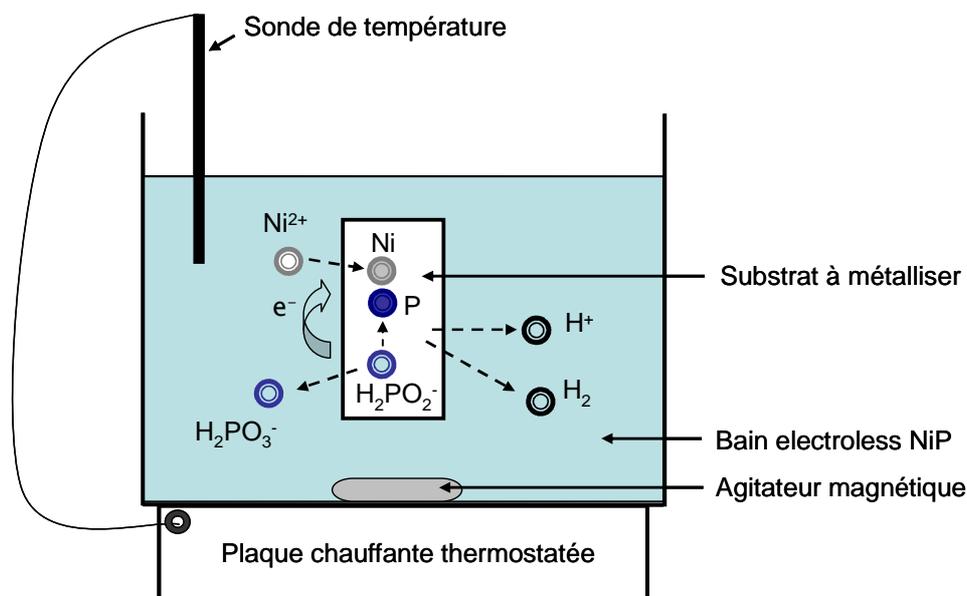


Figure II.4 – Schéma du montage expérimental de dépôt electroless de NiP

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

Avant immersion dans le bain, tous les échantillons de silicium ont été dégraissés par rinçage dans l'acétone puis dans l'éthanol. Ils ont ensuite été immergés pendant 1 min dans une solution HF à 2% pour éliminer l'oxyde natif.

3 Les dépôts NiP en milieu acide

3.1 Description du bain utilisé

Le but du travail a été d'étudier les dépôts électroless de NiP obtenus en milieu acide et d'évaluer comment ceux-ci pouvaient être utilisés pour la fabrication des contacts des cellules photovoltaïques. Pour réaliser les dépôts, nous avons utilisé la solution NIPOL MPB fournie par la société « Technic » (anciennement « Procédé Capol »). Il s'agit d'un bain très stable de nickel chimique contenant des cations de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur.

Les conditions expérimentales nécessaires au bon fonctionnement du procédé sont indiquées dans le Tableau II-4. D'après les données fournies par le fabricant du bain, le pourcentage atomique de phosphore contenu dans les films obtenus est d'environ 6%.

Tableau II-4 – Conditions opératoires du bain électroless NiP acide

Concentration en ions Ni ²⁺	30g.L ⁻¹
Concentration en hypophosphite de sodium	6g.L ⁻¹
Température	85°C
pH	4,5 – 5,5
Vitesse	~ 10µm.h ⁻¹

Une attention particulière est à porter sur la régulation de la température : au delà de 90°C, les dangers de décomposition du bain sont importants.

Les échantillons utilisés pour étudier la phase d'initiation et les caractéristiques des dépôts avec le bain acide sont des substrats de silicium monocristallin orienté <100>, de 300µm d'épaisseur, texturés à la soude ou polis optique. Les échantillons de type p possèdent une résistivité de 1-10Ω.cm et ceux de type n+ ont en plus subi une diffusion au POCl₃, avec des résistivités de couche de 40Ω/□. L'aire des échantillons est de 4cm².

3.2 Etude des mécanismes d'initiation du dépôt sur silicium

Le comportement du silicium texturé, type n+ et type p, a été observé dans le bain autocatalytique NiP acide après divers traitements :

- simple immersion dans le bain
- immersion et contact avec une tige de métal (Cu, Ag, Zn)
- immersion et contact pleine plaque avec du Zn
- immersion et éclairage avec une lampe halogène

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 – Résultats des essais d'initiation de dépôt sur substrats de silicium n+ et p dans le bain electroless NiP acide en fonction des conditions opératoires

	Immersion	Contact Cu, Ag	Contact tige Zn	Contact plaque Zn	Eclairement
Type n+	-	-	Immédiat (localisé au niveau du contact)	Immédiat (uniformément réparti)	-
Type p	-	-	2-3min (localisé au niveau du contact)	1-2min	-

L'absence de dépôt dans le cas de la simple immersion dans le bain acide a déjà été observée par E. Quéau [70]. Le diagramme énergétique de l'interface silicium/solution electroless acide de NiP est similaire à celui représenté schématiquement sur la Figure II.3. Bien que la réduction des ions Ni^{2+} par Si soit thermodynamiquement favorable ($V_{SiO_2/Si}^0 = -0,91V < V_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25V$), cette réaction n'a pas lieu. Ceci peut s'expliquer par la forte irréversibilité des réactions d'oxydo-réduction du Si, lui conférant une grande stabilité chimique [90]. A cela s'ajoute la présence de la couche de SiO_2 natif à la surface du Si. Le silicium (type n+ ou type p) est en régime de déplétion et la barrière de potentiel dans la ZCE empêche le transfert électronique de la bande de conduction vers la solution nécessaire à la réduction des cations. Dans ces conditions, les ions de Ni^{2+} ne peuvent pas être réduits.

Un des moyens envisagés pour initier les dépôts electroless sur surface non catalytiques est la technique d'initiation par contact avec un métal catalytique dans le bain considéré. Cette technique d'activation est appelée initiation galvanique ou encore électrolyse interne [91]. Dans le cadre de notre travail, plusieurs métaux ont été testés pour réaliser ce type d'activation du dépôt : Cu, Ag et Zn.

Dans notre bain, les résultats suivants ont été observés :

- contact avec Ag et Cu : pas d'initiation de dépôt, quel que soit le type du substrat
- contact tige avec Zn : initiation du dépôt de NiP localisé au niveau du contact
- contact pleine plaque avec Zn : initiation sous forme de nombreux germes de NiP uniformément répartis sur la surface (immédiate pour le type n+ et après 1 à 2 min pour le type p)

Deux mécanismes, présentés dans le Tableau II-6, sont susceptibles d'expliquer le comportement du silicium dans le bain de NiP en contact avec le Zn [91].

Tableau II-6 – Mécanismes possibles lors de l'initiation d'un dépôt électroless de NiP par contact avec un métal catalytique sur surface non catalytique

Mécanisme de déplacement	$S \text{ (non catalytique)} + Ni^{2+} \rightarrow \text{pas de dépôt}$	II-17
	$M + Ni^{2+} \rightarrow Ni/M + M^{2+}$	II-18
	$S \text{ (en contact avec)} M + Ni^{2+} \rightarrow Ni/S + Ni/M + M^{2+}$	II-19
Mécanisme autocatalytique	$S \text{ (non catalytique)} + Ni^{2+} + Red \rightarrow \text{pas de dépôt}$	II-20
	$M + Ni^{2+} + Red \rightarrow Ni/M + Ox$	II-21
	$S \text{ (en contact avec)} M + Ni^{2+} + Red \rightarrow Ni/S + Ni/M + Ox$	II-22

Avec

S : la surface à métalliser

M : le métal catalytique de contact

Red : les réducteurs des ions Nickel

Ox : les formes oxydées des réducteurs

Dans le bain de NiP, le mécanisme d'initiation autocatalytique se produit uniquement lors de la mise en contact du substrat avec des métaux catalytiques. Il s'agit des métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments : Ni, Fe, Co, Pd, Pt, Rh... [86]

Dans notre cas, l'initiation du dépôt peut être expliquée par le mécanisme de déplacement puisque le Zn possède un potentiel redox d'équilibre inférieur à celui du Ni comme représenté sur la Figure II.5.

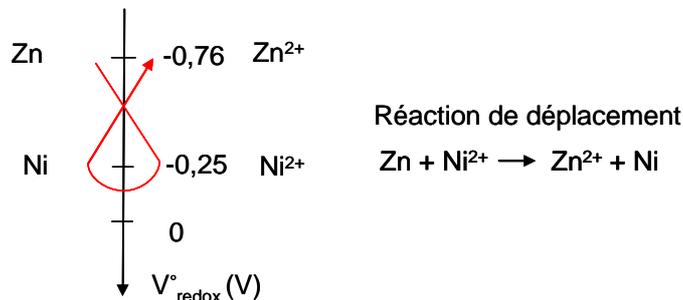


Figure II.5 – Potentiels standards redox des couples Ni^{2+}/Ni et Zn^{2+}/Zn par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH)

Thermodynamiquement, la réalisation du contact avec le Zn a pour effet de déplacer le niveau de Fermi E_F du substrat de silicium de sa valeur initiale au niveau énergétique correspondant au potentiel mixte (E_m) de la réaction de déplacement entre le Zn et les ions Ni^{2+} . Le niveau E_F se retrouve ainsi au dessus du niveau d'énergie du couple redox Ni^{2+}/Ni induisant le dépôt d'une fine couche de Ni. Le dépôt initié peut continuer par voie autocatalytique grâce à l'agent réducteur présent dans le bain. La configuration énergétique de l'interface silicium de type n en contact avec Zn / solution électroless acide de NiP est représentée sur la Figure II.6.

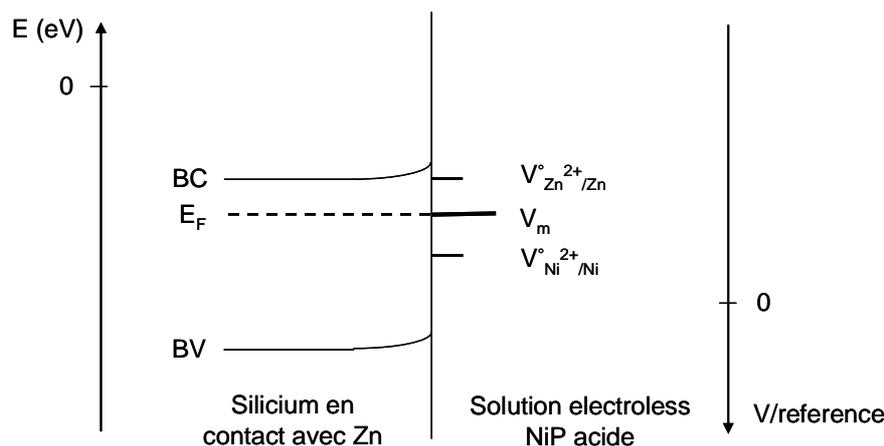


Figure II.6 - Schéma du diagramme énergétique d'une interface silicium type n en contact avec Zn /solution electroless acide de NiP

Le cuivre et l'argent n'appartenant pas au groupe VIII de la classification périodique et étant plus nobles que le nickel (potentiels redox supérieurs), aucun des mécanismes d'initiation décrits dans le Tableau II-6 ne peut se produire par contact avec ces métaux.

La création de paires électron/trou par éclairage de la surface de l'échantillon grâce à une lampe halogène n'est pas efficace pour l'initiation du dépôt en milieu acide.

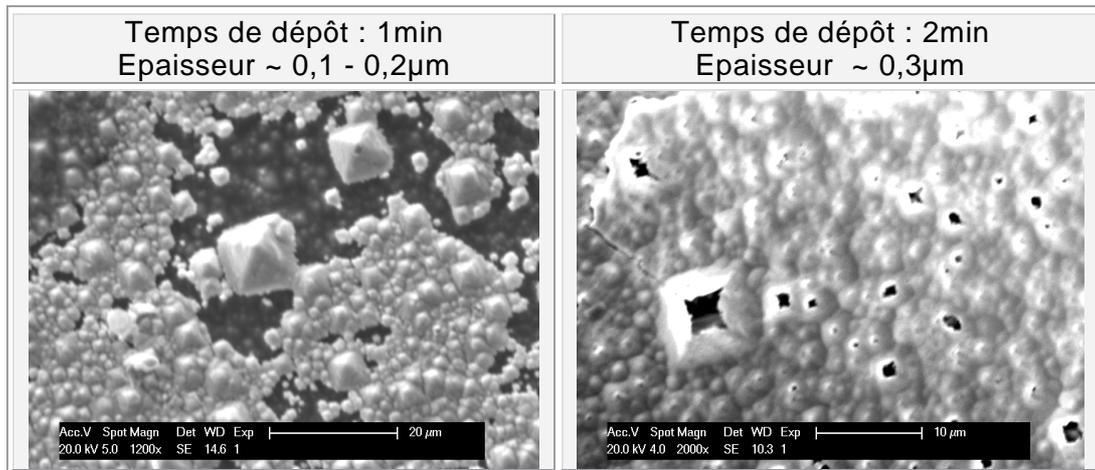
3.3 Caractéristiques des dépôts

La technique d'initiation des dépôts NiP en milieu acide retenue pour l'étude des caractéristiques des dépôts sur silicium est l'activation par contact pleine plaque avec une feuille de Zn.

Des essais de métallisation sur silicium poli avec émetteur POCl_3 $40\Omega/\square$ ont montré une initiation difficile et une adhérence médiocre des germes de NiP formés, faisant de ce type de substrat un mauvais candidat pour l'obtention d'une couche adhérente et uniforme.

Sur les échantillons texturés de type n+, après un contact pleine plaque de quelques secondes avec une feuille de zinc, le dépôt se déclenche à partir de germes uniformément répartis. Une fois le contact rompu, ces derniers agissent comme des centres catalytiques pour l'oxydation de l'hypophosphite et le dépôt se développe jusqu'au recouvrement complet du substrat. Les observations MEB du Tableau II-7 montrent la morphologie des dépôts NiP pour différentes durées d'immersion dans le bain.

Tableau II-7 – Observations MEB de dépôts NiP avec le bain electroless acide sur silicium de type n+ initié par contact zinc pleine plaque



Pour des temps de dépôts courts (1min), les bases de certaines pyramides de texturation ne sont pas métallisées. Lors de l'étape de nucléation, il semble que les premiers germes se forment d'abord au niveau du sommet des pyramides. Lors de la diffusion des ions Ni^{2+} , il semblerait en effet qu'il y ait une collection préférentielle par les pointes des pyramides. Des temps de dépôt courts ne suffisent donc pas au recouvrement total de la surface. Pour des temps de dépôts plus longs (2min), malgré un meilleur recouvrement de la surface, les dépôts ne semblent pas adhérents. L'initiation se faisant à partir du sommet des pyramides, l'épaisseur y est plus importante induisant un décollement local du dépôt. Après 3min de dépôt, soit pour une épaisseur moyenne de 0,5µm, les couches de NiP se détachent intégralement du substrat.

Des essais similaires sur des échantillons de type p ont abouti aux mêmes conclusions que pour les surfaces n+.

Ce type de dépôt ne répond pas aux critères nécessaires à l'obtention d'une couche d'accroche correcte. En effet, deux conditions importantes ne sont pas remplies :

- la sélectivité : le mode d'initiation par contact pleine plaque ne permet pas la réalisation de motifs fins
- l'homogénéité : les couches obtenues sont poreuses, ce qui peut provoquer des problèmes d'adhérence et d'homogénéité lors d'un épaissement électrolytique. De plus, le film NiP déposé ne protège pas le silicium de la diffusion en cas d'épaississement avec du Cu.

4 Les dépôts NiP en milieu basique

4.1 Paramètres du bain

Les solutions basiques commerciales de dépôt électroless de NiP pour les applications photovoltaïques étaient en cours de développement lors du commencement de ma thèse. Il était difficile de se procurer de tels produits pour des raisons de confidentialité. L'étude des dépôts électroless de NiP obtenus en milieu basique a donc été réalisée avec un bain mis au point au laboratoire d'après des données puisées dans la littérature [85][91][48][92][93]. La composition du bain utilisé est donnée dans le Tableau II-8.

Tableau II-8 - Composition du bain électroless basique de NiP

Composants	Formule
Chlorure de nickel	NiCl ₂ , 6 H ₂ O
Hypophosphite de sodium	NaH ₂ PO ₂ , H ₂ O
Citrate de tri-sodium	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ , 2 H ₂ O
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl
Ammoniaque	NH ₄ OH 30%

Les conditions expérimentales nécessaires au bon fonctionnement du bain sont indiquées ci-dessous.

Tableau II-9 - Conditions opératoires du bain électroless basique de NiP

Température	95°C
pH	8 – 10
Vitesse	~ 10µm.h ⁻¹

Comme pour le bain acide, la température ne doit pas dépasser pas 90°C pour éviter la décomposition de la solution.

Les échantillons utilisés pour étudier la phase d'initiation et les caractéristiques des dépôts avec le bain basique sont des substrats de silicium monocristallin orientés <100>, de type p avec une résistivité de 1-10Ω.cm, de 300µm d'épaisseur, texturés à la soude ou polis optique. Les échantillons de type n+ ont en plus subi une diffusion au POCl₃, avec des résistivités de couche de 40Ω/□ ou de 80Ω/□ et ceux de type p+ une diffusion bore BCl₃ avec une résistivité de couche de 45Ω/□. L'aire des échantillons est de 4cm².

4.2 Mécanismes d'initiation du dépôt électroless de NiP sur silicium en milieu basique

4.2.1 Observations expérimentales

L'étude de l'initiation des dépôts en milieu basique a été réalisée sur des échantillons de type p+ et n+. L'influence du pH (contrôlé par la concentration d'ammoniaque) et de l'application d'un éclairage avec une lampe halogène sur le comportement des substrats a été observée. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau II-10. Les temps d'initiation correspondent à la durée d'immersion du substrat dans la solution nécessaire à l'apparition des premières particules métalliques.

Tableau II-10 – Temps d'initiation des dépôts sur substrats de silicium n+ et p+ dans le bain electroless NiP basique en fonction des conditions opératoires

Concentration ammoniacale (ml.L ⁻¹)	Sans éclaircissement	Avec éclaircissement
Surface n+		
100	-	1 - 3s
200	15 - 20s	immédiat
300	5s	immédiat
400	3s	immédiat
> 400	immédiat	immédiat
Surface p+		
100	-	1 min
200	30 – 35s	20s
300	20s	15s
400	15s	10s
> 400	immédiat	immédiat

Sous obscurité, les temps d'initiation sont légèrement plus courts pour les échantillons n+ que pour les échantillons p+. Ceci pourrait être attribué à la présence résiduelle de précipités de bore sur les échantillons p+ qui ralentissent l'initiation du dépôt. A partir d'une concentration en ammoniacale suffisante (> 100ml.L⁻¹), les échantillons de silicium de type n+ et de type p+ se métallisent spontanément par simple immersion. Plus le pH est élevé, plus le temps d'initiation est court. L'application d'un éclaircissement diminue les temps d'initiation quel que soit le type de l'échantillon.

4.2.2 Comportement pseudo-catalytique du silicium en milieu basique sans éclaircissement

Rappelons que la mise en contact de silicium dans un électrolyte comportant des ions Ni²⁺ induit une barrière de potentiel à l'interface empêchant le transfert de charge et donc l'initiation du dépôt dans ces conditions. Cependant, les observations expérimentales reportées dans le Tableau II-10 montrent que le déclenchement du dépôt est possible en milieu basique. Lors de l'étape d'initiation de dépôt, dont la durée varie avec le pH, il se forme des particules sphériques métalliques uniformément réparties sur la surface. Si le temps d'immersion est prolongé, le nombre de particules augmente jusqu'au recouvrement complet de la surface. Ce comportement « pseudo-catalytique » du silicium du à la réaction spontanée de déplacement entre le silicium et les ions Ni²⁺ a déjà été observé dans la littérature [94][95][96][97].

La nature de cette réaction de corrosion peut être expliquée comme suit. Très réducteur, le silicium devrait décomposer l'eau avec dégagement d'hydrure de silicium, d'hydrogène et formation de silice comme suit [70] :



Du fait de la passivation du silicium par SiO₂ en milieu aqueux, cette réaction est rarement observée. Cependant en milieu basique, ce film tend à se dissoudre avec formation d'acide silicique ou de silicates solubles suivant les équations suivantes :

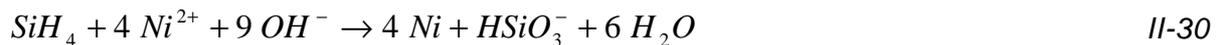


L'initiation du dépôt peut être décrite par les équations suivantes :

- corrosion du silicium, accélérée en milieu basique et à température élevée



- réduction et dépôt du nickel



La réaction de réduction peut être exprimée plus simplement par l'équation de déplacement suivante [96] :



Les réactions II-28 et II-29 aboutissent à la formation de SiO₂ et expliquent que la vitesse d'oxydation du silicium soit d'autant plus grande que la concentration en OH⁻ est importante, ce qui signifie que plus le pH est élevé, plus l'initiation du dépôt est rapide. L'aspect chimique de ce mécanisme d'initiation explique les comportements très similaires observés sur silicium de type n+ et p+. Expérimentalement, le dépôt se déclenche à partir de germes uniformément répartis qui coalescent jusqu'au recouvrement complet de la surface du substrat.

Pour résumer, comme le schématise la Figure II.7, le dépôt de NiP sur silicium en milieu basique se fait en deux étapes :

- le dépôt d'une couche Ni par corrosion du silicium
- le dépôt autocatalytique NiP grâce à l'oxydation de l'hypophosphite

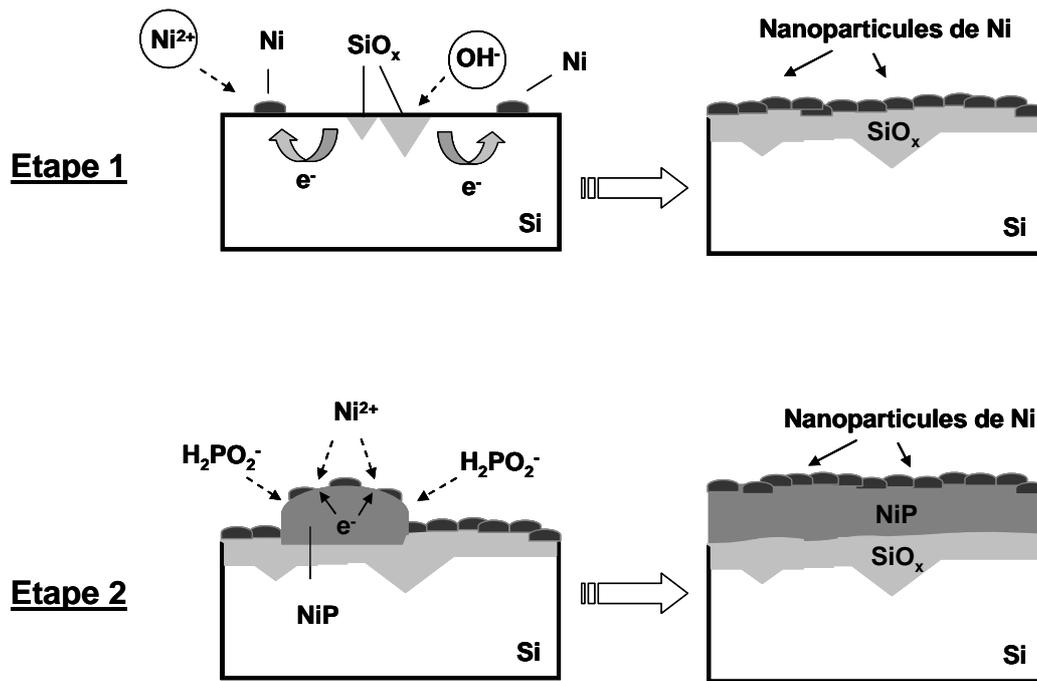


Figure II.7 – Schéma du mécanisme d'initiation du dépôt électroless de NiP sur silicium en milieu basique

4.2.3 Comportement du silicium en milieu basique avec éclaircissement : la photo-activation

L'application d'un éclaircissement diminue considérablement les temps d'initiation des dépôts de NiP sur Si. Le mécanisme d'initiation du dépôt est différent de celui décrit précédemment. Sous l'effet du rayonnement lumineux, des paires électron/trou sont créées dans le silicium. Les ions Ni²⁺ sont réduits grâce aux électrons générés dans la bande de conduction. Simultanément, les ions OH⁻ injectent des électrons dans la bande de valence pour former du dioxygène O₂. Ce mécanisme, appelé photo-activation [94], aboutit à la formation d'une couche de Ni très uniforme en quelques secondes. Le dépôt de NiP continue ensuite à partir de cette couche d'initiation. Contrairement au mécanisme pseudo-catalytique sans éclaircissement, l'épaisseur de la couche déposée est très homogène sur toute la surface. Enfin, notons que les deux mécanismes peuvent se produire simultanément à pH élevé sous éclaircissement.

4.3 Caractéristiques des dépôts

Pour l'étude des caractéristiques des dépôts NiP en milieu basique, des essais de métallisation ont été réalisés sur différents types de substrats : substrat de type p texturés avec émetteur n+ POCl₃ 40Ω/□ ou 80Ω/□, substrat de type p texturés avec émetteur p+ Bore 45Ω/□ ou Al-BSF. L'aspect des dépôts a été étudié grâce à des observations MEB en fonction de diverses conditions opératoires : dopage de la surface, pH de la solution, éclaircissement. Les valeurs de résistivité de contact ρ_c ont été mesurées par TLM. Les résultats présentés ont permis de déterminer les paramètres optimaux d'obtention des dépôts adhérents, uniformes et recouvrant totalement la surface pour chaque dopage. Comme dans le cas des essais avec le bain de NiP acide, des essais de métallisation sur silicium poli avec émetteur POCl₃ 40Ω/□ ont montré une initiation

difficile et une adhérence médiocre des couches NiP au-delà d'une épaisseur de 300nm.

4.3.1 Substrats de type p texturés avec émetteur POCl_3 n+

Il est important de noter tout d'abord que les résultats concernant la vitesse et l'aspect des dépôts présentés ci-dessous sont similaires pour les substrats avec émetteur n+ à $40\Omega/\square$ et $80\Omega/\square$.

Vitesse des dépôts

Afin d'évaluer la vitesse de dépôt de la solution utilisée pour l'étude des caractéristiques, l'épaisseur des couches déposées sur émetteur n+ POCl_3 $40\Omega/\square$ en fonction du temps d'immersion dans un bain contenant 300ml.L^{-1} d'ammoniaque ($\text{pH} = 9$) a été tracée sur la Figure II.8. L'initiation a été réalisée en milieu basique sans éclairage. Les épaisseurs ont été évaluées à partir d'observations MEB des tranches des échantillons NiP/Si.

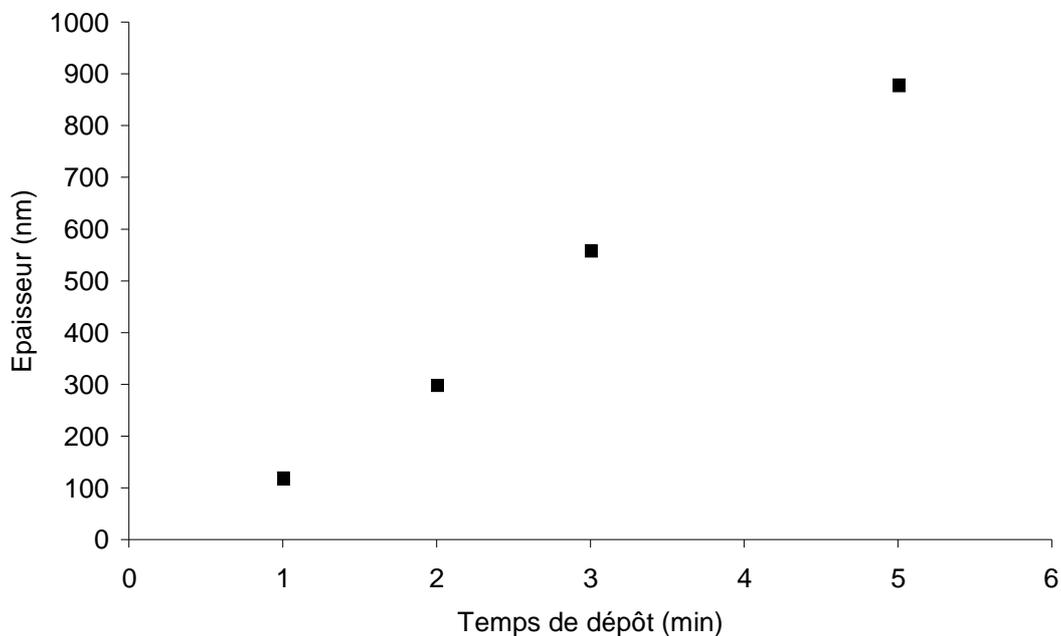


Figure II.8 – Épaisseur mesurée à partir d'observations MEB de la couche NiP déposée sur émetteur n+ POCl_3 $40\Omega/\square$ en fonction du temps d'immersion dans une solution basique contenant 300ml.L^{-1} d'ammoniaque à $T=95^\circ\text{C}$

Les observations ont montré que les premiers décollements des couches déposées apparaissaient à partir de 3min d'immersion dans le bain, en d'autres termes à partir d'une épaisseur supérieure à $0,5\mu\text{m}$ environ. Pour des épaisseurs inférieures à $1\mu\text{m}$, la vitesse de dépôt est linéaire et vaut $10\mu\text{m/h}$. Notons que la vitesse de dépôt augmente avec le pH et la température de la solution et peut être décrite grâce à une équation de type Arrhénius. [98]

La Figure II.9 montre un exemple d'observation MEB utilisée pour la mesure de l'épaisseur de la couche NiP sur Si après un temps de dépôt de 5min.

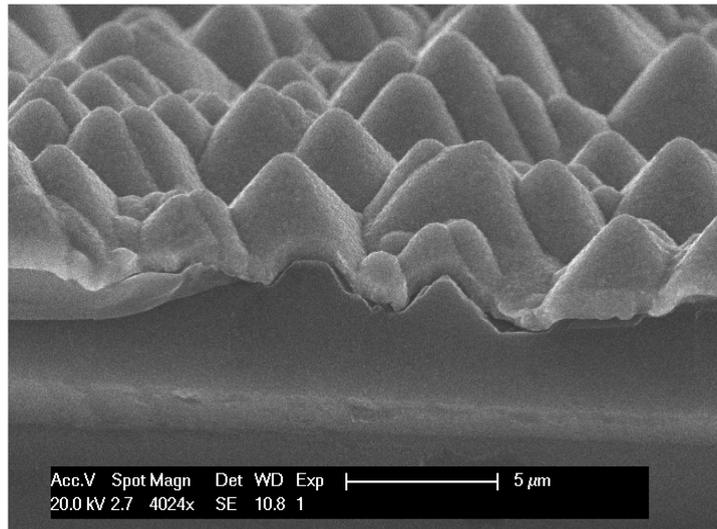


Figure II.9 – Observation MEB de la tranche d'un contact NiP sur silicium avec émetteur n+ $POCl_3$ $40\Omega/\square$ après 5min d'immersion dans un bain contenant $300ml.L^{-1}$ d'ammoniaque à $T=95^\circ C$

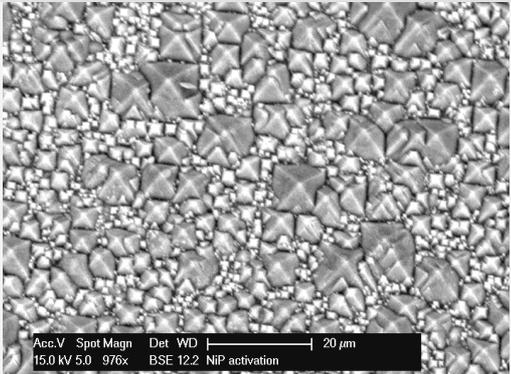
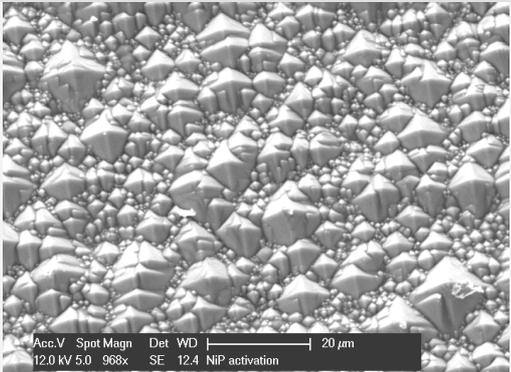
D'après les observations MEB du Tableau II-11, les dépôts présentent un recouvrement de la surface convenable pour des temps d'immersion supérieurs ou égaux à 1min, ce qui correspond à une épaisseur moyenne déposée de 100nm environ.

Tableau II-11 – Observations MEB de dépôts NiP sur émetteur n+ $POCl_3$ $40\Omega/\square$ en fonction du temps dans une solution basique contenant $300ml.L^{-1}$ d'ammoniaque à $T=90^\circ C$ sans éclairage

Temps d'immersion	30s	1min
Images MEB		

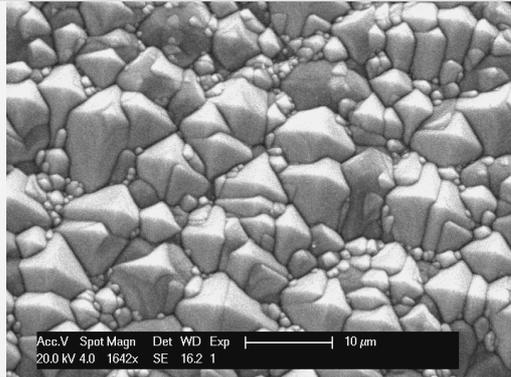
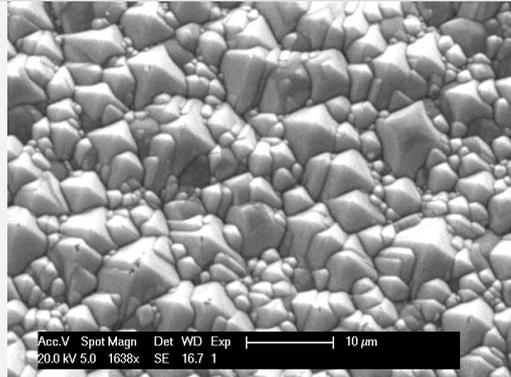
Comme le montre le Tableau II-12, plus la concentration en ammoniaque dans le bain est élevée, meilleur est le recouvrement de la surface. D'après G. Hu [97] et M. Aleman [63], NiP se dépose sous forme de clusters dont la taille diminue avec le pH, ce qui se traduit par un meilleur taux de recouvrement.

Tableau II-12 – Observations MEB de dépôts NiP sur émetteur n+ POCl₃ 40Ω/□ en fonction du pH après immersion 1min dans une solution basique à T=95°C sans éclairage

Concentration ammoniacale (ml.L ⁻¹)	Images MEB
100	Pas de dépôt
200	
300	

Les conditions opératoires optimales nécessaires à l'obtention de couches couvrantes et adhérentes de 100nm dans un bain à 95°C avec ou sans éclairage sont données dans le Tableau II-13. La photo-activation permet d'obtenir des couches très fines et homogènes en quelques secondes seulement alors qu'il faut environ 1min pour atteindre un résultat similaire sans éclairage.

Tableau II-13 – Observations MEB de dépôts NiP sur émetteur n+ POCl₃ 40Ω/□ en fonction des conditions opératoires dans une solution basique à T=90°C

Mode d'initiation	Sous obscurité	Avec éclaircissement
Concentration d'ammoniaque (ml.L ⁻¹)	300	100
Temps d'immersion	1min	1-3s
Images MEB Vue de dessus		

Mesure de résistivités de contact

Des mesures TLM de résistivité de contact ρ_c ont été réalisées sur les couches dopées au POCl₃ 40Ω/□. Des mesures SIMS ont révélé que la concentration de phosphore actif en surface est environ de $1.10^{20} \text{at.cm}^{-3}$ et que la profondeur de l'émetteur formé est 0,45µm. Le Tableau II-14 donne les valeurs les plus faibles ainsi que les valeurs moyennes obtenues sur les échantillons pour différentes températures de recuit dans un four à recuit rapide pendant 30s sous atmosphère d'azote.

Tableau II-14 – Valeurs de ρ_c obtenues sur des émetteurs POCl₃ (40Ω/□) en fonction de la température de recuit dans un four RTA 30s sous N₂

Température de recuit (°C)	Non recuit	200	400	500
Valeurs minimum de ρ_c (Ω.cm ²)	$8,7.10^{-4}$	6.10^{-4}	$1,6.10^{-4}$	9.10^{-5}
Valeurs moyennes de ρ_c (Ω.cm ²)	$1,3.10^{-3}$	1.10^{-3}	$6,5.10^{-4}$	$3,3.10^{-4}$

Ces résultats sont très encourageants comparés aux valeurs typiques de résistivités de contact de contacts sérigraphiés de cellules solaires ($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$) [16]. Des valeurs comparables de résistivité de contact sont répertoriées dans la littérature dans le cas de contacts electroless NiP sur Si dont la concentration de Phosphore en surface est de l'ordre de 1.10^{20} [57] [99] [45] [100].

Des mesures préliminaires TLM de résistivité de contact ρ_c ont également été réalisées sur les couches dopées au POCl₃ 80Ω/□. Des mesures SIMS ont révélé que la concentration de phosphore actif en surface est de l'ordre de $1.10^{19} \text{at.cm}^{-3}$. Avant recuit, les mesures sur cinq échantillons obtenues sont comprises entre 10^{-2} et $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$

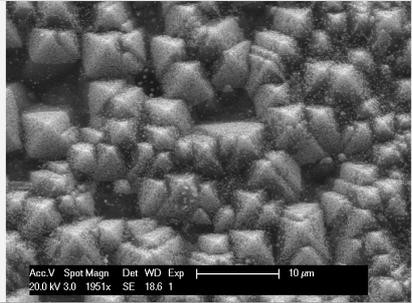
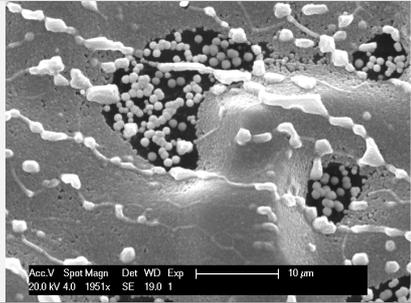
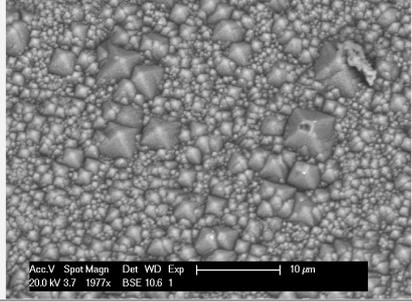
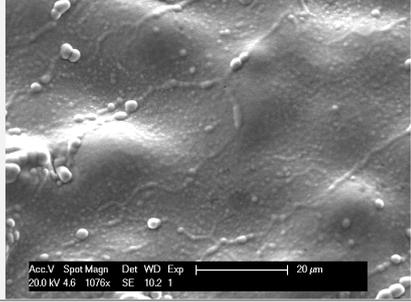
mais se sont révélées très dispersées. Après recuit à 400°C, ρ_c est plus stable et vaut en moyenne $10^{-3}\Omega.cm^2$. Bien que des mesures supplémentaires mériteraient d'être réalisées, notamment sur des émetteurs plus résistifs encore, ce résultat est prometteur et permet d'envisager les dépôts NiP pour contacter des émetteurs peu dopés.

4.3.2 Substrats de type n texturés avec émetteur Bore p+ 45 Ω/\square et surface Al-BSF

Les dépôts ont été réalisés sur des échantillons texturés de type p avec émetteur BCl₃ p+ Bore 45 Ω/\square et sur surface Al-BSF. Pour les échantillons avec Al-BSF, une couche d'Al sérigraphiée a été recuite dans un four à passage pour former un alliage Al-Si (2s à 800°C). L'Al résiduel a ensuite été gravé dans une solution HCl 37%.

D'après le paragraphe 4.3.1, l'initiation la plus rapide est celle sous éclaircissement et à pH élevé. De plus, ces conditions permettent une meilleure homogénéité d'épaisseur de couche. Nous avons donc choisi de travailler avec une solution contenant 400ml.L⁻¹ d'ammoniaque (pH=9,5) sous éclaircissement pour étudier l'aspect des dépôts sur surface dopés p+. Le Tableau II-15 montre clairement l'impact de la durée d'immersion dans le bain : 10min sont nécessaires à l'obtention d'un recouvrement complet de la surface.

Tableau II-15 – Observations MEB de dépôts NiP sur émetteur p+ Bore 45 Ω/\square et Al-BSF en fonction du temps d'immersion dans une solution basique à T=90°C avec 400ml.L⁻¹ d'ammoniaque (pH=9,5) sous éclaircissement

Temps d'immersion	Emetteur Bore	Al-BSF
5min		
10min		

Des mesures TLM de la résistivité de contact ρ_c ont été réalisées sur les couches dopées p+ au BCl₃ 45 Ω/\square . Le Tableau II-16 donne les plus faibles valeurs ainsi que les valeurs moyennes obtenues sur les échantillons avant et après recuit dans un four à recuit rapide pendant 30s sous atmosphère azote à 400°C. Ces résultats sont du même ordre que ceux trouvés dans la littérature dans des conditions opératoires comparables [99].

Tableau II-16 – Valeurs de ρ_c obtenues sur des émetteur Bore ($45\Omega/\square$) dans un four RTA 30s sous N_2 à 400°C

Température de recuit ($^\circ\text{C}$)	Non recuit	400
Valeurs minimum de ρ_c ($\Omega.\text{cm}^2$)	7.10^{-3}	2.10^{-3}
Valeurs moyennes de ρ_c ($\Omega.\text{cm}^2$)	9.10^{-3}	5.10^{-3}

4.4 Analyse physico-chimique des réactions entre NiP et Si

4.4.1 La formation des siliciures de nickel

Le système Ni/Si et son comportement avec la température ont été largement étudiés pour des contacts déposés par sputtering ou évaporation sous vide [30][101][102]. Dans le cas d'une couche mince de Ni déposée sur substrat de Si, on sait que Ni est l'espèce diffusante dominante [103]. Dans la littérature, on trouve l'évolution suivante de phases formées avec la température [30] [102] :

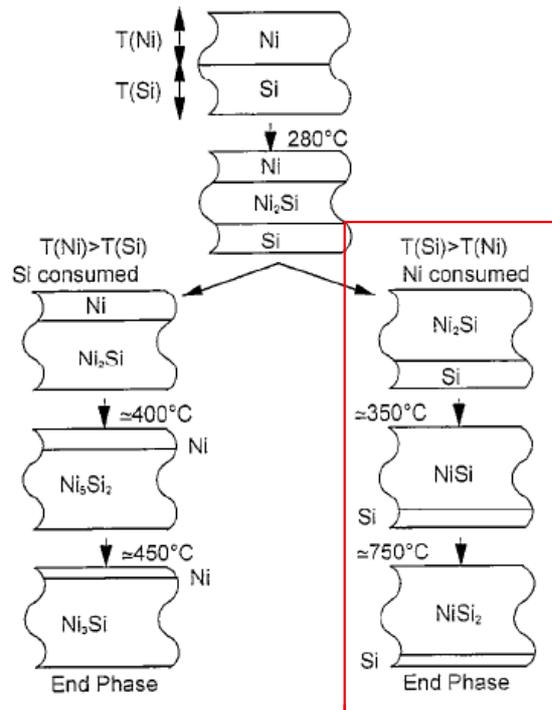


Figure II.10 – Evolution des phases formées lors du recuit d'une couche Ni sur Si [30]

La phase Ni_2Si apparaît à partir de $200\text{-}300^\circ\text{C}$. Une fois le nickel pur complètement disparu, le monosiliciure NiSi commence à se former à 350°C . A partir de 700°C , une phase NiSi_2 apparaît à partir du NiSi. A 900°C , NiSi est complètement transformé en phase NiSi_2 . Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les siliciures sont très utilisés principalement en microélectronique pour améliorer les performances des composants puisqu'ils permettent la diminution des résistances séries et de contact des composants. Parmi les siliciures de Ni présentés ci-dessus, le plus utilisé pour la

réalisation d'interconnexions sur Si est le monosiliciure NiSi, notamment pour les applications CMOS utilisant le procédé « salicide » (self-aligned silicide process) [30]. En effet, parmi les trois siliciures cités précédemment, NiSi est celui qui possède la plus faible résistivité (cf paragraphe 7.2.1 du chapitre I). Il possède de plus une faible température de formation, améliore la résistance de contact et peut jouer le rôle de barrière de diffusion au Cu.

Les contacts NiP/Si déposés par voie chimique electroless, plus rarement mentionnés dans la littérature [93][95][104], impliquent la présence d'impuretés co-déposées comme le phosphore qui interagit tant avec le Ni qu'avec le Si. Ces impuretés peuvent avoir un impact important sur la vitesse de croissance des siliciures ainsi que sur le type de composés formés. Il est répertorié qu'avant recuit, la couche NiP déposée est amorphe et qu'à des températures de recuit supérieures à 400°C, P réagit avec Ni pour former le composé Ni₃P. Aux températures plus hautes, Ni₃P est décomposé pour former les phases Ni₁₂P₅ and Ni₂P et finalement s'oxyder [105].

4.4.2 Préparation des échantillons

Les substrats utilisés pour l'étude du système NiP/Si avec la température sont des wafers Si de type n (100) de résistivité 1-10Ω.cm de surface 1cm². Nous avons choisi de travailler avec une solution electroless contenant 300ml.L⁻¹ d'ammoniaque (pH = 9). Avant le dépôt electroless de NiP, les échantillons ont été nettoyés dans une solution de HF 2% pour enlever l'oxyde natif. L'épaisseur des films NiP déposés est de 250 ± 10nm. Chaque échantillon a ensuite été recuit dans un four RTA sous atmosphère N₂ pendant 30s à des températures comprises entre 100°C et 800°C.

4.4.3 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

Pour confirmer la formation des siliciures et mesurer la composition des différentes phases, nous avons utilisé la technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) [106]. Les analyses ont été réalisées avec des ions ⁴He⁺ d'énergie 2MeV délivrés par l'accélérateur 4 MV Van de Graaff. La Figure II.11 montre les spectres RBS obtenus pour des températures de recuit de 100°C, 600°C et 700°C.

A basse température, soit entre 100 et 300°C, les signaux correspondant à Ni, P et Si sont clairement visibles à 1,52MeV, 1,12MeV et 0,9MeV respectivement. Les analyses RBS n'ont indiqué aucun changement significatif jusqu'à 400°C. A partir de 500°C, la hauteur maximum du pic Ni diminue et sa largeur augmente, indiquant une possible diffusion des atomes de nickel dans le silicium. Cependant, une augmentation de la rugosité à l'interface NiP/Si avec la température pourrait aussi expliquer cette évolution [106]. Entre 500°C et 600°C, il semble se former un composé de type NiSi. A partir de 700°C, les mesures ont révélé la présence d'un composé de type NiSi₂. Ces composés sont identifiables grâce à l'apparition de « plateaux » aux alentours de 1000eV comme on peut le voir sur la Figure II.11.

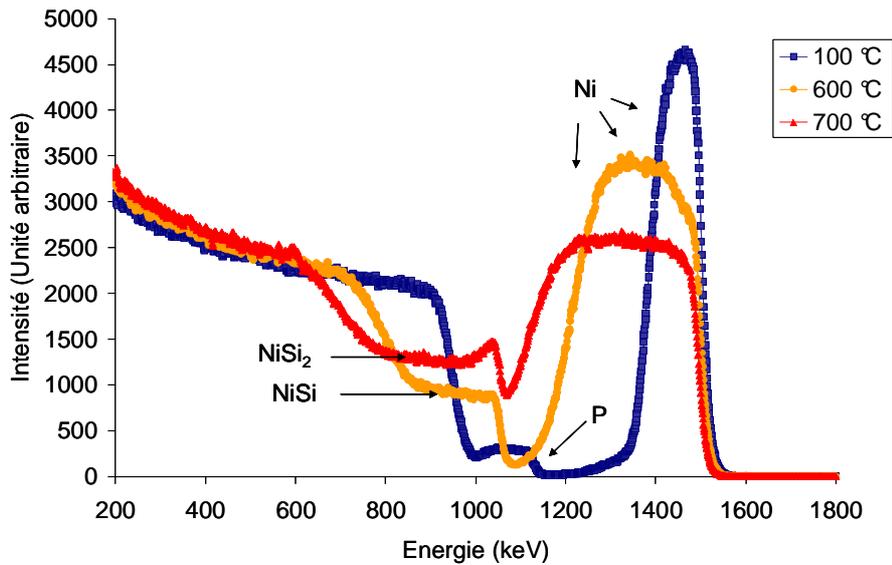


Figure II.11 - Spectres RBS d'échantillons NiP/Si recuits à différentes températures (bain contenant 300 ml.L^{-1} d'ammoniaque)

De plus, grâce au code de simulation SIMNRA [107], nous avons extrait les stœchiométries moyennes de couches NiP en fonction du pH de la solution. La Figure II.12 représente le pourcentage atomique de Phosphore mesurée en fonction de la concentration d'ammoniaque de la solution electroless, montrant la relation de proportionnalité existant entre ces deux paramètres. Il est important de remarquer que le pourcentage de P contenu dans les couches n'a pas montré d'influence notable sur le comportement des couches NiP sur Si en fonction de la température observé à partir des mesures RBS. En effet, les températures de début de formation des siliciures NiSi et Ni₂Si, à savoir 400-500°C et 700-800°C respectivement, ne semble pas dépendre de la composition des couches dans la gamme de pourcentage de P étudiée.

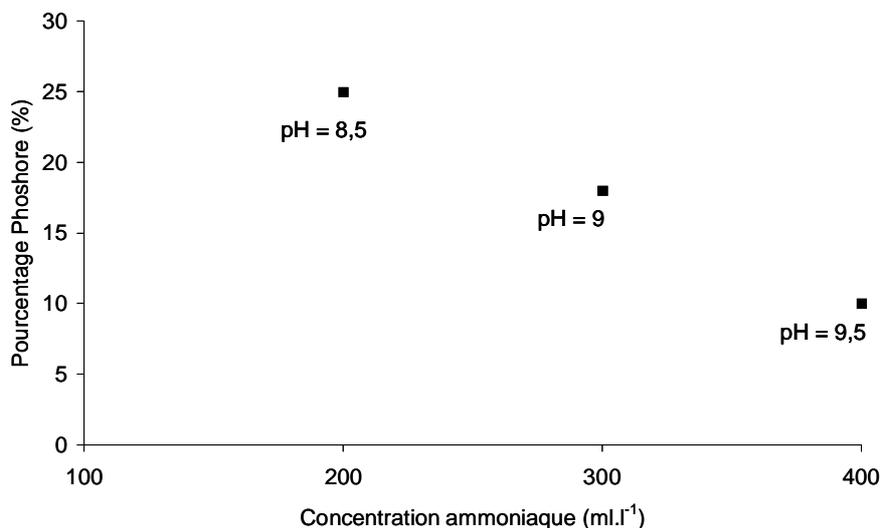


Figure II.12 – Pourcentage atomique de Phosphore contenu dans la couche NiP en fonction de la concentration d'ammoniaque du bain

4.4.4 Analyses par MEB

Des observations MEB ont été réalisées sur la tranche des échantillons métallisés et recuits à 100°C, 600°C et 700°C. L'augmentation de la rugosité des films de NiP avec la température de recuit, précédemment suggérée par les spectres RBS, a été confirmée comme on peut le voir sur les figures II.13, II.14 et II.15. L'épaisseur des couches a été mesurée : 240nm à 100°C, 400nm à 600°C et 700nm à 700°C. Cette apparente augmentation de l'épaisseur suggère la diffusion du Ni dans l'échantillon de Si et la formation de siliciures.

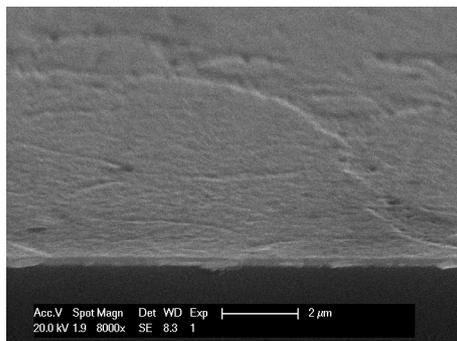


Figure II.13 - Observation MEB d'un film NiP sur Si recuit RTA à 100°C / 30s sous N₂

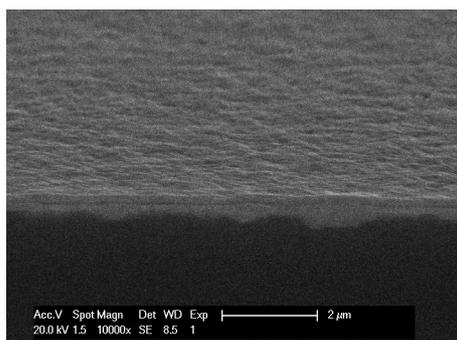


Figure II.14 - Observation MEB d'un film NiP sur Si recuit RTA à 600°C / 30s sous N₂

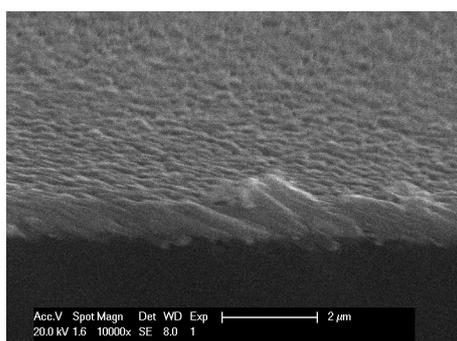


Figure II.15 - Observation MEB d'un film NiP sur Si recuit RTA à 700°C / 30s sous N₂

4.4.5 X-Ray Photoelectron Spectrometry (XPS)

Des mesures de spectroscopie de photoélectron X (XPS [23]) ont été réalisées sur les échantillons NiP/Si recuits à 400°C, 600°C et 700°C. Avant analyse, la couche

de Ni résiduelle a été gravée dans une solution d'acide nitrique à 48%. La concentration atomique des éléments Si, Ni et P présents à 10 nm de profondeur a ainsi pu être tracée en fonction de la température de recuit, comme le montre la Figure I.16. Les lignes reliant les points servent de guides pour l'œil.

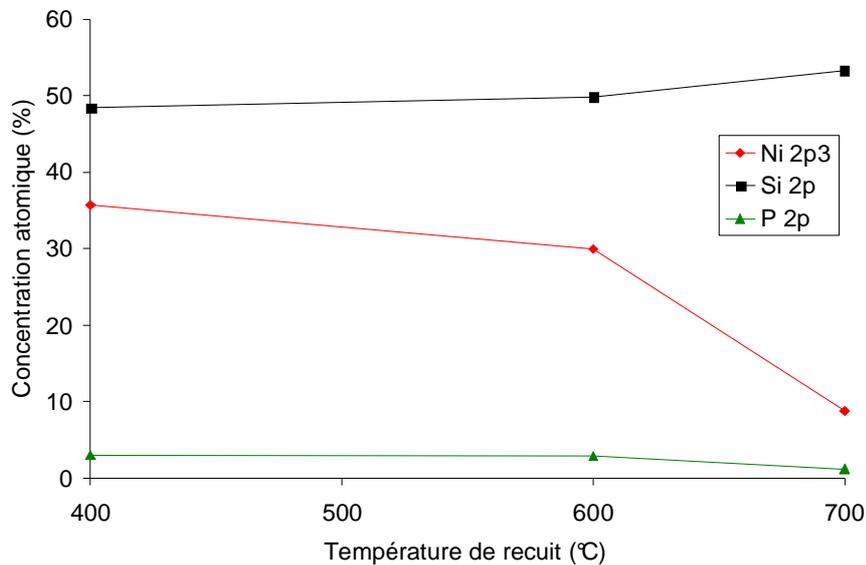


Figure II.16 – Concentrations atomiques de Ni, Si et P mesurées par XPS en fonction de la température de recuit des couches NiP sur Si

L'augmentation de la température de recuit a pour effet de diminuer la concentration atomique en Ni au niveau de la zone analysée. Cet appauvrissement de la concentration peut s'expliquer par la diffusion du Ni dans le volume du silicium au fur et à mesure que la température augmente. Les concentrations de Si et de P ne présentent pas d'évolution significative avec la température de recuit.

4.4.6 Diffraction par rayons X en incidence rasante

La cristallisation et la composition des phases des échantillons recuits ont été également étudiées par GIRXD (glancing incidence X-ray diffraction – [23]). L'équipement XRD est un système θ - θ Bruker D8 Advance system using Cu K_{α} radiation ($\lambda = 0.1540\text{nm}$) et équipés d'un miroir de Göbel. La tension de travail est de 40kV et le courant est de 40mA. L'angle incident est fixé à $0,5^{\circ}$, ce qui correspond à une profondeur de pénétration d'environ 480nm dans le nickel pur. Les mesures d'intensité ont été collectées à température ambiante pour des angles 2θ compris entre 20° et 60° avec une vitesse de scan de $0.1^{\circ}.\text{min}^{-1}$. Des mesures in-situ haute température ont été également réalisées dans une chambre Anton Paar HTK 1200 sous vide. Les températures ont été choisies entre 30°C et 800°C avec une vitesse de 0.5°C/s et une mesure réalisée tous les 25°C . Les mesures ont été faites pour des angles 2θ compris entre 40° et 50° avec une vitesse de $0.6^{\circ}.\text{min}^{-1}$.

La Figure II.17 montre les spectres GIXRD réalisés sur les échantillons NiP/Si recuits RTA à différentes températures décrits précédemment : non recuit, 600°C et 700°C . Les films non recuits de NiP se sont révélés amorphes. Après recuit à 600°C , la formation de NiSi a été clairement confirmée. De plus, des pics de Ni et Ni_2P sont également présents à cette température. A 700°C , seuls les pics correspondant au NiSi et au NiSi_2 ont été observés.

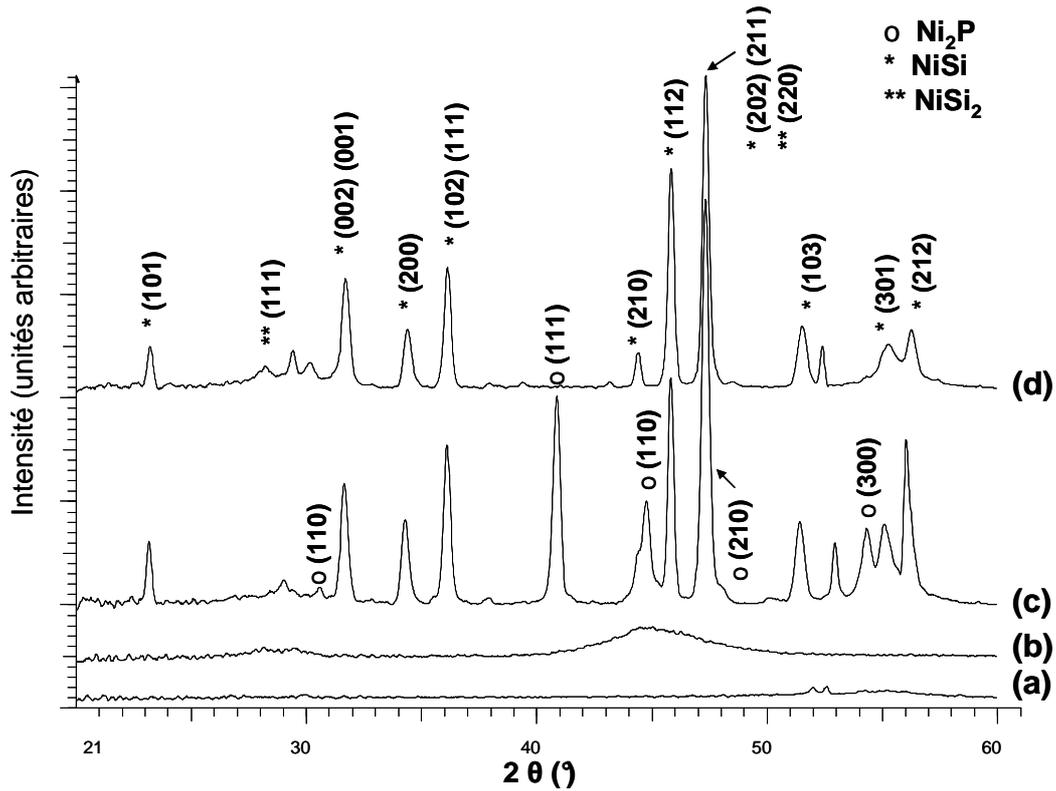


Figure II.17 - Spectre GIXRD de : (a) wafers Si (100) de type n 1-10Ω.cm, (b) NiP sur Si non recuit, (c) NiP sur Si après recuit RTA à 600°C / 30s sous N₂, (d) NiP sur Si après recuit RTA à 700°C / 30s sous N₂

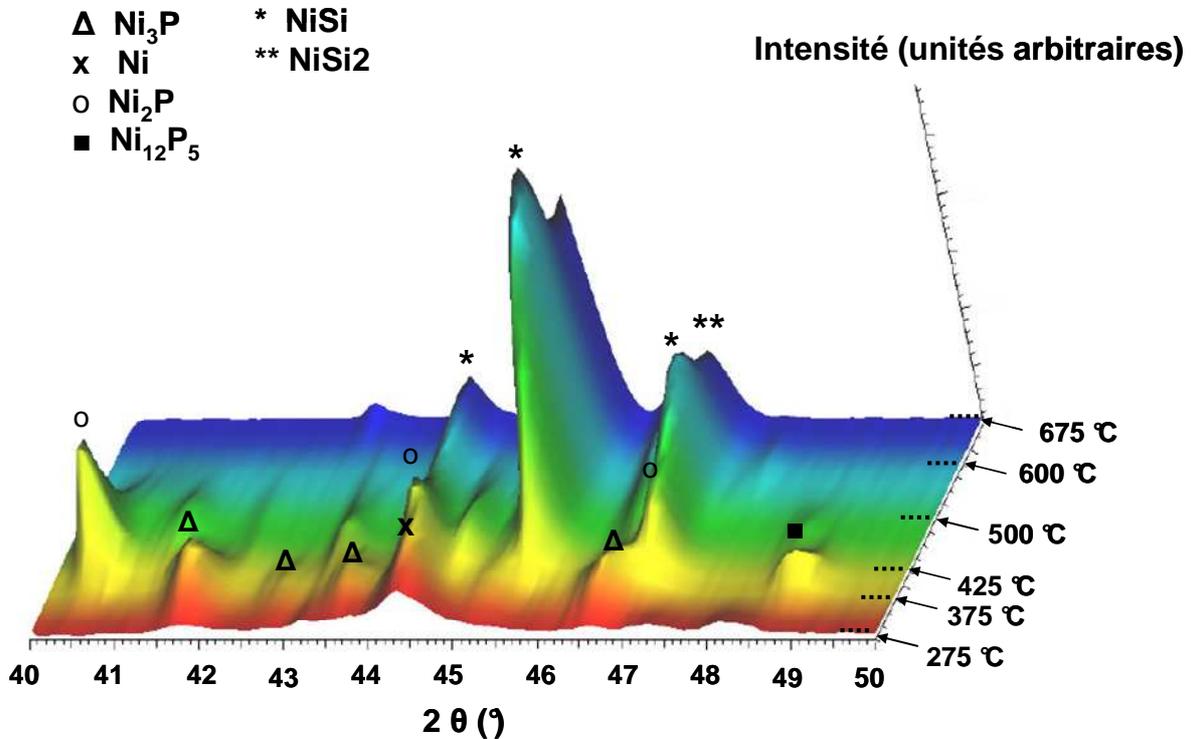


Figure II.18 - Spectres GIXRD de NiP/Si après recuit in-situ sous vide entre 300°C et 675°C

Les résultats obtenus pour les échantillons analysés sous vide dans la chambre Anton Paar HTK 1200 et recuits in-situ entre 30°C et 800°C sont montrés sur la Figure II.18. La cristallisation des films NiP amorphes commence à 300°C et des pics correspondant au Ni et au Ni₃P croissent jusqu'à 425°C. Ces pics disparaissent à 425°C. A 375°C, des pics de Ni₁₂P₅ apparaissent et sont présents jusqu'à 425°C. Des pics de NiSi sont observés entre 425°C et 800°C. So nt également détectés des pics de Ni₂P entre 425°C et 600°C. Finalement, le composé NiSi₂ commence à se former à partir de 700°C.

4.4.7 Mesures de résistivité de contact

Des mesures de résistivités de contact sur silicium type n+ 40Ω/□ ont été réalisées par mesure TLM. L'influence de la température de recuit RTA a été étudiée. Avant recuit, les contacts NiP sur Si sont ohmiques avec une résistivité de contact ρ_c de $10^{-3} \Omega.cm^2$ environ. Comme le montre Figure I.19, une réduction significative de ρ_c a été observée après recuit entre 400°C et 600°C. A 700°C, cette réduction est beaucoup plus faible.

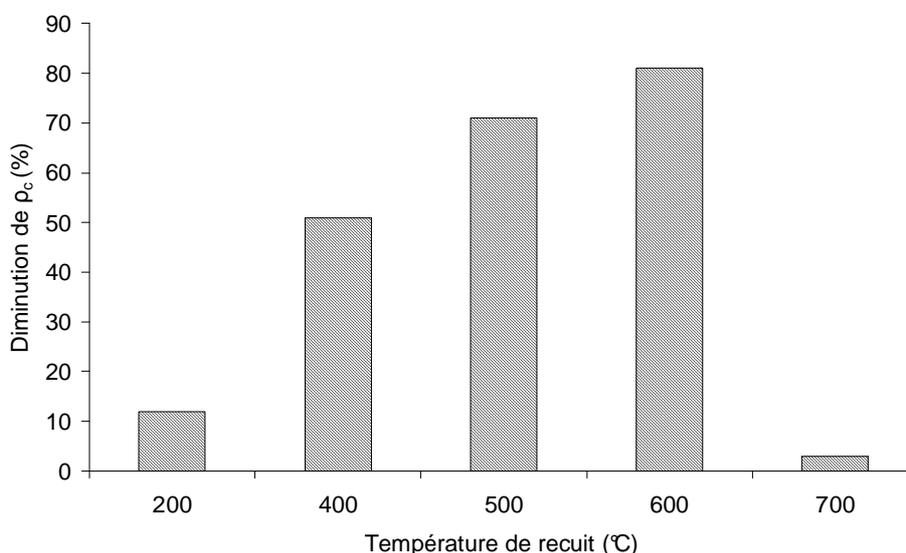


Figure II.19 - Réduction de la résistivité de contact ρ_c en fonction de la température de recuit de système NiP/Si

4.4.8 Discussion

Dans notre cas, le siliciure Ni₂Si n'a pas été détecté grâce aux mesures RBS sur échantillons NiP/Si après recuit RTA à basse température comme attendu. Cependant, la diffusion du Ni à partir de 400°C et la présence du siliciure NiSi à 500-600°C ont été observés. Or le composé Ni₂Si apparaît forcément avant la formation de NiSi [103]. Une explication pourrait être la très faible épaisseur de la couche Ni₂Si rendant sa détection impossible à cause de la résolution en profondeur de la technique RBS (>10nm). Les mesures GIRXD sur les échantillons de NiP/Si recuit in-situ entre 30°C et 800°C sous vide n'ont pas montré non plus la présence de pics de Ni₂Si pour les températures inférieures à 400°C. Dans ce cas, on pourrait expliquer cette absence par la couche de nickel résiduelle empêchant une bonne détection [93].

Les mesures RBS, GIXRD et MEB nous ont permis de comprendre l'évolution de la résistivité de contact ρ_c avec la température de recuit. Des recuits inférieurs à 400°C ont mené à une diminution de ρ_c . En effet, une réduction de 12% de ρ_c a été observée après recuit RTA à 200°C par rapport à des échantillons non recuits. Bien qu'aucun siliciure n'ait été détecté, la cristallisation de la couche de NiP observée par mesures GIXRD in-situ avec la formation de Ni et Ni₃P cristallins et la formation supposée de Ni₂Si, entraînant par conséquent une meilleure adhérence de la couche métallique, pourrait contribuer à cette légère amélioration du contact aux basses températures. ρ_c commence à diminuer fortement pour une température de recuit de 400°C pour atteindre une valeur minimale à 600°C. Les analyses par GIXRD indiquent qu'il y a formation de NiSi à partir de 400°C. Par ailleurs, il a été montré dans la littérature [103][105][108], comme nous l'avons évoqué au paragraphe 6.2 du chapitre I, que l'interface NiSi/Si présentait moins de défauts que dans le cas du contact NiP/Si. Nous attribuons donc la diminution de ρ_c observée entre 400°C et 600°C à la formation du siliciure NiSi.

Un autre phénomène susceptible d'expliquer l'évolution des résistivités de contact avec la température est le « snowplow effect » [103] [23]. Lors de l'étape de croissance, les atomes dopants présents dans le silicium, dans notre cas, le phosphore, sont ségrégués et accumulés à l'interface siliciure/silicium. Ce phénomène notamment répertorié dans le cas du phosphore lors la formation de siliciure de nickel [109] peut avoir pour conséquence la modification de la hauteur de barrière du contact. Dans notre cas, la diminution de résistivité de contact observée entre 400°C et 600°C pourrait donc être liée à l'apparition d'une zone fortement dopé n+ près de l'interface Si/NiSi comme le montre le schéma de la Figure I.20. Il pourrait être intéressant de mener des investigations supplémentaires, notamment par des mesures SIMS pour vérifier cette hypothèse.

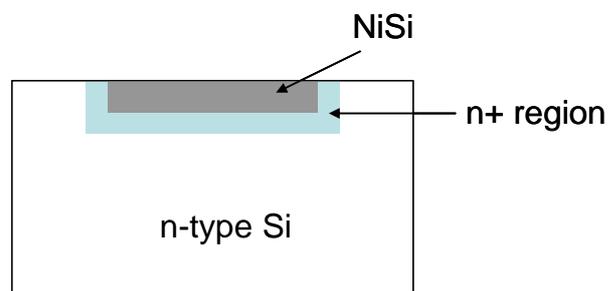


Figure II.20 – Effet « snowplow » induisant l'accumulation de dopant n+ pendant la formation de NiSi

Le recuit à 700°C donne des résistivités de contact plus élevées. Une explication est l'aspect rugueux de la couche quand NiSi₂ commence à se former à cette température comme détecté par RBS et GIXRD. Selon les spectres RBS et les images MEB, la rugosité de la couche semble augmenter. Cela réduirait la surface de contact et par suite la résistivité de contact. Un autre phénomène additionnel pourrait être l'exodiffusion du P de l'alliage de Ni₂P [108][48].

5 Le dépôt JetMetal

Il existe une technique nouvelle de dépôt par voie "humide" fonctionnant de façon dynamique, issue du Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes de

l'Ecole Centrale de Lyon : le procédé de dépôt chimique dynamique appelé communément JetMetal™. Cette méthode de métallisation est développée et commercialisée par la start'up « Jet Metal Technologies » [110]. Les principaux avantages qu'elle présente sont les suivants :

- procédé à température ambiante et pression atmosphérique
- métallisation directe en une étape (sans activation au préalable)
- large gamme de métaux déposés (Ag, NiP, NiB, Cu, Co, Au)
- technique rapide, stable et compatible aux applications industrielles
- technologie propre (peu d'énergie consommée, possibilité de retraitement des effluents, solutions non nocives pour l'environnement)

5.1 Principe de la technique

La technique dont le principe est représentée sur la Figure II.21 consiste à projeter grâce un pistolet pneumatique à doubles buses, une solution stable contenant le cation métallique et une solution stable contenant le réducteur à la surface du substrat. Ces deux solutions forment un mélange thermodynamiquement instable à la surface du substrat. Dans la mesure où le rapport électronique Ox/Red est dans des proportions adéquates, que le film aqueux est maintenu suffisamment fin pour éviter un entraînement par précipitation et que l'énergie de surface (E_s) du substrat est élevée de sorte que la surface présente une bonne mouillabilité, la réaction de dépôt s'amorce et forme un film métallique homogène et adhérent. Le maintien d'un film liquide minimum exige que la projection des deux solutions ne soit pas en continu mais de façon pulsée. Ainsi, la croissance du dépôt métallique sur le substrat a lieu pour une fréquence de projection-relaxation précise.

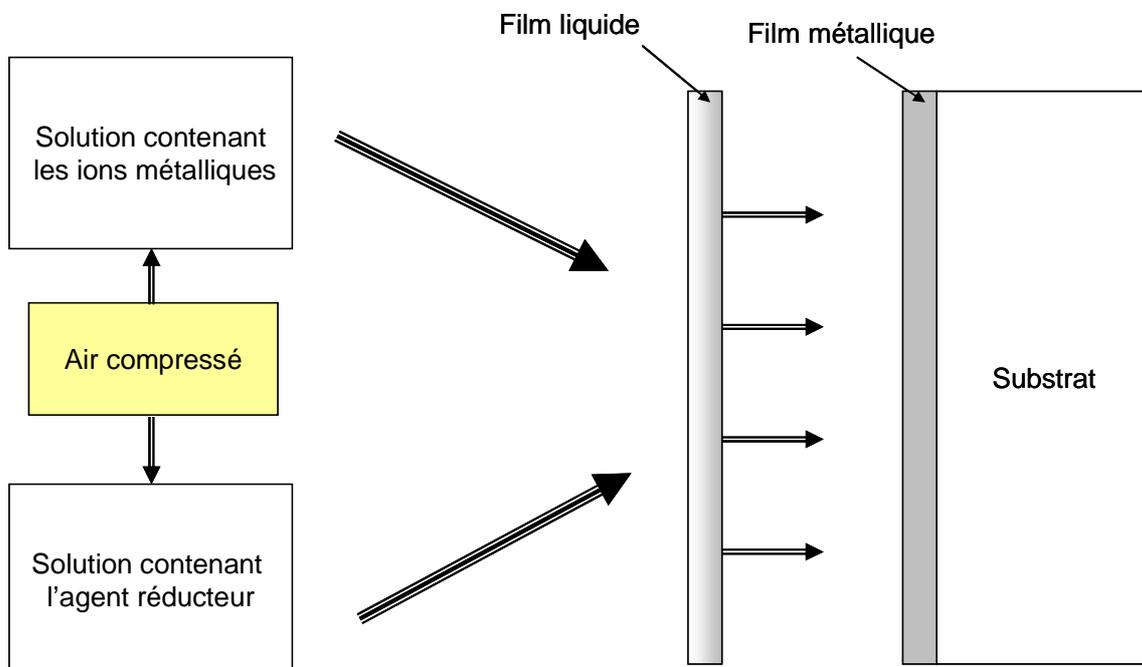


Figure II.21 - Principe d'un dépôt chimique dynamique par projection

Dans la première phase, les solutions sont projetées avec des concentrations de réactifs bien déterminées, le débit étant contrôlé par la pression d'alimentation des buses du pistolet. Le substrat est généralement placé verticalement et perpendiculairement au flux. La distance pistolet-substrat est de l'ordre de 50cm. Elle est déterminée de telle façon que la vitesse de l'aérosol arrivant à la surface du substrat soit la plus faible possible. Le débit des solutions pulvérisées est contrôlé pour former un film aqueux limite à la surface du substrat. Au cours de la seconde phase (plusieurs millisecondes) appelée relaxation, le dépôt initié à la surface se forme. La réaction d'oxydoréduction qui se déclenche à la surface est influencée par les propriétés physico-chimiques du matériau à métalliser. Ainsi par une alternance de projection et de relaxation, un film métallique ou d'alliage d'épaisseur comprise entre quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns est élaboré sur n'importe quel support. Il est possible par cette méthode de déposer du Ni, du Cu, du Co ou des alliages, et également d'élaborer des dépôts composites avec des particules de PTFE et de graphite. Tous ces dépôts sont obtenus à température ambiante et ne nécessitent pas de préparation préalable du support, en particulier pour le rendre catalytique. Cette méthode, applicable sur n'importe quel substrat présente toutefois l'inconvénient de ne pas être sélective, ce qui est nécessaire pour la réalisation d'un motif métallique au travers d'un diélectrique. Elle est tout de même envisageable pour la réalisation des contacts face arrière d'une cellule photovoltaïque.

5.1.1 Aspect des dépôts

Des échantillons de type p+ ($45\Omega/\square$) et n+ ($40\Omega/\square$) en silicium monocristallin texturés, orientés $\langle 100 \rangle$, de $300\mu\text{m}$ d'épaisseur ont été métallisés avec de l'Ag (dépôt cristallin) et du NiB (dépôt amorphe). Tous les échantillons ont été rincés pendant quelques secondes dans une solution HF à 2% pour éliminer l'oxyde natif avant métallisation.

Une épaisseur minimale de $0,4\mu\text{m}$ est nécessaire au bon recouvrement de la surface. Les dépôts obtenus sont homogènes comme le montre l'exemple de la Figure II.22.

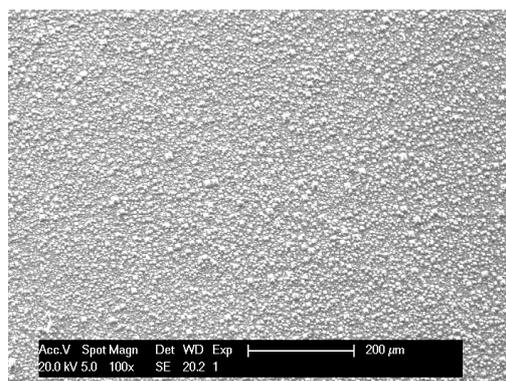
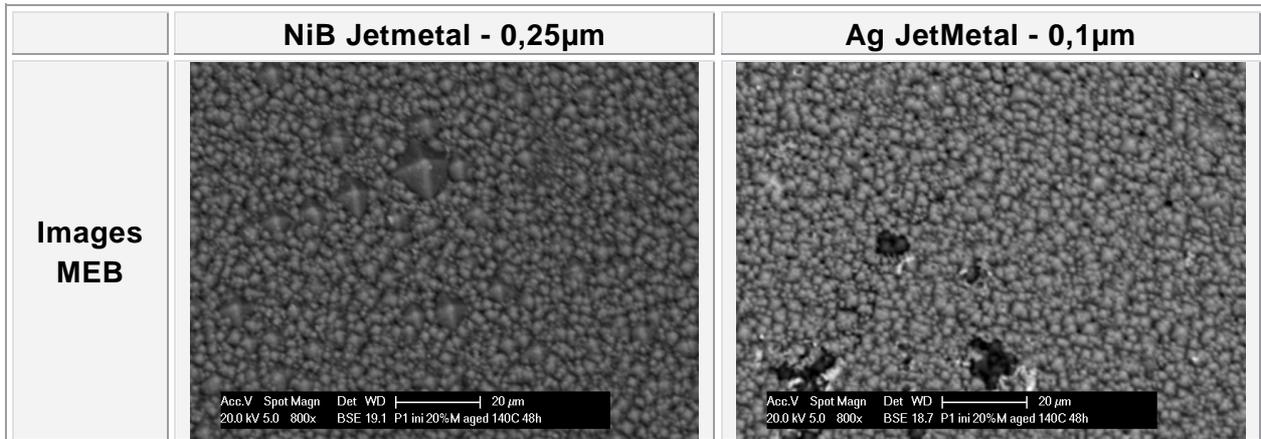


Figure II.22 - Image MEB d'un dépôt NiB JetMetal de $0,4\mu\text{m}$ sur silicium monocristallin texturé

Pour des épaisseurs plus fines, le recouvrement de la surface texturée n'est pas suffisant comme le montrent les observations MEB en contraste chimique du Tableau II-17.

Tableau II-17 - Observations MEB d'un dépôt Ni-B JetMetal de 0,25µm et d'un dépôt Ag JetMetal de 0,1µm sur silicium monocristallin texturé type n +



Des dépôts de NiB et Ag ont également été réalisés sur silicium poli. Dans ce cas, l'épaisseur des couches métalliques ne doit pas excéder 0,1µm, épaisseur à laquelle les premiers décollements sont observables.

5.1.2 Mesures de résistivités de contact par TLM

Des mesures TLM ont été réalisées pour évaluer les résistivités de contact de l'Ag et du NiB JetMetal sur du silicium de type p+ et de type n+ texturés. La réalisation du motif par lift-off n'a pas donné de résultat satisfaisant à cause de la texturation. Nous avons donc tenté de graver la couche de métal au travers d'une couche de résine épaisse de 30µm (Etertec HQ-6100 [111]) déposée par photolithographie afin que les pyramides soient complètement recouvertes. Plusieurs solutions de gravure ont été testées. Une solution de $FeCl_3$ pour le NiB et une solution de $Fe(NO_3)_3$ pour l'argent ont été finalement été choisies.

Les mesures TLM de contacts NiB sur échantillons p+ ($45\Omega/\square$) et n+ ($40\Omega/\square$) ont montré des valeurs de résistivités de contact convenables inférieures à celles obtenues par sérigraphie (non communiquées pour raisons de confidentialité)

Des problèmes de sur-gravure dans le cas de l'Ag ont rendu la mesure TLM impossible pour ce type de dépôt. Néanmoins, des mesures I-V nous ont permis de vérifier l'ohmicité des contacts Ag sur silicium n+ et p+.

5.1.3 Application à la métallisation de la face arrière de cellules photovoltaïques

La faisabilité des dépôts JetMetal pour la métallisation de la face arrière de cellules de type p avec BSF P+ Bore a été testée. Pour cela, nous avons utilisé des cellules de type p en silicium multicristallin de surface 12,5cm x 12,5cm. Le procédé de fabrication est le même que celui des cellules standards, dont les étapes de fabrication sont détaillées au paragraphe 4 du chapitre I, à cela près que le BSF p+ en face arrière est réalisé par diffusion bore à partir d'un oxyde dopé en bore (BSG). La résistance de couche du BSF est environ de $80\Omega/\square$. (cf thèse de B. Bazer-Bachi [112]). La face arrière des cellules a ensuite été métallisée pleine plaque avec deux techniques différen-

tes : sérigraphie d'Al (recuit à 400°C dans un four à passage à recuit rapide) ou métallisation Jetmetal d'Ag (300nm). Les valeurs de FF mesurées se sont avérées plus élevées dans le cas du dépôt JetMetal (73,2%) que dans le cas des contacts Al sérigraphiés (71,2%). Bien que préliminaire, ce résultat est encourageant et permet d'envisager les dépôts JetMetal d'Ag pour la métallisation de BSF p+ Bore. Des investigations sont en cours pour appliquer ce type de dépôt, en testant différents épaisseurs, sur des cellules avec face arrière dopée p+ au bore et passivée grâce à différentes couches diélectriques à ouverture localisée. La reproductibilité et l'adhérence des dépôts JetMetal seront également des points à étudier.

6 Conclusion

Deux techniques de dépôts chimiques electroless ont été étudiées : les dépôts autocatalytiques de nickel-phosphore (NiP) et une nouvelle technique par pulvérisation, appelée procédé de dépôt chimique dynamique et baptisé procédé « Jet Metal ».

Les investigations ont révélé tout d'abord que les dépôts electroless NiP réalisés à partir d'un bain basique constituaient une couche d'accroche satisfaisante pour la réalisation d'un contact électrochimique : bon recouvrement sur silicium texturé, adhérence suffisante, résistivités de contact inférieures à celles obtenues dans le cas de la sérigraphie sur Si avec émetteur n+ ($40\Omega/\square$ et $80\Omega/\square$) ou p+ ($55\Omega/\square$). Un autre avantage de ce type de dépôt est la sélectivité : la couche anti-reflet $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD peut servir de masque à la métallisation. Différents mécanismes d'initiation des dépôts ont été étudiés et l'utilisation de la photo-activation s'est révélée la plus prometteuse puisque très rapide (quelques secondes) et permettant un meilleur contrôle de l'épaisseur de NiP déposé. Le comportement des contacts NiP/Si avec la température de recuit a également été étudiée grâce à des mesures RBS, GIXRD et MEB. Les résultats nous ont permis d'observer à la formation du monosiliciure NiSi entre 400°C et 600°C, expliquant la diminution de la résistivité de contact.

Les dépôts de nickel-bore (NiB) et d'Ag réalisés grâce à la technique Jet Metal sont homogènes et adhérents sur Si de type n et p, avec des résistivités de contact compatibles avec les exigences du photovoltaïque. Des dépôts d'Ag JetMetal ont été utilisés pour la métallisation pleine plaque de la face arrière des cellules de type p. Nous avons obtenu de meilleurs résultats de FF que dans le cas d'un contact Al sérigraphié. Des expériences sont en cours pour continuer l'optimisation.

III Les dépôts électrochimiques

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux méthodes de dépôt électrochimique de couches conductrices d'Ag et de Cu mises en place et optimisées au laboratoire INL : les dépôts électrolytiques et les dépôts LIP (« Light Induced Plating »). Les principes de base sont rappelés et un travail d'investigation a été mené pour progresser dans la compréhension de la technique LIP et proposer des modèles électriques équivalents à ce montage.

1 Les dépôts électrolytiques

1.1 Principe du montage à deux électrodes

La méthode de dépôt électrolytique d'un métal M, également appelée électrolyse, consiste à réduire des ions métalliques M^{z+} présents en solution par des électrons provenant d'une source extérieure de courant. Le montage utilisé est représenté sur la Figure III.1 dans le cas du dépôt d'un métal M à partir d'une solution contenant des ions M^{z+} . Il s'agit d'un montage à deux électrodes branchées à un générateur de courant. Le substrat à métalliser se comporte comme une cathode en apportant les électrons vers la solution et doit par conséquent être suffisamment conducteur pour permettre le passage du courant.

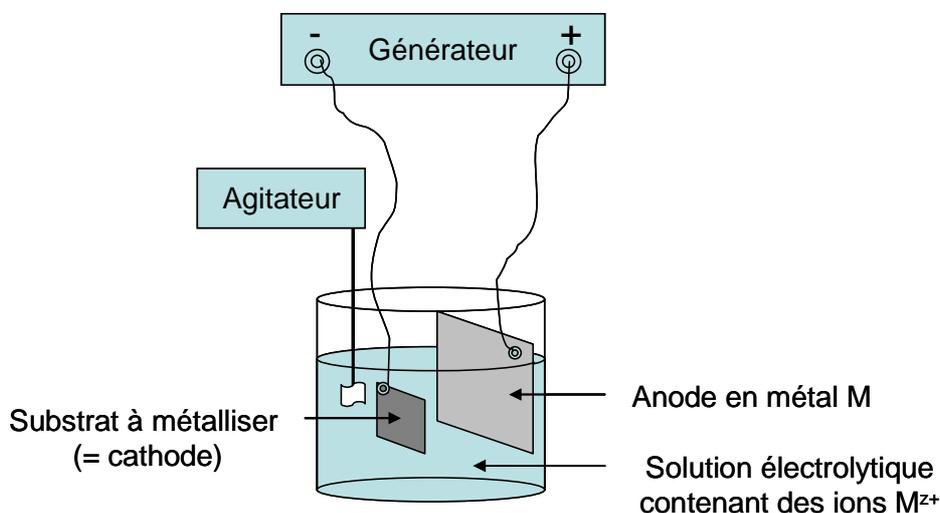
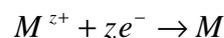


Figure III.1 - Montage à deux électrodes pour le dépôt électrolytique

La réaction de réduction se produisant au niveau de la cathode s'écrit comme suit.



III-1

Simultanément, la réaction d'oxydation suivante se produit au niveau de l'anode, dans le cas où celle-ci est en métal M :



III-2

Les étapes élémentaires constituant une réaction électrolytique sont représentées sur la Figure III.2.

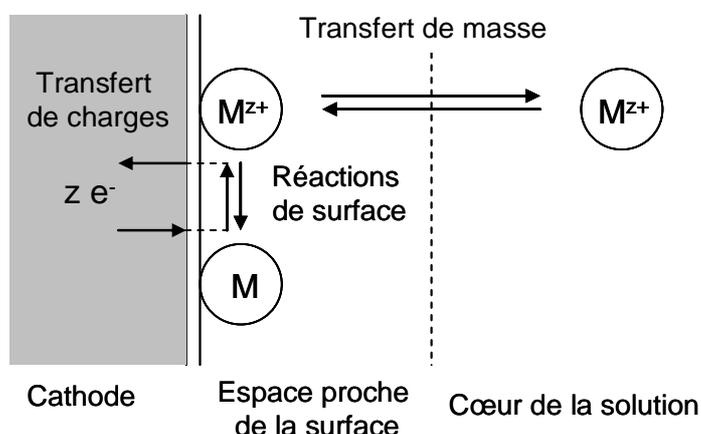


Figure III.2 – Représentation simplifiée des étapes du mécanisme des réactions électrolytiques au niveau de la cathode

On distingue [113] :

- le transfert de masse

Il s'agit du transfert des ions entre la solution et la surface de l'électrode. Il peut se faire suivant trois modes : le transport par migration sous l'effet d'un champ électrique, le transport par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration et le transport par convection sous l'effet d'un gradient de température, de pression ou d'agitation.

- les réactions de surface

Elles englobent les réactions de croissance de germes métalliques ainsi que les phénomènes d'adsorption et de désorption se produisant au niveau des électrodes. Il peut également se produire des réactions acido-basiques, de complexation, de déshydratation avant ou après les réactions de surface.

- le transfert de charges

C'est le transfert des électrons au niveau de la surface de l'électrode

La vitesse d'un dépôt électrolytique dépend de la vitesse des étapes précédemment citées et est limitée par la plus lente d'entre elle.

Cette méthode permet de déposer un grand nombre de métaux : Cu, Ag, Ni, Pt, Cr, Pb, Fe, Zn, Au, Co, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Sn, Ir...

1.2 Cinétique électrochimique des dépôts

Pour étudier le fonctionnement et la cinétique du dépôt, considérons le système électrochimique constitué d'une électrode, dans notre cas l'anode ou la cathode, et d'un couple redox M^{z+}/M . Comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe 1.1 du chapitre II, à l'équilibre, c'est-à-dire sans application de courant par une source extérieure, l'électrode de ce système prend un potentiel d'équilibre de Nernst V_m . Lors de l'application d'un courant i , l'électrode est portée à un potentiel $V(i)$. On appelle surtension la grandeur η exprimée par l'équation ci-dessous.

$$\eta = V(i) - V_m \quad \text{III-3}$$

Le courant de métallisation i traversant l'électrode en fonction de la surtension η de celle-ci est régi par la relation dite de Butler-Volmer [69] :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{a_0 \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{a_c \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}\right) \right] \quad \text{III-4}$$

Avec

i_0 : courant de réduction (égal à celui d'oxydation) à l'équilibre

η : surtension en V

a_a et a_c : coefficients de transfert anodique et cathodique

z : valence de l'ion

F : constante de Faraday = 96 500 C.mol⁻¹

R : la constante des gaz = 8,3145 J.mol⁻¹.K⁻¹

T : la température en K

Dans le cas du dépôt électrolytique, deux électrodes plongeant dans la même solution contenant des ions M^{z+} sont à considérer. Comme représenté sur la Figure III.3, lors de l'application d'un courant I , l'anode et la cathode se fixent aux potentiels V_a et V_c respectivement de telle sorte que :

$$I = i_a = -i_c \quad \text{III-5}$$

Avec

I_a : courant anodique en A

I_c : courant cathodique en A

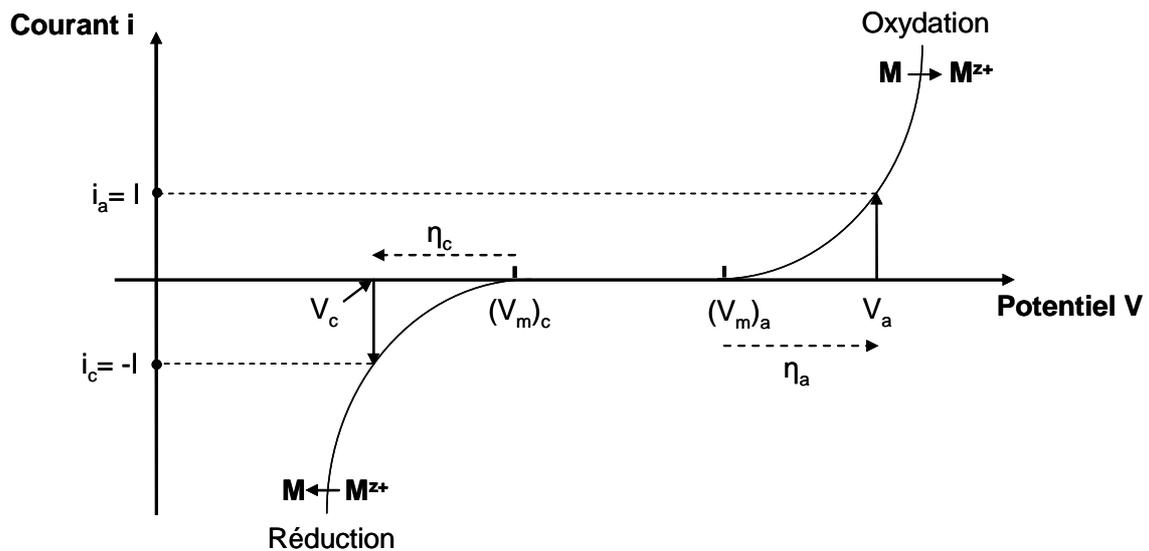


Figure III.3 - Représentation schématique des courbes de polarisation (i - V) dans le cas d'un dépôt électrolytique

Les deux réactions les plus favorables cinétiquement correspondent à l'oxydation à l'anode vers les potentiels croissants et la réduction au niveau de la cathode vers les potentiels décroissants. Les surtensions η_a et η_c de l'anode et de la cathode respectivement sont alors :

$$\eta_a = V_a - (V_m)_a > 0 \quad \text{III-6}$$

$$\eta_c = V_c - (V_m)_c < 0 \quad \text{III-7}$$

Avec

$(V_m)_a$: potentiel de l'anode en équilibre dans la solution en V

$(V_m)_c$: potentiel de la cathode en équilibre dans la solution en V

La vitesse du dépôt électrolytique est définie par le courant appliqué entre l'anode et la cathode et peut être calculé à partir des deux lois de Faraday [69]. La première stipule que la réduction d'une mole de cations M^{z+} en une mole de métal M sur la cathode nécessite z moles d'électrons. La quantité d'électricité Q échangée lors de la réduction d'une mole de métal s'exprime donc comme suit :

$$Q = z.e.N = z.F \quad \text{III-8}$$

Avec

Q : quantité d'électricité échangée lors de la réduction d'une mole de cations M^{z+} en C

N : nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

e : charge d'un électron = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

La quantité d'électricité Q_n requise pour réduire n mol de métal est donc donnée par l'expression suivante :

$$Q_n = n.z.F \quad \text{III-9}$$

Q_n peut également être exprimée en fonction de l'intensité I traversant la cathode pendant une durée t :

$$Q_n = I.t \quad \text{III-10}$$

En égalant les expressions III-9 et III-10, il est possible d'exprimer la deuxième loi de Faraday par l'équation III-11 qui relie proportionnellement la masse de métal déposée m au courant utilisé I et à la durée t de l'électrolyse.

$$m = n.M = \frac{I.M.t}{z.F} \quad \text{III-11}$$

Avec

M : masse molaire du métal déposé en g.mol^{-1}

La vitesse v du dépôt électrolytique est donc directement proportionnelle au courant appliqué I .

$$v = \frac{m}{t} = \frac{I.M}{z.F} \quad \text{III-12}$$

Enfin, la hauteur de métal théorique déposée sur une surface A peut être calculée par :

$$h_{th} = \frac{m}{\rho^0 . A} = \frac{M . j . t}{\rho^0 . z . F} \quad \text{III-13}$$

Avec

h_{th} : hauteur théorique de métal déposée en cm
 ρ^0 : masse volumique du métal déposé en g.cm^{-3}
 A : surface à métalliser en cm^2
 j : densité de courant appliquée en A.cm^{-2}

1.3 Détermination de l'aire de métallisation

L'aire de la surface à métalliser A est un paramètre important pour le calcul de la densité de courant de métallisation, et donc de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur de métal déposée. L'aire géométrique apparente A_{app} de recouvrement d'une grille de contact, qui correspond à la surface de celle-ci observée en vue de dessus, est facile à calculer et peut s'exprimer ainsi :

$$A_{app} = w * l * n \quad \text{III-14}$$

Avec

w : largeur apparente de la ligne métallique
 l : longueur apparente de la ligne métallique
 n : nombre de lignes métalliques

Cependant, la détermination exacte de la surface du contact peut s'avérer plus complexe et nécessite de prendre en compte la complexité géométrique de la couche

d'accroche sur laquelle sera réalisé le dépôt : forme, relief de surface... A titre d'exemple, l'aire à considérer dans le cas d'une fine couche d'accroche sur surface texturée sera environ 1,7 fois plus grande que sur surface plate pour une largeur apparente de contact identique [114]. Une autre difficulté pour le calcul exact de la densité de courant est liée au fait que l'aire du contact croît au fur et à mesure que le dépôt se déroule. Cependant, à partir d'un certain temps de dépôt, celle-ci peut être considérée comme constante. La Figure III.4 illustre schématiquement l'évolution de l'aire à métalliser au cours d'un épaissement électrolytique dans le cas d'un contact sur couche d'accroche plate, texturée ou sérigraphiée.

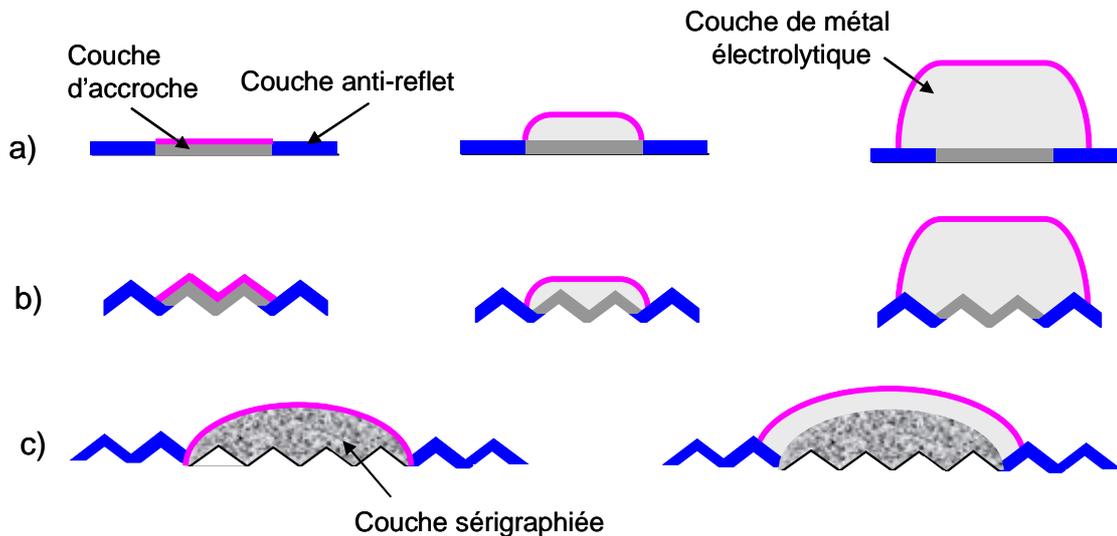


Figure III.4 – Evolution de la surface de contact à métalliser (en rose) pendant l'épaissement électrolytique a) d'une couche d'accroche fine sur surface polie, b) d'une fine couche d'accroche sur surface texturée, c) d'une couche sérigraphiée

Ainsi, le calcul de la densité de courant de métallisation moyenne à appliquer nécessitera au préalable une considération de la forme géométrique et du relief du contact à épaisir. Ce point sera discuté en fonction des applications dans le chapitre IV. Théoriquement, la hauteur déposée pourrait être calculée grâce à l'expression théorique III-13 et à la mesure de la masse de métal déposée (par pesée avant et après dépôt électrolytique). Cette valeur serait exacte dans le cas idéal d'un épaissement sur surface non rugueuse et sans élargissement du contact. Pour nos applications, il est donc préférable de mesurer l'épaisseur du contact après dépôt par observations des tranches au MEB ou par profilométrie.

1.4 Caractéristiques des bains électrolytiques

Une solution électrolytique est une solution aqueuse contenant généralement les éléments suivants [115] :

- un sel métallique (cations du métal à déposer)
- un tampon pH
- des additifs

Le Tableau III-1 résume les conditions opératoires et les caractéristiques des solutions commerciales d'Ag, de Cu et de Ni à notre disposition. Les densités de courant et les vitesses sont fournies par les fabricants.

Tableau III-1 – Caractéristiques des solutions électrolytiques d'Ag, de Cu et de Ni

	Ag	Cu	Ni
Fournisseur	TECHNIC	PROLECTRO	PROLECTRO
Température (°C)	Ambiante	Ambiante	50 - 60
pH	10 - 11	Acide	4 – 4,5
J (A.dm ⁻²)	entre 0,1 et 3	entre 1 et 8	entre 1 et 6
Vitesse (µm.min ⁻¹)	entre 0,06 et 1,8	entre 0,2 et 1,6	entre 0,2 et 1,2
r _c (%)	94	90,3	97,5
Commentaires	Sans cyanure	CuSO ₄	NiCl ₂ et NiSO ₄

Le rendement cathodique r_c correspond au rapport de la densité de courant utilisée pour la réduction cathodique sur la densité de courant appliquée [73]. Il s'écrit ainsi :

$$r_c = \frac{j_c}{j} \quad \text{III-15}$$

Avec

j_c : densité de courant utilisée pour la réduction cathodique en A.dm⁻²
j : densité de courant appliquée entre les deux électrodes en A.dm⁻²

La masse de métal m_c réellement déposée lors de la réduction électrolytique est donc inférieure à celle calculée théoriquement à partir de la densité de courant appliquée. Il est donc possible d'exprimer le rendement en fonction des masses ou des épaisseurs déposées :

$$r_c = \frac{m_d}{m_t} = \frac{h_d}{h_t} \quad \text{III-16}$$

Avec

m_d : masse de métal réellement déposée
m_t : masse de métal calculée théoriquement en fonction de j
h_d : épaisseur réellement déposée en µm
h_t : épaisseur calculée théoriquement en fonction de j

Les valeurs de rendements cathodiques présentées dans le Tableau III-1 ont été calculées à partir des vitesses de dépôt fournies par le fabricant.

1.5 Conclusion

Le Tableau III-2 résume les étapes nécessaires à l'obtention d'un dépôt électrolytique sur une grille métallique de surface connue.

Tableau III-2 – Protocole opératoire pour le dépôt électrolytique sur une grille de contact métallique d'une cellule photovoltaïque

Dépôt électrolytique	
1	Calcul de la surface de la couche d'accroche à métalliser
2	Choix de la densité de courant et calcul du courant à appliquer I
3	Choix d'une hauteur théorique (ou d'une masse) de métal et calcul du temps de dépôt (eq. III.13)
5	Vérifier la masse de métal déposée (par pesée avant et après dépôt)
6	Mesurer l'épaisseur par coupe métallographique au MEB ou profilométrie

2 Dépôts « Light Induced plating » (LIP)

2.1 Historique

L'utilisation de l'effet photovoltaïque pour le dépôt électrolytique est présentée pour la première fois en 1973 par W. Späth [116] : la face dopée n d'une diode à jonction p-n est plongée dans un bain électrolytique alors que la face dopée p est connectée directement à une anode immergée également dans le bain (cf Figure III.5). Un courant est photo-généré après éclairage du dispositif ; les cations de la solution sont attirés et réduits au niveau des contacts n.

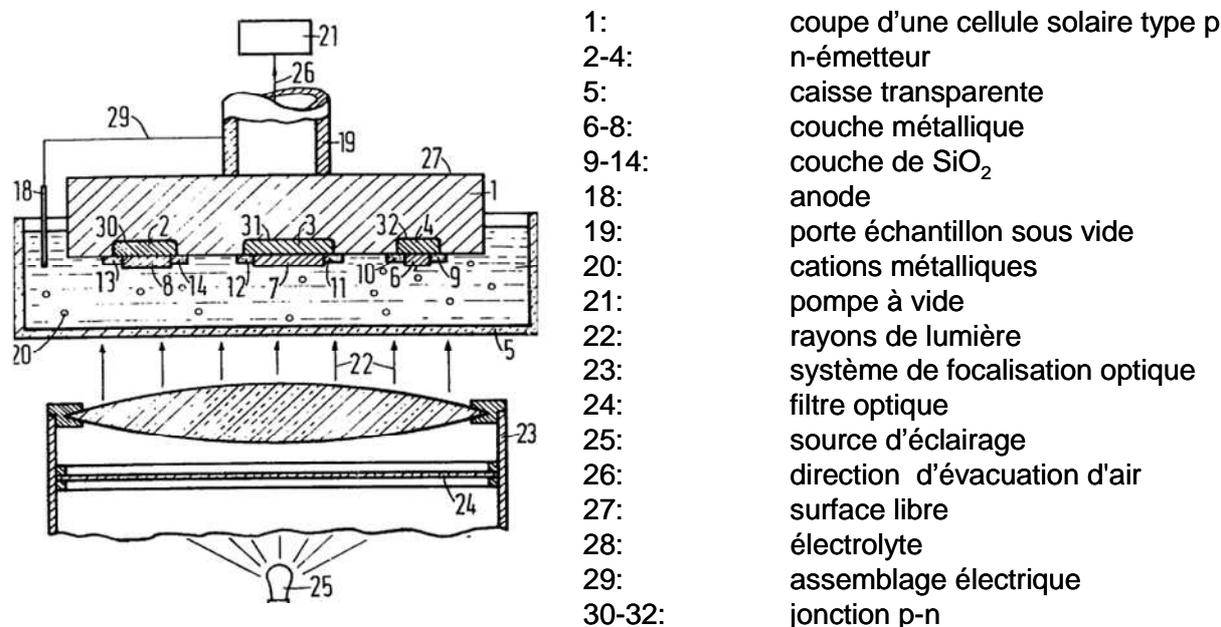


Figure III.5 – Représentation schématique du montage du procédé de métallisation proposé dans le brevet allemand DE 2348182 en 1973 par Späth [116]

Un autre montage possible est l'immersion de la diode entière dans le bain. Dans ce cas, un potentiel négatif appliqué au niveau de la face dopée p permet le dépôt sur celle-ci. L'ajout de l'éclairement induit l'oxydation partielle de ce dépôt. De cette façon, le dépôt se fait par voie électrolytique sur la face dopée p et de manière photo-électrolytique sur la face dopée n. On trouve l'utilisation du montage Light-Induced Plating (LIP) pour la réalisation des contacts de cellules solaires dans différents brevets de la fin des années 70 [117] [118]. Depuis 1992, le Fraunhofer ISE a optimisé le dépôt par LIP pour les contacts de la face avant des cellules solaires à haut rendement [41].

2.2 Principe

Le montage du procédé Light-Induced Plating (LIP) est représenté sur la Figure III.6. Une cellule photovoltaïque de type p placée dans un bain électrolytique est soumise à un éclairage. Sous l'effet de l'irradiation lumineuse, des paires électron/trou sont générées. L'émetteur n+ se polarise alors négativement induisant l'attraction et la réduction des cations métalliques sur la surface de la grille en face avant. Le potentiel de la face avant étant distribué de manière homogène, le dépôt se fait uniformément sur toute la surface de la grille. Ceci est un gros avantage comparé à la technique électrolytique classique où l'épaisseur du dépôt diminue avec la distance par rapport au point d'injection du courant en raison de la chute de potentiel [10].

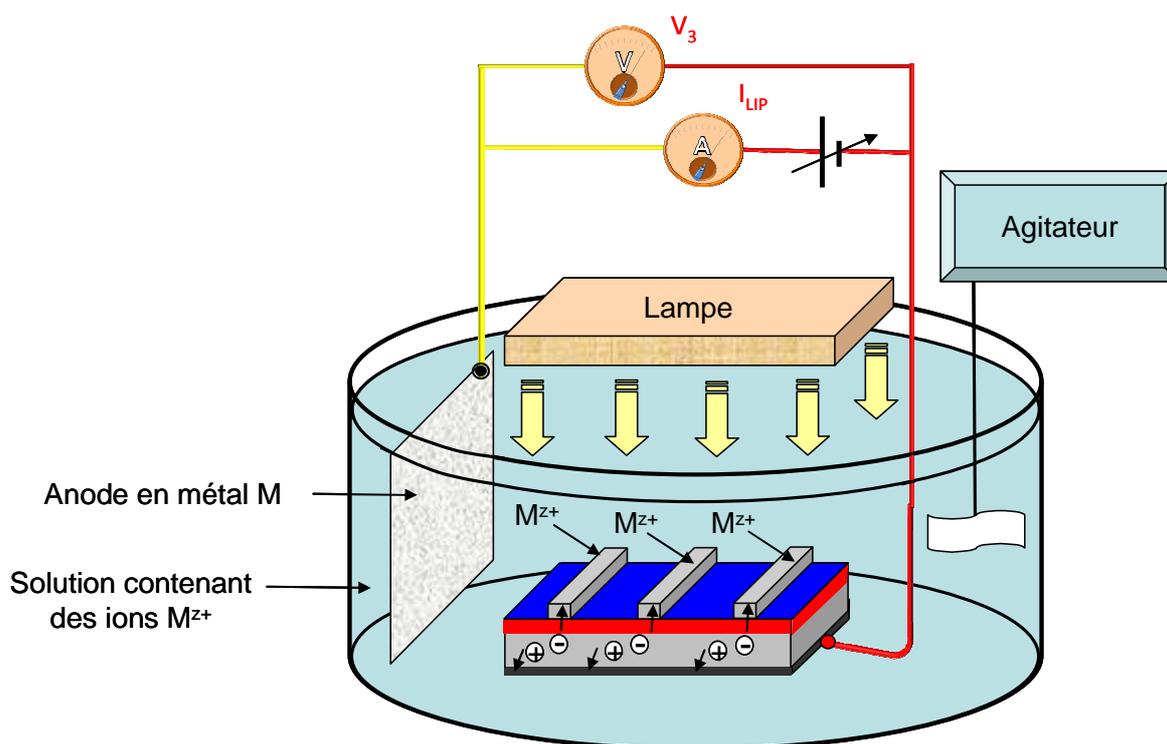


Figure III.6 – Schéma du montage LIP

Comme nous le verrons plus en détail par la suite, une source de tension est située entre la face arrière et l'anode afin de contrôler les phénomènes de dissolution de la face arrière. La prise de contact sur les différentes électrodes est assurée par des pinces crocodile plaquées or.

L'étude a été réalisée avec un panneau de LED de puissance 18W et de surface 30 * 30cm² et émettant une lumière blanche homogène. Le spectre du rayonnement émis est équivalent à celui d'un corps noir à 5900K et sa puissance est de 5060lumens.

Le choix de l'intensité d'éclairage appliquée se fait grâce à l'ajustement de la hauteur du panneau lumineux au dessus de la cellule. Le niveau d'irradiation $X_{soleils}$ est calculé comme suit :

$$X_{soleils} = \frac{(j_{sc})_{X\ soleils}}{(j_{sc})_{1\ soleil}} \quad \text{III-17}$$

Avec

$(j_{sc})_{X\ soleils}$: le courant de court-circuit de la cellule sous X soleils en A.dm⁻²

$(j_{sc})_{1\ soleil}$: le courant de court-circuit de la cellule sous 1 soleil en A.dm⁻²

$(j_{sc})_{X\ soleils}$ est calculée à partir de la mesure du courant délivré par la cellule placée dans le bain alors que $(j_{sc})_{1\ soleil}$ est déterminée à partir d'une mesure I-V sous éclairément 1 soleil.

Les bains utilisés pour le dépôt LIP sont le bain de Cu PROLECTRO et le bain d'Ag TECHNIC.

2.3 Investigations pour la compréhension du mécanisme LIP

2.3.1 Résistance électrique des bains

Il est possible de caractériser les bains grâce au montage de la Figure III.7. Ce montage permet de tracer la densité de courant et la résistance électrique du bain en fonction de la tension appliquée entre deux électrodes en métal M à l'aide d'un ampèremètre et d'un voltmètre. Les électrodes, espacées de 8,5 cm, sont parallélépipédiques. Cela permet de rendre le système symétrique et d'éviter les effets de forme. La face arrière de chaque électrode a été protégée par un vernis isolant afin que le courant ne circule uniquement que par la face avant. La surface des électrodes en contact avec l'électrolyte est de 7,5 cm².

L'intérêt de tracer la densité de courant et la résistance du bain en fonction de la tension appliquée est d'abord de déterminer les valeurs de densité de courant optimales pour lesquelles la résistance est la plus faible possible. Cela permet également de définir les valeurs limite de densité de courant à appliquer pour obtenir un dépôt correct. En effet, si la densité de courant est trop faible, le dépôt ne se produira pas ou avec une vitesse très lente. D'autre part, pour des densités de courant trop élevées, obtenues à fortes tensions entre l'anode et la cathode, le potentiel de formation d'hydrogène résultant de la décomposition de l'eau risque d'être atteint au niveau de la cathode. Dans ces conditions, le dépôt de métal devient poreux et de mauvaise qualité et la vitesse de dépôt augmente brutalement.

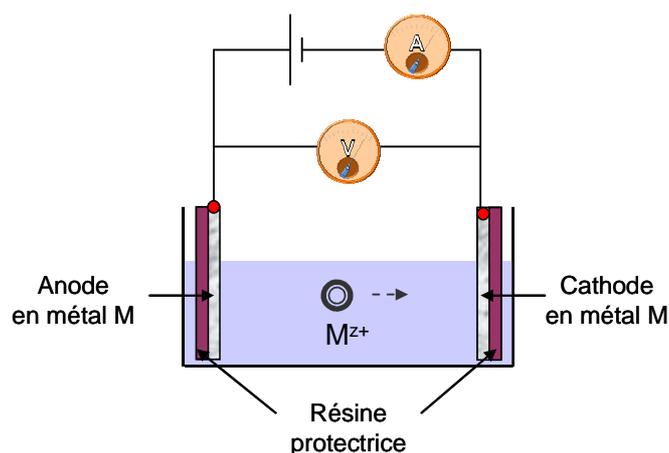


Figure III.7 – Schéma du montage utilisé pour la caractérisation des solutions électrolytiques

Un exemple typique de mesure obtenue dans le cas d'une solution cyanurée d'Ag [10] est représenté sur la Figure III.8.

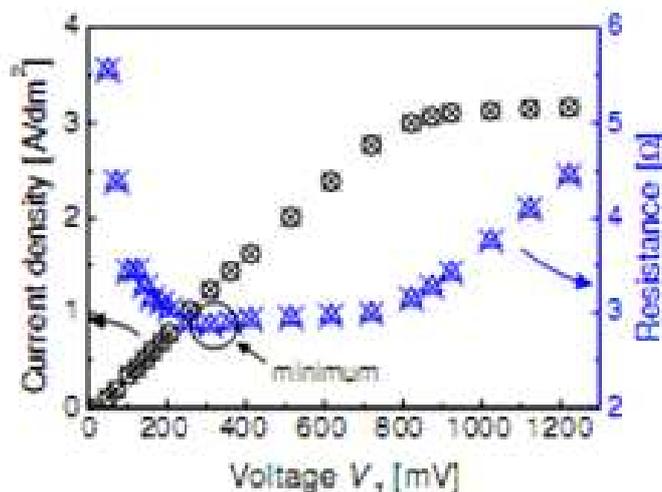


Figure III.8 - Densité de courant et résistance d'un bain cyanuré d'Ag en fonction de la tension appliquée entre l'anode et la cathode [10]

La surface des électrodes plongées est dans ce cas de 20cm². A partir d'une certaine valeur de tension, la densité de courant de métallisation semble atteindre une valeur limite. Pour comprendre cette tendance, rappelons que le déroulement de la réaction de réduction des cations du métal diminue la concentration de ces derniers près de la cathode, conduisant à la formation d'une zone de déplétion. Cet appauvrissement est compensé par la diffusion des cations grâce au gradient de concentration. Cependant, à partir d'une certaine valeur de tension, ce renouvellement de la solution au niveau de la cathode n'est plus suffisant et la densité de courant de métallisation sature.

Dans le cas de l'électrolyte de Cu dont la caractéristique est représentée sur la Figure III.9, la résistance du bain est minimale (entre 10 et 16Ω) pour des densités de courant environ comprises entre 2 et 8A.dm⁻², ce qui est cohérent avec les données du fournisseur.

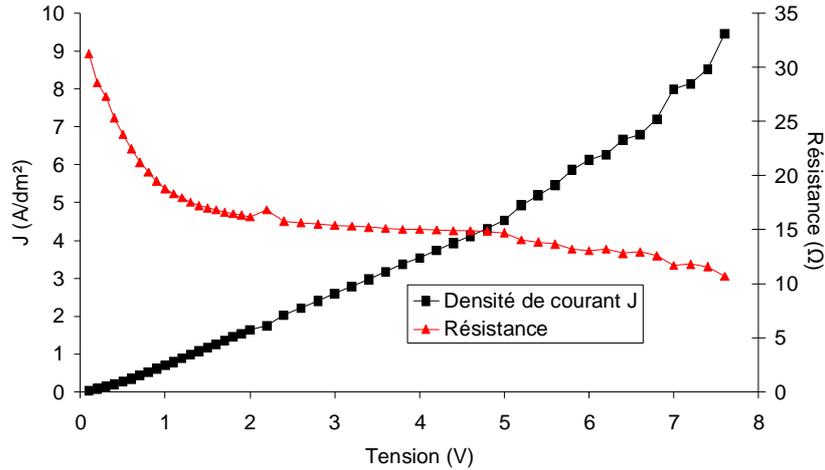


Figure III.9 - Densité de courant et résistance du bain de Cu PROLECTRO en fonction de la tension appliquée entre l'anode et la cathode

Pour des tensions supérieures à 8V, la densité de courant est supérieure à 8A.dm⁻² et un dépôt noir commence à se déposer sur la cathode. Ce phénomène correspond à l'oxydation du dépôt consécutive à l'échauffement par effet Joule de l'électrode soumise à un flux de courant élevé. Etant donné la faible surface des électrodes, nous n'avons pas atteint la densité de courant limite. En effet, le phénomène de saturation apparaîtrait pour des électrodes de plus grande surface, puisque les valeurs de densités de courant mesurées dans ce cas seraient plus faibles et il serait possible d'appliquer des tensions plus élevées.

Comme le montre la Figure III.10, l'électrolyte d'Ag TECHNIC présente un comportement proche de celui du bain de Cu. La résistance est minimale pour des densités de courant allant de 1 à 3A.dm⁻² conformément aux données fournies par le constructeur. Une distinction entre les deux bains toutefois est que la résistance est globalement plus élevée, à savoir entre 34 et 40Ω.

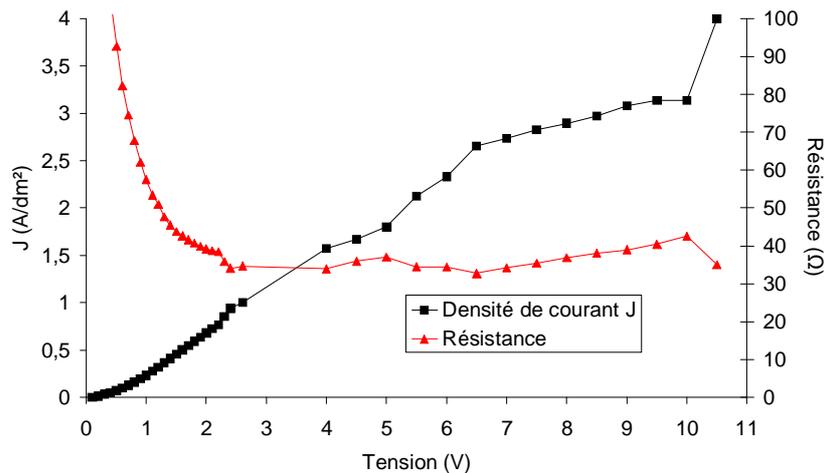


Figure III.10 – Densité de courant et résistance du bain d'Ag TECHNIC en fonction de la tension appliquée entre l'anode et la cathode

2.3.2 Travail préliminaire

Afin de comprendre les mécanismes impliqués lors du dépôt par LIP, plusieurs expériences ont été réalisées sur des cellules photovoltaïques standards en Si multicristallin de type p dont les étapes de fabrication sont détaillées au paragraphe 4 du chapitre I. Celles-ci ont été découpées en morceaux de surface 66mm x 30mm. Les dimensions et la géométrie du motif de grille de face avant sont représentées sur la Figure II.11.

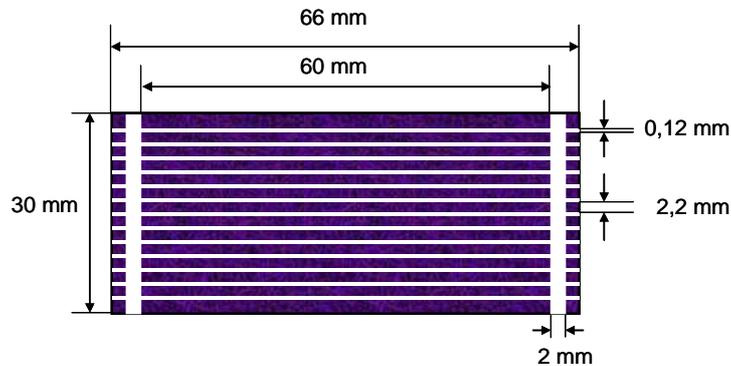


Figure III.11 – Géométrie de la grille face avant des cellules utilisées pour l'étude du procédé LIP

Les cellules possèdent une texturation et une couche anti-reflet en $\text{SiN}_x:\text{H}$ en face avant et un émetteur diffusé POCl_3 d'environ $50\Omega/\square$. Les contacts sont constitués d'une grille sérigraphiée en Ag pour la face avant et d'une métallisation pleine plaque d'Al sérigraphié en face arrière. La surface de la grille est de $0,0215\text{dm}^2$. Pour éviter les courts circuits par les bords, ces derniers ont été protégés avec un vernis isolant.

La première phase d'investigation a été de comprendre le comportement des électrodes et les flux de courant possibles dans le bain de métallisation dans diverses configurations représentées sur la Figure III.12.

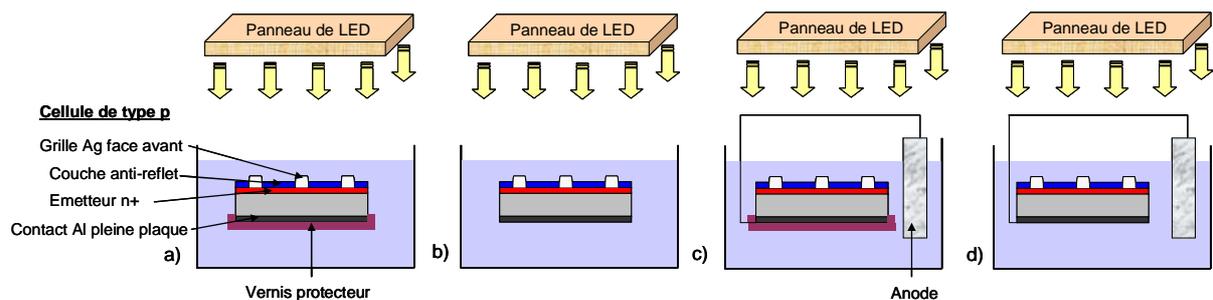


Figure III.12 – Montages expérimentaux utilisés pour déterminer les différentes possibilités de passage du courant lors du procédé LIP

Les observations faites sont résumées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 – Observations du comportement des cellules solaires dans différentes configurations expérimentales dans le bain de Cu

Cas	Description	Observations
a	Cellule seule, face arrière protégée	Aucun dépôt
b	Cellule seule	Dépôt de Cu en face avant, dissolution de la face arrière
c	Cellule connectée à une anode, face arrière protégée	Dépôt de Cu en face avant
d	Cellule connectée à une anode	Dépôt de Cu en face avant, dissolution en face arrière

Dans le cas a) où la face arrière est protégée, le courant photogénéré ne peut circuler. Les observations faites dans le cas b) indiquent une circulation du courant photogénéré de la face arrière vers la face avant qui ne peut se faire que par la solution électrolytique conductrice. Dans le cas c), la circulation de ce courant se fait cette fois par le fil de branchement relié à l'anode, expliquant le dépôt observé en face avant dans ce cas. Au vue des observations faites dans les cas précédemment cités, on peut supposer que dans le cas d), le courant circulant entre la face arrière et la face avant peut circuler simultanément via l'électrolyte et également par le fil de connexion relié à l'anode.

2.3.3 Etude du montage avec face arrière protégée

Pour étudier l'impact de l'ajout d'une source de tension entre la face arrière et l'anode, nous avons réalisé dans un premier temps le montage représenté sur la Figure III.13, où la cellule plongée dans la solution est recouverte d'un vernis protecteur en face arrière.

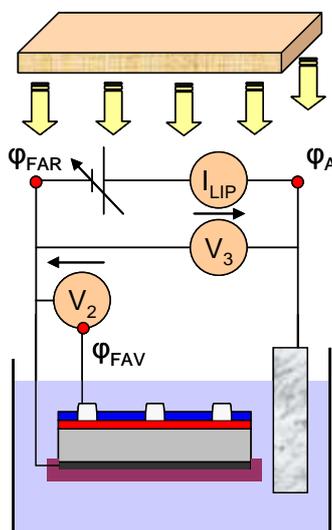


Figure III.13 – Montage expérimental utilisé pour l'analyse électrochimique du procédé LIP dans le cas d'une cellule photovoltaïque avec face arrière protégée

Dans ce cas, le courant produit par la cellule photovoltaïque ne peut circuler que par le fil de branchement entre la face arrière et l'anode. La solution utilisée pour ces

mesures est celle de Cu ; des résultats comparables ont été obtenus pour la solution d'Ag. Notons que la connexion du fil en face arrière a été réalisée par soudure qui a ensuite été protégée par un vernis isolant afin de ne pas être en contact avec l'électrolyte.

Le courant I_{LIP} est mesuré à l'aide d'un ampèremètre situé entre la face arrière et l'anode. Les tensions V_2 et V_3 sont mesurées grâce à un voltmètre et sont définies par les équations III-18 et III-19. La tension est V_1 entre la face avant et l'anode est accessible grâce à la relation III-20.

$$V_2 = \varphi_{FAR} - \varphi_{FAV} \quad \text{III-18}$$

$$V_3 = \varphi_A - \varphi_{FAR} \quad \text{III-19}$$

$$V_1 = \varphi_A - \varphi_{FAV} = V_2 + V_3 \quad \text{III-20}$$

En faisant varier V_3 , il est possible de tracer les courbes I_{LIP} en fonction de V_2 de la Figure III.14 pour différents éclairagements. Les courbes représentées montrent des allures semblables à des caractéristiques I-V de cellules photovoltaïques avec une forte résistance série. En effet, les valeurs de résistance série correspondant aux courbes I-V de la Figure III.14 ont été estimées à environ $2\Omega.cm^2$ en utilisant le modèle à deux diodes d'une cellule sous éclairement. Ceci est principalement dû à la résistance de l'électrolyte et aux réactions de transfert d'ions dans la solution entre la face avant et la face arrière. Notons également les faibles valeurs de résistance parallèle, variant entre 500 et $800\Omega.cm^2$. Ceci peut être attribué à des courants de fuite possibles au niveau de la soudure du fil de connexion. En effet, il a été observé que le métal de soudure, dans notre cas l'étain, était partiellement en contact avec l'électrolyte à cause d'un mauvais recouvrement de celle-ci par le vernis protecteur. Ceci rend possible le passage de courant entre la face arrière et la face avant via l'électrolyte en contact avec le point de soudure.

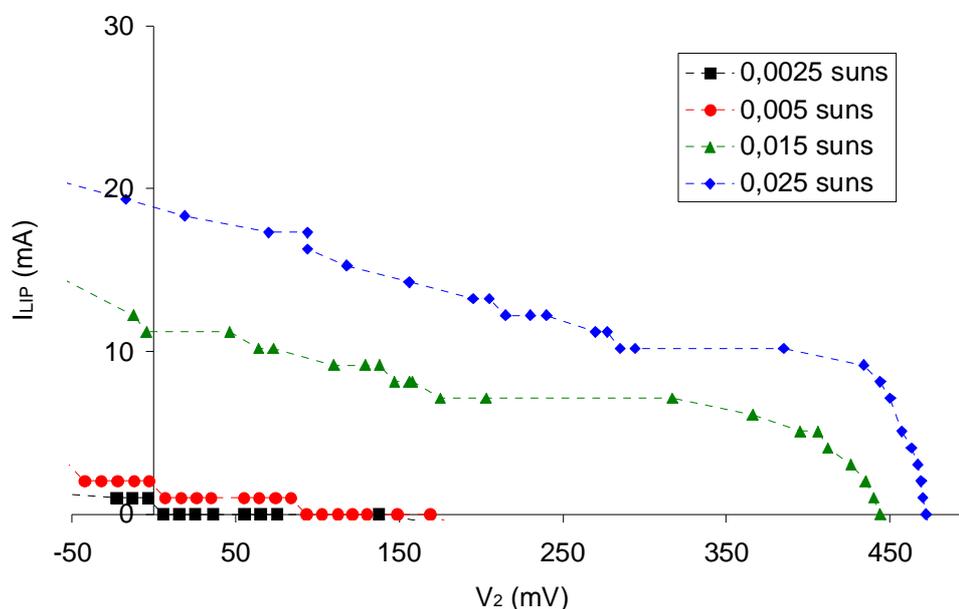


Figure III.14 – Courbe $I-V_2$ dans le cas d'une cellule avec face arrière protégée plongée dans le bain de Cu sous différents éclairagements (V_2 =tension aux bornes de la cellule)

Grâce au montage de la Figure III.13, nous avons également tracé V_1 , V_2 et I_{LIP} en fonction de la tension appliquée V_3 comme représenté sur la Figure III.15.

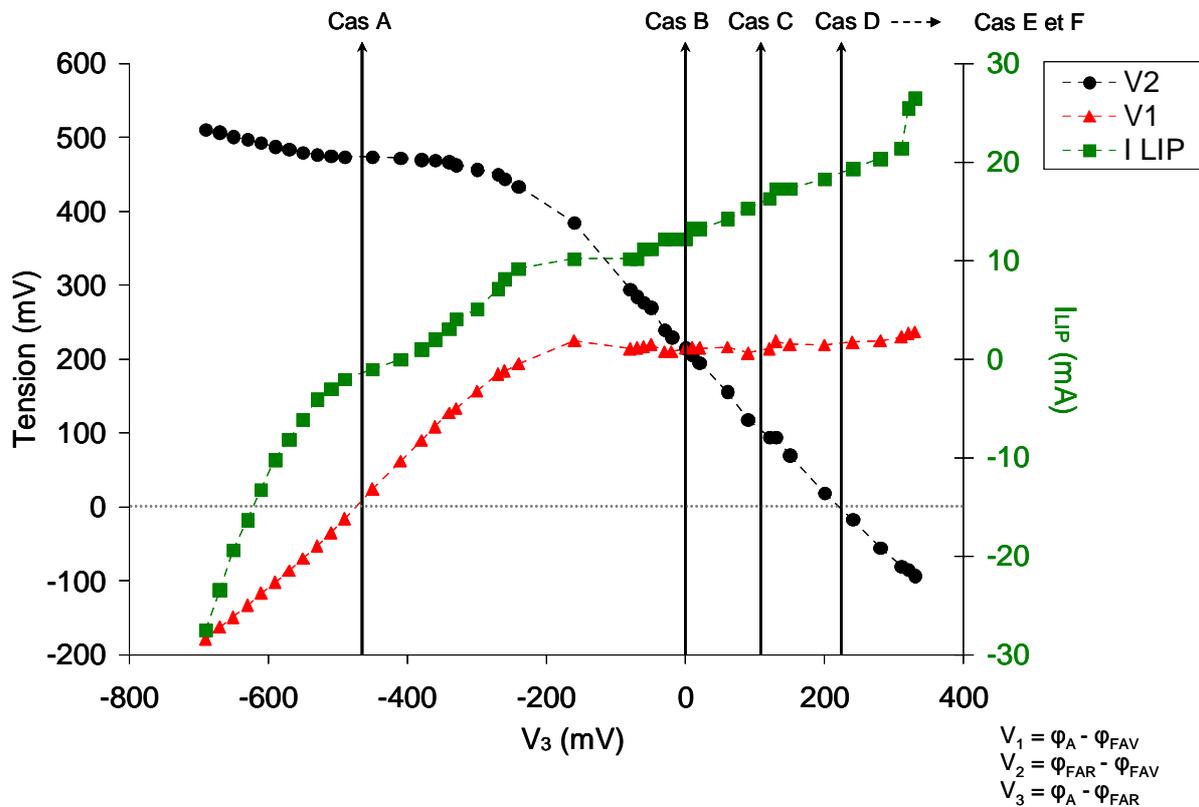


Figure III.15 – Variation de V_1 , V_2 et I_{LIP} en fonction de V_3 pour un éclairage de 0,025 soleils

Bien qu'il n'y ait pas de phénomène d'oxydation ou de réduction au niveau de la face arrière puisque celle-ci est protégée, ces résultats ont permis d'identifier les différentes configurations de différences de potentiels entre les électrodes en présence, à savoir l'anode en cuivre, la face avant et la face arrière de la cellule. Il est ainsi possible de prédire les réactions susceptibles de se dérouler dans le bain entre les électrodes métalliques si celles-ci étaient toutes en contact avec la solution. Comme indiqué sur le schéma ci-dessous, une électrode métallique possédant un potentiel plus élevé qu'une autre s'oxyde sous forme d'ions métalliques associés, Cu^{2+} dans notre cas. Ces ions se déposent à leur tour par réduction sur l'électrode métallique de plus faible potentiel. Les cas possibles sont indiqués sur la Figure III.15 et la Figure III.16.

Décrivons à présent les différents cas en prenant l'exemple d'une anode en Cu et une cellule standard de type p plongées dans un bain contenant des ions Cu^{2+} , sachant que le comportement est exactement le même dans le cas d'une solution d'Ag.

CAS A : $\varphi_A = \varphi_{FAV} < \varphi_{FAR}$ soit $V_1 = 0$, $V_2 > 0$ et $V_3 < 0$

Le métal de la face arrière est oxydé pour se réduire sur la face avant et l'anode

CAS B : $\varphi_A = \varphi_{FAR} < \varphi_{FAV}$ soit $V_1 > 0$, $V_2 > 0$ et $V_3 = 0$

Le Cu de l'anode et le métal de la face arrière s'oxydent pour se réduire sur la face avant.

CAS C : $\varphi_A > \varphi_{FAR} = \frac{1}{2} \varphi_{FAV}$ soit $V_1 > 0$ et $V_2 = V_3 > 0$

Dans ce cas, l'anode s'oxyde et se réduit sur la face arrière et la face avant, avec une vitesse de dépôt plus élevée sur la face avant. La face arrière s'oxyde et se réduit aussi sur la face avant puisqu'elle possède un potentiel plus élevé. Le potentiel de la face arrière se situant exactement entre ceux de la face arrière et de l'anode, la réduction de Cu s'y produisant compense son oxydation; la face arrière n'est donc pas affectée dans ce cas.

CAS D : $\varphi_A > \varphi_{FAV} = \varphi_{FAR}$ soit $V_1 > 0$, $V_2 = 0$ et $V_3 > 0$

Le Cu se dépose simultanément sur la face avant et sur la face arrière.

CAS E : $\varphi_A > \varphi_{FAV} = \frac{1}{2} \varphi_{FAR}$ soit $V_1 = -V_2$ et $V_3 > 0$

Ce cas est analogue au cas C mais avec cette fois la différence de potentiel entre l'anode et la face avant égale à celle entre la face avant et la face arrière. Le Cu se dépose sur la face arrière et la face avant reste intacte.

CAS F : $\varphi_A > \varphi_{FAV} > \varphi_{FAR}$

Dans ce cas, la vitesse d'oxydation de la face avant sera plus élevée que la vitesse de réduction sur cette face. La face avant sera donc complètement oxydée.

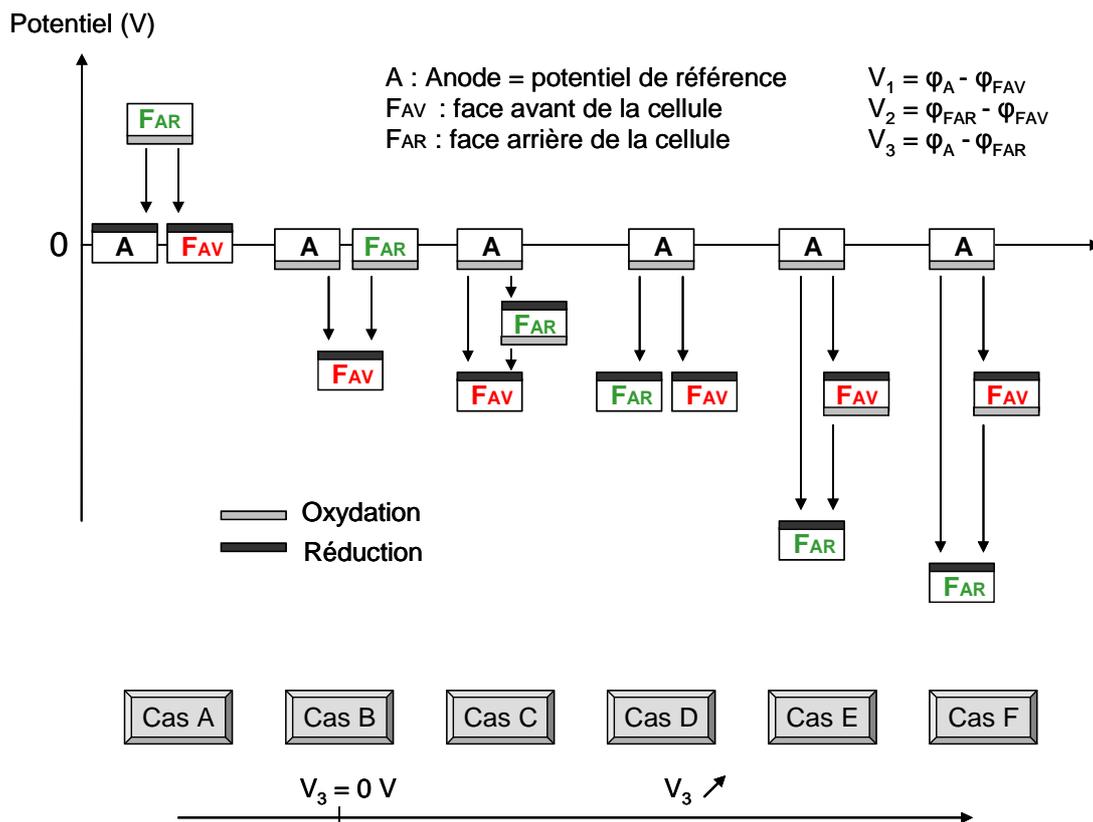


Figure III.16 - Schéma des différentes configurations possibles de potentiels pris par les électrodes dans le bain en utilisant une cellule de type p pour le montage LIP avec le potentiel de l'anode pris comme référence [10]

D'après ces résultats, il est possible de représenter de manière schématique le circuit électrique équivalent simplifié du montage LIP de la Figure III.13 dans le cas où la cellule possède sa face arrière protégée, comme illustré sur la Figure III.17.

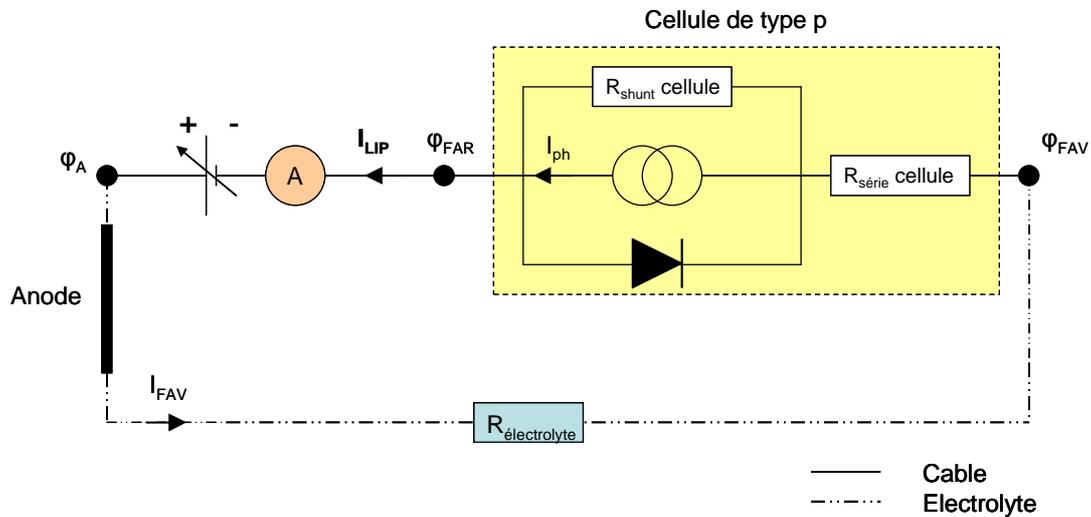


Figure III.17 – Schéma du circuit équivalent au montage LIP dans le cas où la face arrière de la cellule photovoltaïque est protégée par un vernis isolant

2.3.4 Etude du montage avec face arrière non protégée

La dernière étape de notre étude consiste à observer le fonctionnement du procédé LIP d'une cellule non protégée en face arrière. Dans ce cas, nous avons utilisé le montage de la Figure III.18, identique à celui utilisé dans le paragraphe précédent mais sans vernis protecteur en face arrière. La solution utilisée pour ces mesures est toujours celle de Cu. Les cellules utilisées pour ces mesures diffèrent de celles utilisées dans le paragraphe précédent par leur surface ; leurs dimensions sont cette fois-ci de 74mm x 20mm pour une surface de grille de 0,0146cm². La géométrie de grille est identique.

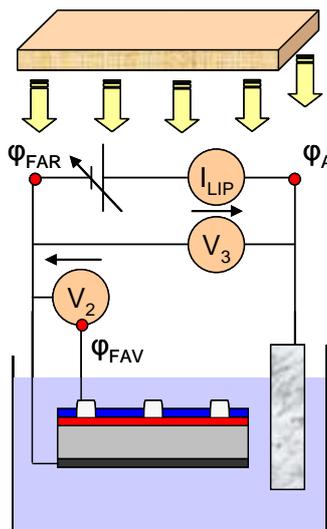


Figure III.18 - Montage expérimental utilisé pour l'analyse électrochimique du procédé LIP dans le cas d'une cellule solaire avec face arrière non protégée

En faisant varier V_3 , il est possible de tracer les courbes I_{LIP} en fonction de V_2 de la Figure III.19 pour différents éclairagements. Cette fois, les courbes représentées montrent des allures semblables à des caractéristiques I-V fortement court-circuitées. De plus, pour des tensions voisines de 0, les courants mesurés sont supérieurs aux courants de court-circuit déterminés aux éclairagements choisis. Ce comportement est forcément lié au fait que la face arrière est en contact avec l'électrolyte. En effet, la présence de l'électrolyte sur les bords de la cellule explique aisément l'allure shuntée des courbes obtenues. A cela s'ajoute une possibilité de passage du courant entre la face arrière et l'anode par l'électrolyte. Ce courant dépend de la valeur imposée V_3 et est à l'origine d'un dépôt électrolytique sur la face arrière. Aux fortes valeurs de tension, les courbes semblent présenter, comme dans le cas des cellules avec face arrière protégée, une résistance série relativement élevée en raison de la résistance de l'électrolyte et aux réactions de transfert d'ions dans la solution entre la face avant et la face arrière.

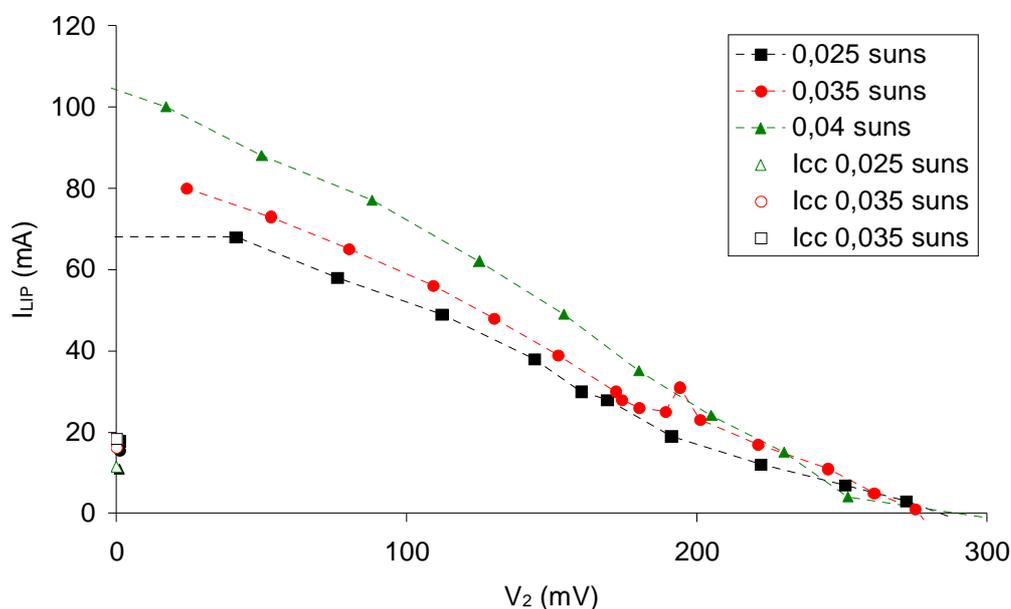


Figure III.19 - Courbe I- V_2 dans le cas d'une cellule avec face arrière non protégée plongée dans le bain de Cu sous différents éclairagements (V_2 =tension aux bornes de la cellule)

D'après ces observations et les travaux de J. Bartsch et al. [119], il a été possible de représenter de manière schématique le circuit électrique équivalent simplifié du montage LIP de la Figure III.18 dans le cas où la cellule a la face arrière non protégée, comme illustré sur la Figure III.20. D'après ce circuit, il apparaît clair que le courant I_{LIP} mesuré n'est pas forcément égal au courant de métallisation circulant entre l'anode et la face avant ; ceci dépend de la tension appliquée V_3 .

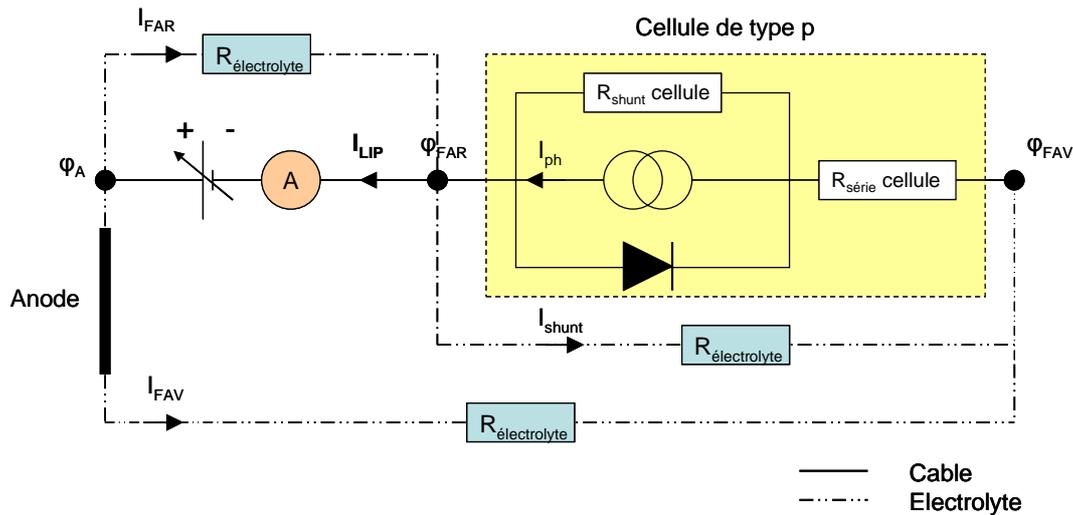


Figure III.20 - Schéma du circuit équivalent au montage LIP dans le cas où la face arrière de la cellule photovoltaïque est non protégée par une résine

2.3.5 Comparaison entre les bains de Cu et d'Ag

Les résultats d'analyse des mécanismes régissant le procédé LIP présentés dans les paragraphes précédents ont été obtenus avec le bain de Cu PROLECTRO. Des observations comparables ont été faites avec le bain d'Ag TECHNIC. Quelques différences sont toutefois à remarquer.

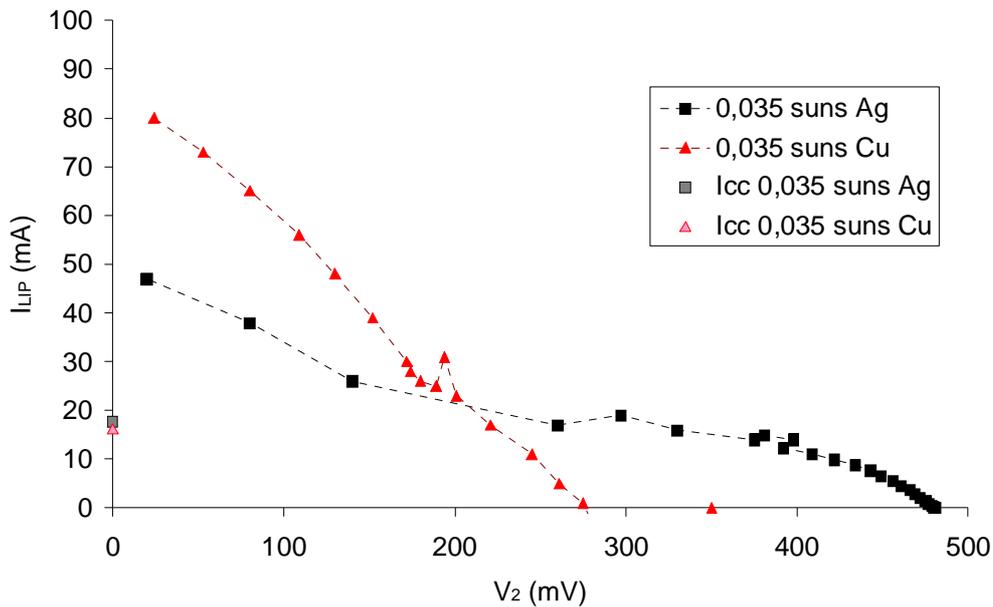


Figure III.21 - Courbe I-V₂ dans le cas d'une cellule avec face arrière non protégée plongée dans le bain de Cu ou dans le bain d'Ag sous éclairement 0,035 soleils (V₂=tension aux bornes de la cellule)

La première distinction entre les bains est parfaitement illustrée sur la Figure III.21 qui représente les courbes I-V₂ obtenues sur cellule à face arrière non protégée dans le cas du bain de Cu et d'Ag. Pour le même éclairement, il semblerait que l'aspect shunté de la courbe correspondant au bain d'Ag soit moins prononcé que dans le cas

du Cu. De la même façon, les valeurs de courant aux faibles tensions sont moins élevées dans le cas du bain d'Ag. Ceci peut être attribué au fait que la résistance du bain d'Ag soit plus élevée que celle du Cu, d'après les résultats du paragraphe 2.3.1 de ce chapitre. En d'autres termes, la faible résistivité du bain de Cu induit un courant I_{shunt} plus important aux bornes de la cellule ainsi qu'un courant I_{FAR} de dépôt sur la face arrière plus élevé que dans le cas du bain d'Ag.

La seconde différence entre les bains concerne leur coefficient d'absorption. Le bain de Cu, de couleur bleue, transmet uniquement le rayonnement incident pour des longueurs d'ondes comprises environ entre 300 nm et 600 nm alors que celui d'Ag est transparent pour des longueurs d'onde allant jusqu'à 1000 nm [120]. La hauteur de la lampe par rapport à la cellule devra donc être ajustée en fonction des bains utilisés afin d'obtenir le niveau d'éclairement choisi. La quantité de volume de bain entre la cellule et la lampe devra également être minimale afin de limiter au maximum l'absorption par la solution.

2.4 Faisabilité des dépôts LIP suivant les applications

2.4.1 Cellules photovoltaïques de type p

Pour obtenir une métallisation homogène de la face avant sans endommagement de la face arrière, il faut se placer précisément dans le cas C ($V_2 = V_3$) de la Figure III.16 grâce à l'ajustement de l'éclairement et de la tension V_3 entre la face arrière et l'anode. Dans ce cas précis, le courant de réduction sur la face arrière I_{FAR} est égal au courant de shunt I_{shunt} entre la face arrière et la face avant. Notons que le courant de métallisation en face avant est en fait la somme de I_{FAV} et I_{shunt} et traverse la grille de face avant de manière homogène, aboutissant à une métallisation uniforme sur toute la surface de la grille. D'un point de vue expérimental, l'obtention de la condition $V_2 = V_3$ n'est pas aisée. Il est de ce fait recommandé de se situer entre les cas C et D, c'est-à-dire à une valeur de V_3 légèrement supérieure à V_2 , pour que la vitesse de dépôt sur la face arrière soit légèrement supérieure à la dissolution de celle-ci et garantir ainsi sa préservation.

D'après le schéma de la Figure III.16, le cas D correspondant à une tension nulle aux bornes de la cellule aboutirait à une métallisation de la face arrière et de la face avant simultanément. Analysons de plus près cette configuration en apparence intéressante, particulièrement dans le cas d'une cellule de type p avec grille métallique en face avant et arrière. Pour une tension V_2 nulle aux bornes de la cellule, et en s'appuyant sur le circuit électrique équivalent de la Figure III.20, le courant I_{shunt} serait nul. Le courant photo-généré quant à lui serait maximal et aboutirait à une métallisation homogène de la face avant. Toutefois, comme nous l'avons vu, le courant I_{FAR} circulant entre l'anode et la face arrière est à l'origine d'un dépôt électrolytique et ne serait pas réparti de manière homogène le long de la grille en raison de la résistance du bain qui augmente à mesure que l'on s'éloigne de l'anode. Cette configuration induirait donc un dépôt d'épaisseur non uniforme sur la grille de face arrière.

Le Tableau III-4 fournit la description des étapes nécessaires à l'obtention d'un dépôt LIP sur une grille de contact de face avant dans le cas d'une cellule photovoltaïque de type p.

Tableau III-4 – Protocole opératoire d'un dépôt LIP en face avant d'une cellule photovoltaïque de type p

Dépôt LIP	
1	Calcul de la surface de la couche d'accroche à métalliser
2	Choix de la densité de courant et calcul du courant à appliquer I
3	Choix d'une épaisseur théorique (ou d'une masse) de métal et calcul du temps de dépôt (eq. III.13)
4	Ajustement de l'éclairement et de V_3 tel que <ul style="list-style-type: none"> ○ V_3 soit légèrement supérieur à V_2 ○ $I_{LIP} = I$
5	Vérifier la masse de métal déposée par pesée
6	Mesurer l'épaisseur par MEB ou profilométrie (facultatif)

2.4.2 Cellules photovoltaïques de type n

La faisabilité du procédé LIP pour la métallisation des contacts avant de cellules de type n n'est pas aussi simple que dans le cas des cellules de type p. En effet, sous éclairage, l'émetteur p+ de la face avant de la cellule de type n se polarise positivement par rapport à la face arrière et l'anode.

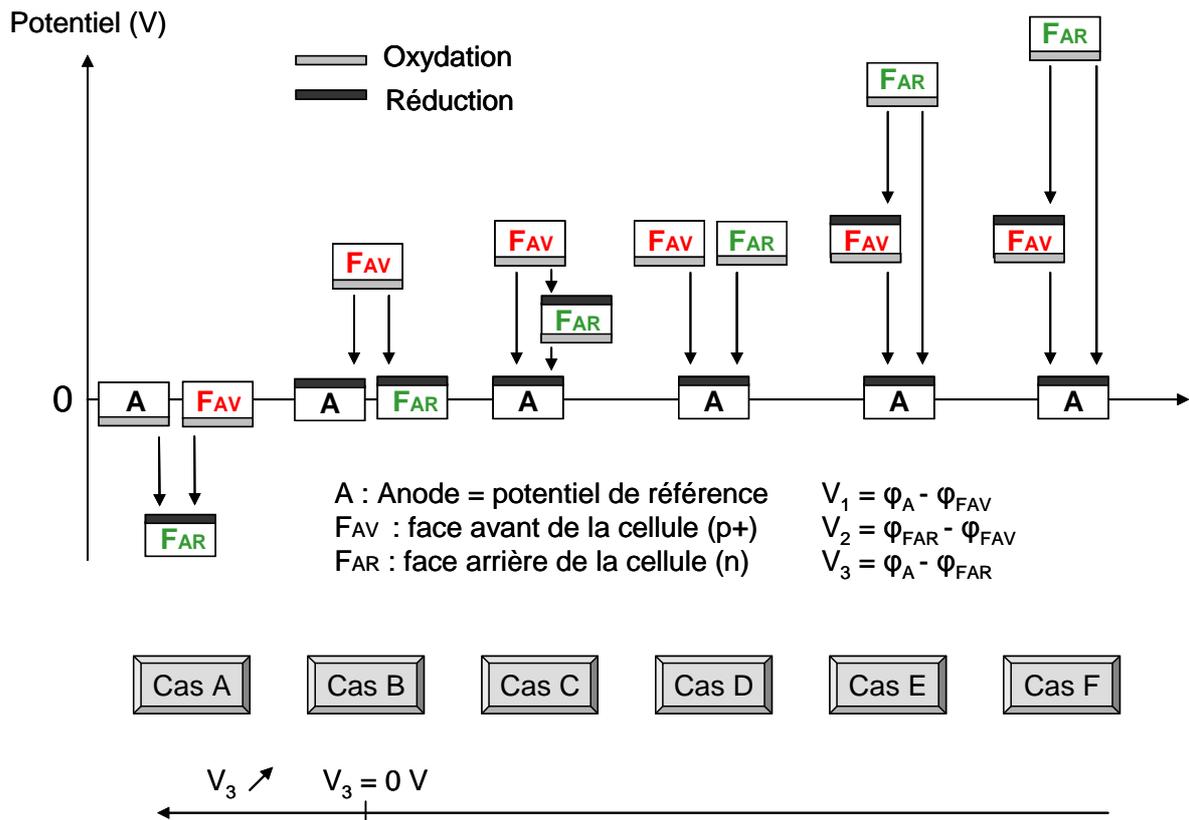


Figure III.22 - Schéma des différentes configurations possibles de potentiels pris par les électrodes dans le bain en utilisant une cellule de type n pour le montage LIP avec le potentiel de l'anode pris comme référence

Comme illustré sur la Figure III.22, quelle que soit la tension V_3 entre la face arrière et l'anode, le métal de la face avant se dissout dans le bain par oxydation.

Une exception est toutefois à remarquer : les cellules de type n à émetteur inversé, c'est-à-dire avec émetteur p+ pleine plaque en face arrière. En effet, dans ce cas, la situation est semblable au cas des cellules de type p. En appliquant un potentiel entre la face arrière et l'anode pour se situer entre les cas C et D de la Figure III.16, il est envisageable de réaliser la métallisation du champ de surface avant (FSF) dopé n+ en face avant grâce à la technique LIP.

2.4.3 Influence du métal de la couche d'accroche

Le déroulement du procédé LIP peut être influencé par la nature du métal de la couche d'accroche sur laquelle est réalisé le dépôt. En effet, si le métal en question possède un potentiel d'oxydoréduction inférieur à celui associé aux ions de la solution électrolytique, il s'oxydera dans le bain. En guise d'illustration de ce phénomène, prenons l'exemple d'une couche d'accroche en Ni plongée dans une solution d'Ag. Le potentiel d'oxydoréduction standard du couple Ni^{2+}/Ni vaut -0,23 V alors que celui du couple Ag^+/Ag est de 0,8 V. Le potentiel entre l'anode d'Ag et la grille de face avant en Ni doit donc être supérieur ou égal à la différence entre ces potentiels d'oxydoréduction, soit 1,03 V, pour éviter l'oxydation du Ni. La tension entre la face arrière et l'anode doit donc être ajustée pour que cette condition soit remplie. Une fois la couche d'accroche recouverte d'Ag, la tension entre la face avant et l'anode peut être réduite.

3 Conclusion

Les deux techniques de dépôt de métaux conducteurs (Ag et Cu) mises au point au laboratoire INL ont été décrites, à savoir les dépôts électrolytiques et les dépôts LIP. Le montage LIP a fait l'objet d'investigations pour permettre la compréhension des mécanismes dans différentes configurations (influence de l'éclairement, de la résistance des bains, de la tension entre l'anode et la face arrière, du type de cellule...). Un schéma électrique équivalent du montage a été proposé.

A présent que ces techniques sont maîtrisées, nous proposons d'étudier leur faisabilité pour la fabrication des contacts de cellules photovoltaïques. Pour cela, diverses applications sont présentées dans le chapitre IV.

IV Applications des techniques de métallisation électrochimique aux cellules photovoltaïques

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit les méthodes de métallisation électrochimiques mises en place et optimisées au laboratoire INL : les dépôts électroless NiP, les dépôts électrolytiques ainsi que les dépôts LIP d'Ag ou de Cu. Afin de montrer la faisabilité de ces techniques pour la fabrication des contacts en face avant de cellules photovoltaïques, nous proposons à présent de présenter les résultats obtenus dans le cas des applications suivantes :

- l'épaississement de contacts sérigraphiés en Ag de cellules industrielles en silicium multicristallin de type p par dépôt électrolytique d'Ag, de Cu et de Ni/Cu
- l'épaississement de contacts sérigraphiés Ag/Al de cellules de type n avec émetteur bore par dépôt électrolytique d'Ag et de Cu
- l'épaississement de contacts sérigraphiés en Ag de cellules industrielles en silicium multicristallin de type p par dépôt LIP d'Ag et de Cu
- la réalisation de contacts NiP/Ag entièrement par voie électrochimique sans sérigraphie pour des cellules en silicium monocristallin de type p

1 Epaississements électrolytiques de contacts sérigraphiés

1.1 Travail préliminaire

1.1.1 Aspect des dépôts sur différentes pâtes de sérigraphie

Avant d'analyser l'influence des épaississements électrolytiques sur les propriétés électriques des contacts sérigraphiés, des observations préliminaires par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées afin d'étudier l'aspect et l'épaisseur maximale des dépôts sur des contacts sérigraphiés à partir de différentes pâtes :

- une pâte standard en Ag
- deux pâtes Ag/Al contenant respectivement 2% et 4% d'Al
- une pâte standard en Al

Pour la pâte Ag, les dépôts électrolytiques ont été réalisés sur des grilles sérigraphiées en face avant de cellules standards industrielles de type p sur substrat multicristallin de surface 12,5cm x 12,5cm dont les étapes de fabrication sont décrites au paragraphe 4 du chapitre I. Dans le cas des contacts Ag/Al, c'est-à-dire à base d'un mélange de pâtes d'Ag et d'Al, l'épaississement a été réalisé sur une grille de face avant de morceaux de cellules de type n de surface 6cm x 2cm dont la structure est décrite au paragraphe 1.3 de ce chapitre. Dans les deux cas, la largeur initiale des doigts sérigraphiés est environ de 120 μ m. Enfin, les épaississements de contacts en Al ont été effectués sur la face arrière pleine plaque de cellules standards en silicium multicristallin de type p découpées en morceaux de 2cm x 2cm.

Trois types de solutions électrolytiques, déjà présentées au paragraphe 1.4 du chapitre III, ont été utilisées. Les paramètres de dépôt sont indiqués dans le Tableau IV-1. Notons que les valeurs de densités de courant appliquées ont été choisies relativement faibles afin de s'affranchir au maximum des problèmes d'adhérence, comme nous le verrons plus en détail dans le paragraphe 1.1.2 de ce chapitre.

Tableau IV-1 – Paramètres des dépôts électrolytiques pour l'observation MEB des épaississements de contacts sérigraphiés

	Cu	Ag	Ni
Fournisseur	PROLECTRO	TECHNIC	PROLECTRO
Température (°C)	Ambiante	Ambiante	55
pH	Acide	10 - 11	4 – 4,5
J (A.dm⁻²)	2	0,3	1
Temps de dépôt (min)	12	25	25

Comme expliqué au paragraphe 1.3 du chapitre III, il est difficile de connaître la valeur exacte de la surface à métalliser dans le cas d'un contact sérigraphié en raison de sa forme complexe et de son relief poreux. Le courant à appliquer a donc été calculé à partir de l'aire géométrique apparente de recouvrement de la grille de contact, c'est à dire la surface de celle-ci observée en vue de dessus. Les surfaces à métalliser ont été estimées à 12,3cm² dans le cas de la grille sérigraphiée en Ag et 1,4cm² pour les grilles Ag/Al. Les courants appliqués dans chaque cas sont résumés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 – Courants appliqués lors des dépôts électrolytiques Ag, Cu et Ni pour l'épaississement des pâtes sérigraphiées Ag, Ag/Al et Al

	Cu	Ag	Ni
Courant appliqué sur la grille Ag sérigraphiée (A)	0,25	0,037	0,12
Courant appliqué sur la grille Ag/Al sérigraphiée (A)	0,03	0,004	0,015
Courant appliqué sur la surface Al (A)	0,08	0,012	-

Les tableaux IV-3 et IV-4 ci-dessous montrent les observations MEB correspondantes aux vues de profil et de dessus des contacts épaissis en fonction de la composition de la pâte.

Tableau IV-3 – Observations MEB vues de dessus et de profil de dépôts électrolytiques de Cu sur contacts sérigraphiés avec des pâtes de différentes compositions

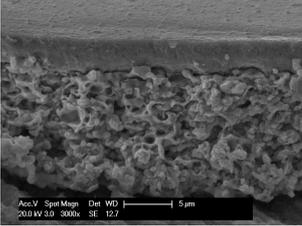
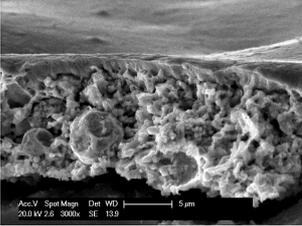
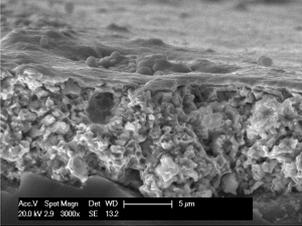
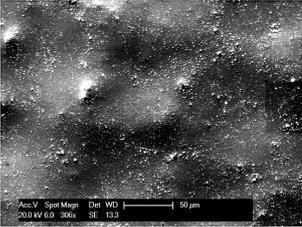
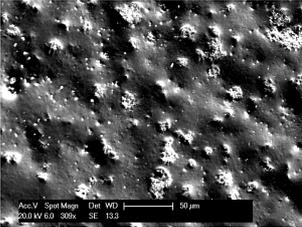
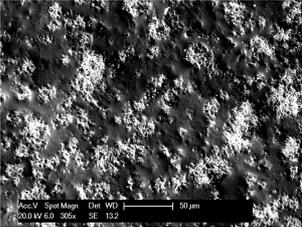
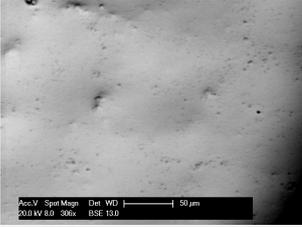
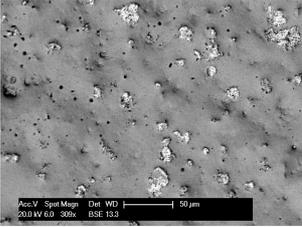
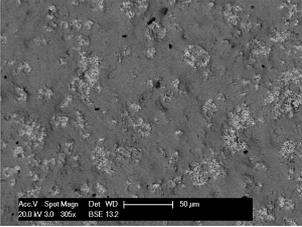
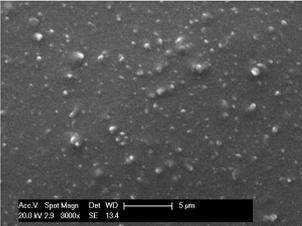
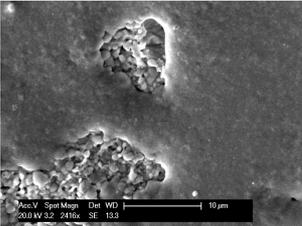
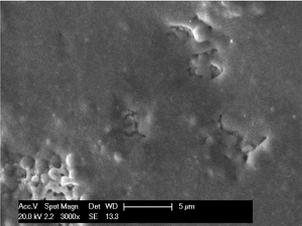
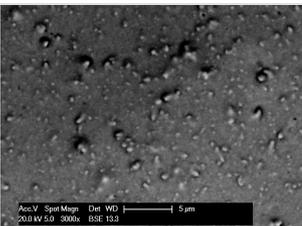
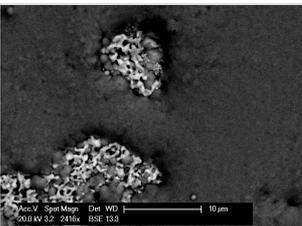
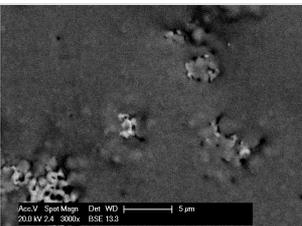
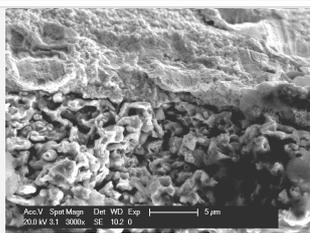
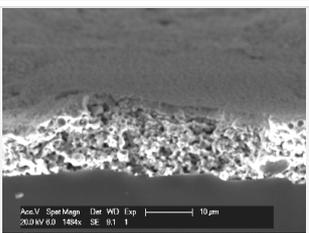
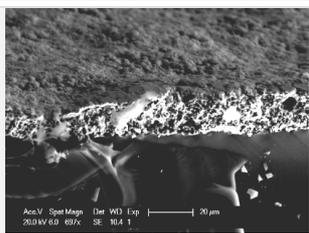
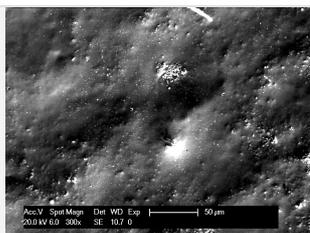
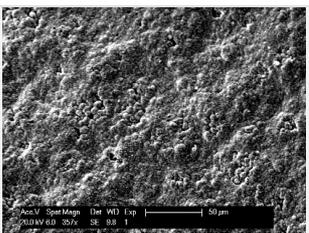
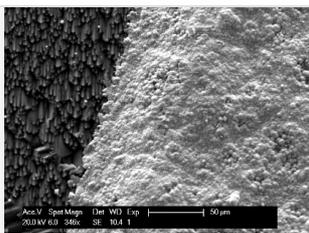
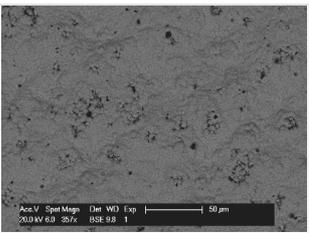
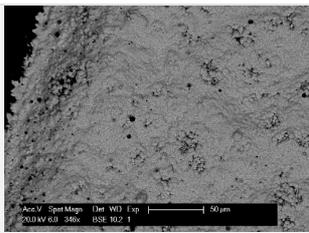
Vue	Ag	Ag/Al 2%	Ag/Al 4%
Tranche Contraste topographique	 <p data-bbox="475 600 659 633">Echelle : 5µm</p>	 <p data-bbox="818 600 1002 633">Echelle : 5µm</p>	 <p data-bbox="1161 600 1345 633">Echelle : 5µm</p>
Dessus Contraste topographique	 <p data-bbox="475 907 659 943">Echelle : 50µm</p>	 <p data-bbox="818 907 1002 943">Echelle : 50µm</p>	 <p data-bbox="1161 907 1345 943">Echelle : 50µm</p>
Dessus Contraste chimique	 <p data-bbox="475 1176 659 1207">Echelle : 50µm</p>	 <p data-bbox="818 1176 1002 1207">Echelle : 50µm</p>	 <p data-bbox="1161 1176 1345 1207">Echelle : 50µm</p>
Dessus Contraste topographique	 <p data-bbox="475 1440 659 1471">Echelle : 5µm</p>	 <p data-bbox="818 1440 1002 1471">Echelle : 10µm</p>	 <p data-bbox="1161 1440 1345 1471">Echelle : 5µm</p>
Dessus Contraste chimique	 <p data-bbox="475 1704 659 1740">Echelle : 5µm</p>	 <p data-bbox="818 1704 1002 1740">Echelle : 10µm</p>	 <p data-bbox="1161 1704 1345 1740">Echelle : 5µm</p>

Tableau IV-4 – Observations MEB vues de profil et de dessus de dépôts électrolytiques d'Ag sur contacts sérigraphiés avec des pâtes de différentes compositions

Vue	Ag	Ag/Al 2%	Ag/Al 4%
Tranche Contraste topographique	 Echelle : 5µm	 Echelle : 10µm	 Echelle : 20µm
Dessus Contraste topographique	 Echelle : 50µm	 Echelle : 50µm	 Echelle : 50µm
Dessus Contraste chimique	-	 Echelle : 50µm	 Echelle : 50µm

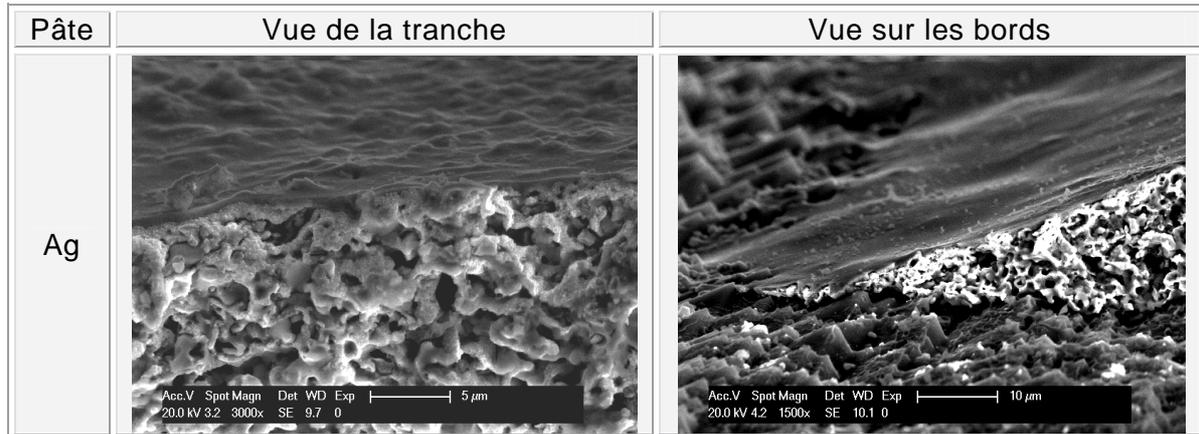
Plus la concentration en Al est importante dans la pâte de sérigraphie, moins le dépôt est épais. A titre d'exemple, l'épaisseur maximale de Cu déposée est environ de 3,5µm sur les contacts sérigraphiés en Ag alors qu'elle vaut approximativement 2µm et 1µm sur les contacts Ag/Al 2% et Ag/Al 4% respectivement. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la conductivité des doigts provoquée par l'ajout d'Al dans la pâte, induisant une réduction de la vitesse de dépôt électrolytique. D'autre part, contrairement aux épaissements sur pâte Ag, le recouvrement des contacts Ag/Al est partiel et ce d'autant plus que la concentration en Al augmente. Ces défauts peuvent être attribués à la présence d'alumine, non conductrice. En effet, il semblerait que le dépôt électrolytique ne se fasse pas sur les grains oxydés d'Al uniformément répartis à la surface du contact.

Ces observations MEB révèlent également la différence de morphologie entre le contact sérigraphié et le métal déposé par voie électrochimique. En effet, si le contact sérigraphié possède une importante porosité, l'Ag ou le Cu électrolytique présente en revanche un aspect proche d'un métal massif. En réalité, le métal électrolytique se dépose sous forme de clusters de l'ordre de quelques centaines de nm, difficilement observables dans notre cas étant donné la résolution des mesures MEB. Ceci permet tout de même d'expliquer l'aspect légèrement granuleux des dépôts, en particulier dans le cas de l'Ag [121].

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 7 du chapitre I, le Cu présente un fort risque de contamination du substrat de silicium si celui-ci diffuse au travers du

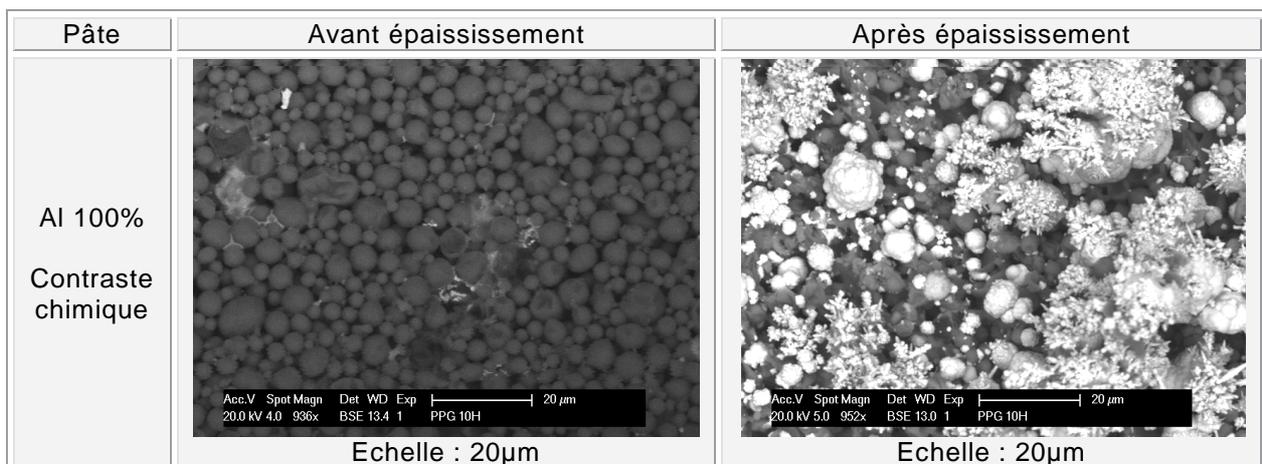
contact sérigraphié. Une solution à ce problème est le dépôt préliminaire d'une couche de Ni électrolytique. Le Tableau IV-5 ci-dessous montre les observations MEB des tranches de contacts sérigraphiés en Ag épaissis avec du Ni pendant 25min. La couche déposée paraît homogène et présente un recouvrement total du contact et de ses bords, permettant de l'envisager comme barrière au Cu.

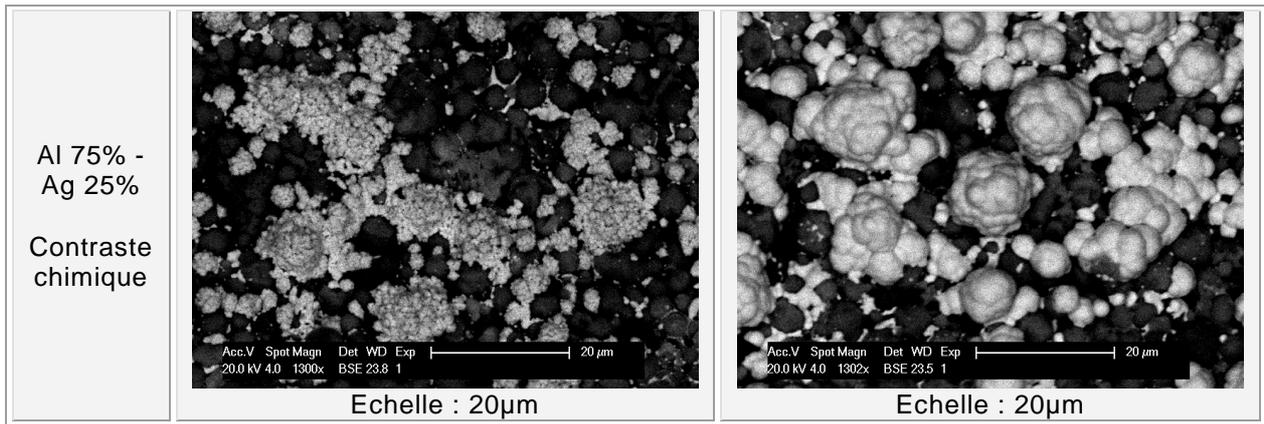
Tableau IV-5 - Observations MEB vues de profil de dépôts électrolytiques de Ni sur contacts sérigraphiés en Ag



Enfin, les observations MEB des couches sérigraphiées en Al épaissies par dépôt électrolytique d'Ag pendant 25min sont présentées dans le Tableau IV-6. Bien que le dépôt soit amorcé, le recouvrement est médiocre en raison de la couche d'alumine résistive. L'ajout d'Ag dans la pâte (25%), aboutit à des résultats similaires. L'épaississement d'un contact en Al sérigraphié n'est donc pas satisfaisant dans ces conditions. Une préparation spécifique, par exemple l'abrasion de l'alumine par zingage [122], pourrait éventuellement résoudre ce problème de recouvrement mais la mise en œuvre complexe d'un tel dispositif est difficilement envisageable pour des applications photovoltaïques.

Tableau IV-6 – Observations MEB vues de dessus de dépôts électrolytiques d'Ag sur contacts sérigraphiés avec une pâte Al et Al 75% - Ag 25%





1.1.2 Adhérence des contacts sérigraphiés épaissis

Quel que soit le métal déposé, dans le cas de l'épaississement de contacts sérigraphiés, il a été observé qu'il était nécessaire de choisir les valeurs de densités de courant de métallisation les plus faibles possibles parmi les gammes proposées par les fournisseurs pour éviter au maximum les problèmes d'adhérence. En effet, plus la densité de courant est élevée, plus la taille clusters de métal augmente induisant l'apparition de contraintes entre le métal déposé et la couche sérigraphiée [121]. Ces contraintes peuvent aller jusqu'à provoquer le décrochement complet du contact sérigraphié à l'interface sérigraphie/silicium. Nos expérimentations ont également montré que ce phénomène pouvait se produire pour des épaisseurs de métal déposé trop élevées comme représenté sur la Figure IV.1. Dans le cas de l'épaississement de contacts standards en Ag sérigraphié avec du Cu ou de l'Ag, les premiers décollements de contact apparaissent pour des épaisseurs supérieures à 10μm.

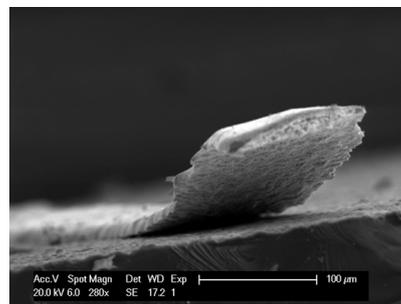


Figure IV.1 – Observation MEB d'un contact sérigraphié de cellule standard de type p épaissi avec 11μm de Cu

Pour la suite de l'étude, nous avons donc choisi de travailler dans les gammes de densité de courant indiquées dans le Tableau IV-7 avec les bains à notre disposition.

Tableau IV-7 – Gammes de densité de courant utilisées pour l'épaississement de contacts sérigraphiés

	Cu	Ag	Ni
Gamme de densité de courant J (A.dm²)	entre 1 et 3	entre 0,1 et 1	entre 1 et 2

1.1.3 Influence sur la couche anti-reflet

La couche anti-reflet déposée sur les cellules étudiées dans ce chapitre est une couche de nitrure de silicium hydrogénée $\text{SiN}_x:\text{H}$ d'environ 70nm. Il a été montré dans le cas des cellules à contact enterrés que l'utilisation d'une couche $\text{SiN}_x:\text{H}$ comme masque de métallisation aux dépôts électroless de Ni et de Cu impliquait d'éventuels dépôts indésirables sur celle-ci [123]. Ce phénomène est imputable à la faible densité des couches et à la présence de porosités permettant au métal de se déposer.

Dans notre cas, les observations MEB effectuées sur des couches $\text{SiN}_x:\text{H}$ de 70nm après épaisseur électrolytique ou LIP ont montré qu'elles constituent un masque satisfaisant dans la mesure où l'on travaille dans les gammes de densités de courant présentées dans le Tableau IV-7. La Figure IV.2 montre un cas de dépôt sur la couche anti-reflet après épaisseur avec du Cu électrolytique des contacts d'une cellule standard en silicium multicristallin pour une densité de courant de métallisation trop élevée d'environ $4\text{A}/\text{dm}^2$.

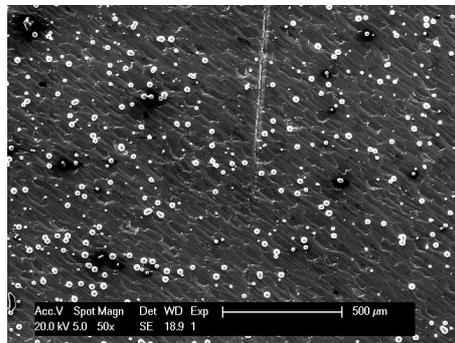


Figure IV.2 - Observations MEB de la couche anti-reflet $\text{SiN}_x:\text{H}$ d'une cellule photovoltaïque standard en Si multicristallin après épaisseur des contacts sérigraphiés avec du Cu électrolytique pendant 10min à $4\text{A}/\text{dm}^2$

Néanmoins, malgré l'application de faibles densités de courant, la présence éventuelle de griffes ou de défauts au niveau de la couche de nitrure peut engendrer l'apparition de quelques points de métallisation. Pour s'affranchir complètement de ce désagrément, une solution est l'utilisation de couches anti-reflet plus denses comme des films LPCVD Si_3N_4 ou l'ajout d'une double couche $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x:\text{H}$ [123].

1.2 Cellules standards en silicium multicristallin de type p

1.2.1 Protocole expérimental

Dans un premier temps, l'influence du temps de dépôt et du type de métal déposé sur la résistance de ligne des doigts de la grille en face avant a été étudiée. Pour ce faire, nous avons utilisé des cellules standards industrielles de type p sur substrat multicristallin de surface $12,5\text{cm} \times 12,5\text{cm}$ dont les étapes de fabrication sont décrites au paragraphe 4 du chapitre I. Les valeurs de résistance de ligne par unité de longueur, que nous appellerons R_{ligne} tout au long de ce chapitre, exprimées en Ω/cm , ont été mesurées grâce à une méthode 4 pointes. Avant dépôt, la densité de courant de court-circuit de chaque cellule a été déterminée grâce à une mesure I-V sous un éclairage AM1,5G (1 soleil). Elle vaut en moyenne $32,4 \pm 0,05\text{A}/\text{cm}^2$. La largeur des doigts séri-

graphiés est environ de 120 μm . La grille en face avant possède deux busbarres et 55 lignes. Afin d'éviter les courts circuits par dépôt métallique sur les bords de la cellule, ces derniers ont été protégés avec un vernis isolant. Après dépôt, les cellules ont été caractérisées par des mesures I-V sous éclairciment AM1,5G (1 soleil) afin d'observer l'évolution de leurs paramètres. Le plan d'expérience est indiqué dans le Tableau IV-8. Les épaisseurs déposées ont été estimées approximativement à partir d'observations MEB. Elles sont données à titre indicatif pour faciliter la comparaison entre les différentes conditions de dépôt mais leurs valeurs peuvent varier de 1 à 10% suivant la zone d'observation de la ligne. Le courant à appliquer a été calculé à partir des densités de courant du Tableau IV-7 et de l'aire géométrique apparente de recouvrement de la grille de contact, c'est à dire la surface de celle-ci observée en vue de dessus, soit environ 12,3cm² dans notre cas.

Tableau IV-8 - Plan d'expérience pour les dépôts électrolytiques d'Ag, de Cu et Ni/Cu sur cellules standards de type p 12,5cm x 12,5cm

Type de dépôt	Courant appliqué (A)	Temps de dépôt (min)	Hauteur du dépôt (μm)
Ag	0,037	11	1
		27	2
Cu	0,25	5	1,5
		12	3,5
Ni Cu	Ni : 0,12 Cu : 0,25	Ni : 10 Cu : 5	1 1,5
Ni Cu		Ni : 25 Cu : 5	2 1,5
Ni Cu		Ni : 10 Cu : 12	1 3,5
Ni Cu		Ni : 25 Cu : 12	2 3,5

1.2.2 Influence des dépôts sur la résistance de ligne

La Figure IV.3 montre les diminutions relatives des valeurs de résistances de ligne mesurées avant et après dépôt d'Ag, de Cu et de Ni/Cu.

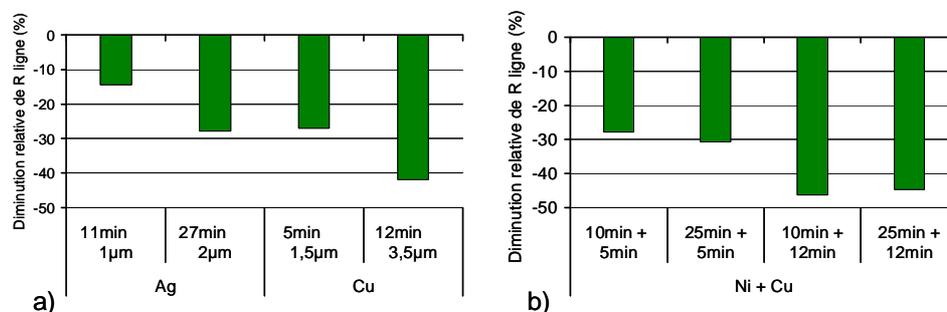


Figure IV.3 – Diminution relative de la résistance de ligne sur contacts sérigraphiés Ag pour différentes conditions d'épaissement électrolytique

Afin d'expliquer la tendance de ces graphes, nous avons d'abord extrait les résistivités spécifiques de l'Ag et du Cu déposés par voie électrolytique ainsi que de l'Ag sérigraphié à partir des mesures de résistance de ligne et de l'évaluation par profilométrie de la section des doigts métalliques avant et après dépôt. La résistance de ligne moyenne des doigts standards sérigraphiés Ag a été évaluée à $0,25 \pm 0,01 \Omega/\text{cm}$ (mesure sur 20 cellules). La section initiale des doigts variant entre 1500 et $1600 \mu\text{m}^2$, la résistivité de l'Ag sérigraphié a été estimée à $3,9 \pm 0,2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Après épaissement, on peut considérer que la résistance totale de la ligne est constituée de la résistance de la ligne sérigraphiée en parallèle avec la résistance du métal déposé [124]. Les valeurs de résistivités de l'Ag et du Cu déposés par voie électrochimique données dans le Tableau IV-9 ont donc été calculées à partir de la formule IV-1 et de la moyenne des mesures de résistance de ligne et de section avant et après dépôt sur cinq cellules.

$$\frac{(S_i + S_d)}{\rho_{\text{ligne}}} = \frac{S_i}{\rho_{\text{Ag séri}}} + \frac{S_d}{\rho_m} \quad \text{IV-1}$$

Avec

S_i : section initiale de la ligne sérigraphiée en cm^2

S_d : section de métal déposée en cm^2

ρ_{ligne} : résistivité spécifique totale de la ligne après dépôt en $\Omega \cdot \text{cm}$

$\rho_{\text{Ag séri}}$: résistivité spécifique de l'Ag sérigraphié en $\Omega \cdot \text{cm}$

ρ_m : résistivité spécifique du métal M déposé en $\Omega \cdot \text{cm}$

Tableau IV-9 – Valeurs moyennes des résistivités spécifiques de l'Ag et du Cu déposés par voie électrolytique comparées aux résistivités du métal pur à 300 K

Métal déposé	Résistivité spécifique ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Résistivité spécifique du métal pur à 300 K ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
Ag	$2,1 \pm 0,2$	1,6
Cu	$1,8 \pm 0,3$	1,7

Les valeurs de résistivités spécifiques de l'Ag et du Cu données dans le Tableau IV-9 sont du même ordre de grandeur que celles correspondant aux métaux massifs. Il est à remarquer tout de même que le métal déposé est légèrement plus résistif que s'il était massif, surtout dans le cas de l'Ag, principalement en raison de sa morphologie plus granuleuse, comme cela a été évoqué au paragraphe 1.1.1.

Afin de comprendre l'évolution des valeurs de résistances de ligne avec le temps de dépôt de la Figure IV.3 pour chaque métal, rappelons que :

$$R_{\text{ligne}} = \frac{\rho_{\text{ligne}}}{S_{\text{ligne}}} \quad \text{IV-2}$$

Avec

R_{ligne} : résistance d'une ligne par unité de longueur en Ω/cm

ρ_{ligne} : résistivité spécifique d'une ligne en $\Omega \cdot \text{cm}$

S_{ligne} : aire de la section transversale de la ligne en cm^2

A l'aide des équations de Faraday introduites au paragraphe du chapitre III et de la formule IV-2, il est possible d'exprimer la valeur théorique de R_{ligne} en fonction du temps de dépôt t comme indiqué dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 – Equations donnant la résistance d'une ligne sérigraphiée épaissie avec de l'Ag ou du Cu

Métal déposé	Equation de R_{ligne} (Ω/cm)
Argent	$R_{\text{ligne}} = \frac{\rho_{\text{Ag séri}} \rho_{\text{Ag}}}{\rho_{\text{Ag séri}} \times (M_{\text{Ag}} \eta_{\text{bain Ag}} I_{\text{ligne}} t \times 60) / (F d_{\text{Ag}} L) + S_i \rho_{\text{Ag}}}$
Cuivre	$R_{\text{ligne}} = \frac{\rho_{\text{Ag séri}} \rho_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Ag séri}} \times (M_{\text{Cu}} \eta_{\text{bain Cu}} I_{\text{ligne}} t \times 60) / (2 F d_{\text{Cu}} L) + S_i \rho_{\text{Cu}}}$

Dans notre cas, les paramètres utilisés pour calculer les valeurs théoriques de R_{ligne} sont résumés dans le Tableau IV-11. Le courant de métallisation I_{ligne} correspond au courant traversant une ligne de métallisation de longueur $L = 6,07\text{cm}$ et de largeur $120\mu\text{m}$. Sa valeur a été déduite par proportionnalité à partir du courant appliqué sur la grille totale.

Tableau IV-11 – Paramètres utilisés pour le calcul théorique de R_{ligne} d'une ligne sérigraphiée ayant subi un épaississement avec de l'Ag ou du Cu

	Description	Argent	Cuivre
$\rho_{\text{Ag séri}} (\Omega.\text{cm})$	Résistivité spécifique de l'Ag sérigraphié	4.10^{-6}	
$\rho_m (\Omega.\text{cm})$	Résistivité spécifique du métal m déposé	$2,1.10^{-6}$	$1,8.10^{-6}$
$M_m (\text{g.mol}^{-1})$	Masse molaire du métal m déposé	107,8	63,5
η_{bain}	Rendement du bain de métallisation	0,94	0,903
$d_m (\text{g.cm}^{-3})$	Masse volumique du métal m déposé	10,5	8,92
$S_i (\text{cm}^2)$	Aire de la section d'une ligne sérigraphiée	$1,55.10^{-4}$	
$L (\text{cm})$	Longueur entre les deux busbars	6,07	
$F (\text{C.mol}^{-1})$	Constante de Faraday	96500	
$I_{\text{ligne}} (\text{A})$	Courant de métallisation traversant une ligne	variable	
$t (\text{min})$	Temps de dépôt	variable	

Il a ainsi été possible de tracer les courbes de la Figure IV.4 représentant les valeurs calculées théoriquement de R_{ligne} en fonction du temps de dépôt dans le cas du Cu et de l'Ag et de les comparer aux valeurs expérimentales mesurées.

Les valeurs de R_{ligne} mesurées expérimentalement sont donc cohérentes à celles calculées théoriquement. Comme attendu, plus le temps de dépôt est long, plus la résistance de ligne est faible.

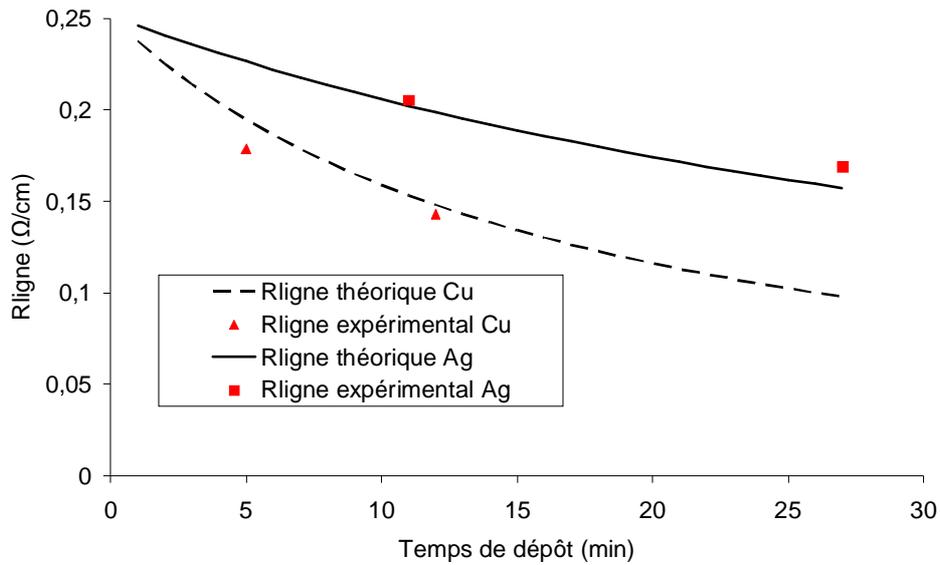


Figure IV.4 – Comparaison des résistances de ligne mesurées aux valeurs théoriques dans le cas du Cu et de l'Ag pour différents temps de dépôt

Dans le cas des dépôts Ni/Cu de la Figure IV.3, les diminutions de R_{ligne} mesurées sont comparables à celles observées dans le cas du dépôt de Cu seul.

1.2.3 Influence des dépôts sur les performances des cellules

Des caractéristiques I-V ont été réalisées sur les cellules standards de type p 12,5cm x 12,5cm avant et après dépôt électrolytique. Les valeurs moyennes des performances de 20 cellules avant dépôt sont indiquées dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12 – Performances moyennes des cellules standards en Si multicristallin de type p de surface 12,5cm x 12,5cm

Voc (mV)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω.cm ²)
601 ± 1	32,3 ± 0,3	75,1 ± 0,1	14,6 ± 0,2	1,9 ± 0,1

La Figure IV.5 présente les variations relatives des paramètres mesurés après dépôt. Précisons tout d'abord que quel que soit le type de dépôt, les valeurs de V_{oc} mesurées se trouvent inchangées après l'étape d'épaississement électrolytique, suggérant que la passivation en surface n'a pas été affectée.

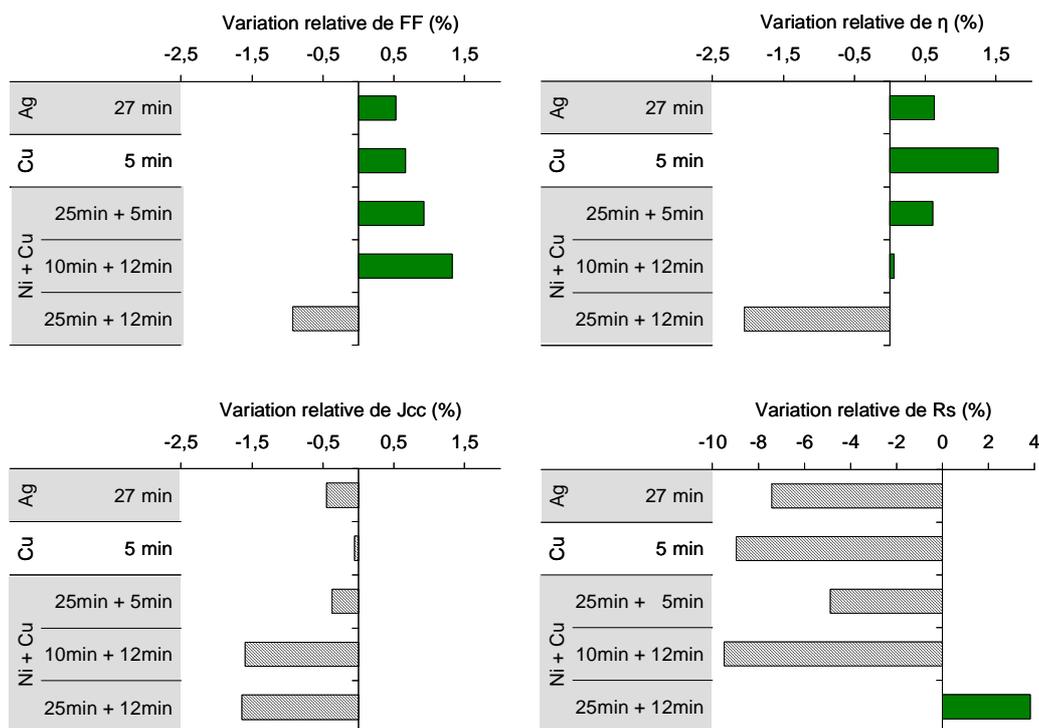


Figure IV.5 – Variation relative des paramètres I-V de cellules standards en Si multicristallin de type p de surface 12,5cm x 12,5cm après dépôt électrolytique d'Ag, de Cu ou de Ni/Cu pour différentes conditions

Regardons d'abord les résultats obtenus pour les dépôts d'Ag et de Cu. Conformément aux résultats de R_{ligne} , l'augmentation du FF, qui s'explique clairement par la diminution de la résistance série, est équivalente dans le cas du Cu et de l'Ag. L'amélioration relative du rendement est cependant plus élevée dans le cas du Cu, soit 1,53%, que dans celui de l'Ag où elle vaut environ 0,62%. La raison est la diminution du courant de court-circuit plus importante dans le cas de l'Ag. Cela suggère que le taux d'ombre provoqué par l'élargissement des doigts est supérieur pour le dépôt d'Ag. Des observations MEB ont confirmé cette hypothèse : l'élargissement de chaque côté de la ligne épaissie varie entre 5 μm et 10 μm dans le cas du Cu pendant 5min et entre 10 et 20 μm dans celui de l'Ag pendant 25min. Suivant le modèle généralement utilisé pour décrire la croissance du métal déposé par voie électrolytique, comme présenté dans le paragraphe 5.3 du chapitre I, nous nous attendions à un élargissement d'environ 3-4 μm pour le Cu et 4-5 μm dans le cas de l'Ag. Cette propriété est fortement dépendante de la nature du bain fournie par le fabricant ainsi que de la nature et de la géométrie de la couche d'accroche. Précisons de plus que dans le cas de l'épaississement d'un contact sérigraphié, une explication à l'important élargissement de part et d'autre du contact pourrait également provenir du fait que la couche anti-reflet de SiN sur les bords du contact est partiellement gravée par la fritte de verre, permettant la réduction du métal électrolytique sur cette zone. L'hypothèse la plus probable proposée pour expliquer la gravure partielle du SiN sur les bords contact sérigraphié est le rétrécissement du contact lors du recuit laissant une certaine quantité de fritte de verre contenue dans la pâte sur les bords [27]. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre ce comportement. Malgré cela, ces résultats montrent un gain de rendement de 0,2% en absolu avec un épaississement de 1,5 μm de Cu et 0,1% avec 2 μm d'Ag.

Concernant les résultats d'épaississements Ni/Cu, l'interprétation des résultats est moins évidente. Prenons chaque cas séparément :

- Ni 25min + 5min : les résultats de FF et R_s obtenus sont cohérents avec la diminution de R_{ligne} . Un gain relatif de 0,6% a été obtenu, ce qui est inférieur au gain obtenu dans le cas du dépôt de Cu seul pour le même temps de dépôt (5min). Ceci provient de la forte diminution de Jcc. Il semblerait que le dépôt de Ni de 25min, correspondant à une épaisseur maximale déposée de $3,5\mu\text{m}$, provoque un élargissement important des doigts, et donc une augmentation du taux d'ombre. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures au MEB ont révélé effectivement un élargissement des doigts de 10 à $20\mu\text{m}$ contre $5\mu\text{m}$ à $10\mu\text{m}$ pour le Cu

- Ni 10min + Cu 12min : les résultats de FF et R_s obtenus sont également cohérents avec la diminution de R_{ligne} . Conformément aux attentes, la diminution de R_s est plus forte après 12min de dépôt de Cu qu'après 5min. Néanmoins, encore une fois, le rendement n'est pas amélioré de manière significative à cause de la diminution de Jcc provoquée par l'augmentation du taux d'ombre.

- Ni 25min + Cu 12min : une augmentation surprenante de R_s a été mesurée sur la cellule malgré une diminution de la résistance de ligne. L'explication est le décollement partiel des contacts à cause des contraintes induites par la forte épaisseur de Ni et Cu déposée. Enfin, les résultats de FF et R_s obtenus pour les deux autres cellules épaissies avec un empilement Ni/Cu sont cohérents avec la diminution de R_{ligne} .

Une remarque importante est à formuler concernant la diminution de la résistance série observée après épaississement.

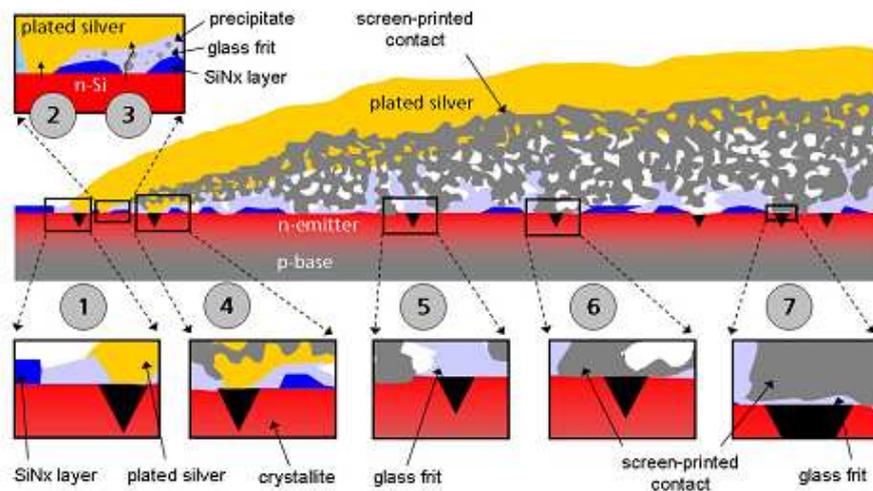


Figure IV.6 – Modèle schématisant les possibilités de passage du courant au niveau d'un contact sérigraphié épaissi avec de l'Ag par LIP – 1 : cristallites en contact direct avec l'Ag déposé ; 2 : silicium en contact direct avec l'Ag déposé ; 3 : précipités dans la couche de fritte de verre créant le passage du courant par effet tunnel ; 4 : remplissage des pores du contact sérigraphié par l'Ag déposé et contact direct avec le silicium et les cristallites d'Ag ; 5 : cristallites recouverts par une couche épaisse de fritte de verre ; 6 : silicium/cristallites en contact direct avec le contact sérigraphié ; 7 : fine couche de fritte entre les cristallites et le contact sérigraphié [125]

Si nos mesures ont permis de la relier avec la diminution de la résistance de ligne, une autre hypothèse venant s'ajouter à l'amélioration de la conductivité des doigts par le dépôt a été suggérée par D. Pysch et al. dans le cas d'un contact sérigraphié en Ag épaissi par dépôt LIP d'Ag [125]. Il a été observé dans ce cas la diminution de la résistance de contact grâce à l'apparition de nouvelles possibilités de passage du courant notamment sur les bords du contact représenté par les configurations 1 à 4 sur la Figure IV.6.

1.2.4 Conclusion et perspectives

Cette étude a mis en évidence un certain nombre de points. Premièrement, il a été montré que l'épaississement de contacts sérigraphiés de cellules standard de type p avec 2 à 3 μm d'Ag ou de Cu suffisait à diminuer significativement la résistance des lignes. Cependant, bien qu'avantageux en termes d'amélioration de conductivité des doigts, les dépôts induisent une augmentation du taux d'ombre et donc la diminution du courant de court-circuit de la cellule. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, d'après le calcul montrant l'évolution des pertes résistives et optiques en fonction de la largeur et de la hauteur des contacts, une solution envisageable pour bénéficier de la diminution de la résistance de ligne sans répercussion sur le taux d'ombre est l'épaississement de lignes de sérigraphie fines afin d'obtenir l'aspect ratio le plus élevé possible. Cependant, dans le cas de l'épaississement de lignes sérigraphiées fines (<60 μm), par conséquent moins conductrices initialement, le dépôt électrolytique peut présenter un inconvénient d'inhomogénéité d'épaisseur de métal déposé le long des lignes au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point d'injection du courant électrolytique de réduction. A cela s'ajoute la difficulté de prise de contact pour réaliser le dépôt électrolytique, surtout pour des cellules de grande surface. Dans ce cas, la technique LIP est préférable.

Bien que des investigations supplémentaires soient encore à effectuer, notamment pour continuer l'optimisation des paramètres de dépôts et vérifier la reproductibilité des mesures, la faisabilité de l'épaississement par voie électrolytique a été validée et une amélioration significative du rendement des cellules standards en silicium multicristallin a été observée : 0,2% en absolu avec un épaississement de 1,5 μm de Cu et 0,1% avec 2 μm d'Ag.

Une étude complémentaire à nos travaux consisterait en la vérification de l'effet barrière du Ni vis-à-vis de la diffusion du Cu au travers du contact sérigraphié et sur les bords de la couche sérigraphiée, notamment grâce à l'analyse de l'influence du vieillissement sur les performances des cellules.

1.3 Epaississement de pâtes Ag/Alu pour cellules de type n

Comme nous l'avons vu au chapitre III, la technique de métallisation LIP n'étant pas applicable pour la métallisation de la face avant des cellules de type n, nous avons étudié la faisabilité des épaississements électrolytiques sur des contacts sérigraphiés Ag/Al pour le contact d'émetteurs Bore de cellule de type n. La présence d'Al, nécessaire à la prise de contact sur émetteur bore p+ diminuant la conductivité des lignes de sérigraphie, un dépôt électrolytique peut s'avérer bénéfique. Ces travaux ont été menés en étroite collaboration avec Photowatt et Irysolar.

1.3.1 Protocole expérimental

La structure des cellules utilisées pour cette étude est représentée sur la Figure IV.7. La surface initiale des cellules est de 12,5cm x 12,5cm et la surface de la grille en face avant, possédant 2 busbarres, a été estimée à 12,3cm². Ces cellules ont ensuite été découpées en morceaux de surface 6cm x 2cm pour la mesure de la résistance de ligne avant et après épaisseur grâce à une méthode 4 points. La largeur initiale des doigts sérigraphiés en face avant est environ de 120µm. Afin d'éviter les courts circuits par dépôt métallique sur les bords de la cellule solaire, ces derniers ont été protégés avec un vernis isolant. Pour la mesure de résistance de ligne, deux pâtes de sérigraphie différentes par leur composition ont été testées : une pâte Ag contenant 2% d'Al et l'autre contenant 4% d'Al. L'ajout d'Al dans la pâte à base d'Ag sert à améliorer la résistance de contact sur l'émetteur p+ Bore.

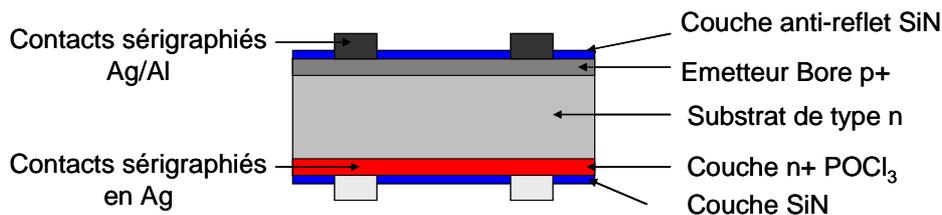


Figure IV.7 - Structure des cellules de type n avec contacts sérigraphiés Ag/Al en face avant

Les paramètres de dépôt pour chaque cas sont résumés dans le Tableau IV-13 ci-dessous. La grille à métalliser possède une surface de 1,46cm². Les densités de courant choisies sont : 2A.dm⁻² pour le Cu, 0,3A.dm⁻² pour l'Ag et 1A.dm⁻² pour le Ni.

Tableau IV-13 - Plan d'expérience pour les dépôts électrolytiques d'Ag, de Cu et Ni/Cu sur cellules de type n 6cm x 2cm pour la mesure de résistance de ligne

Type de dépôt	Courant appliqué (A)
Cu	0,04
Ag	0,003
Ni	0,015

1.3.2 Résultats

Les résultats de mesures de résistance de ligne pour la pâte Ag/Al 2% sont présentées sur la Figure IV.8 en fonction des conditions de dépôt. On observe une très nette réduction de la résistance de ligne et ce malgré le taux de recouvrement incomplet des contacts sérigraphiés comme le montrent les observations MEB du Tableau IV-3 et du Tableau IV-3 du paragraphe 1.1.1 de ce chapitre. Les valeurs de R_{ligne} obtenues après dépôt (entre 2 et 3µm pour le Cu, environ 2µm pour l'Ag et (2µm + 2µm) pour l'empilement Ni/Cu) sont ainsi proches de celles mesurées sur contact sérigraphié en Ag standard (~ 0,25-0,3Ω/cm).

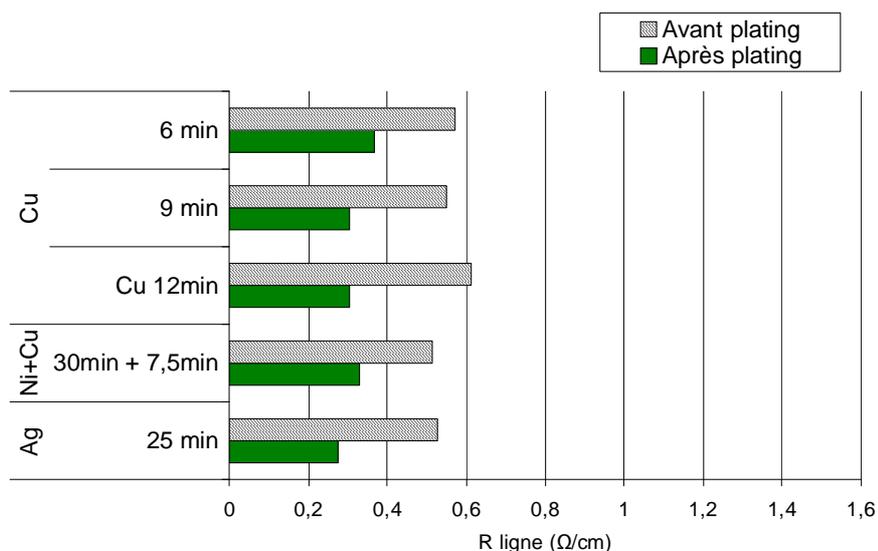


Figure IV.8 - Evolution de la résistance de ligne après dépôt électrolytique sur contacts sérigraphiés Ag/Al 2 % pour différents types d'épaissements

Dans le cas du Cu, on remarque également que le temps de dépôt influe peu sur la valeur de la résistance de ligne au-delà de 9min de dépôt environ. Un dépôt de 9min, correspondant à une épaisseur déposée de 2,5µm environ, semble suffisant pour assurer une conduction correcte en face avant.

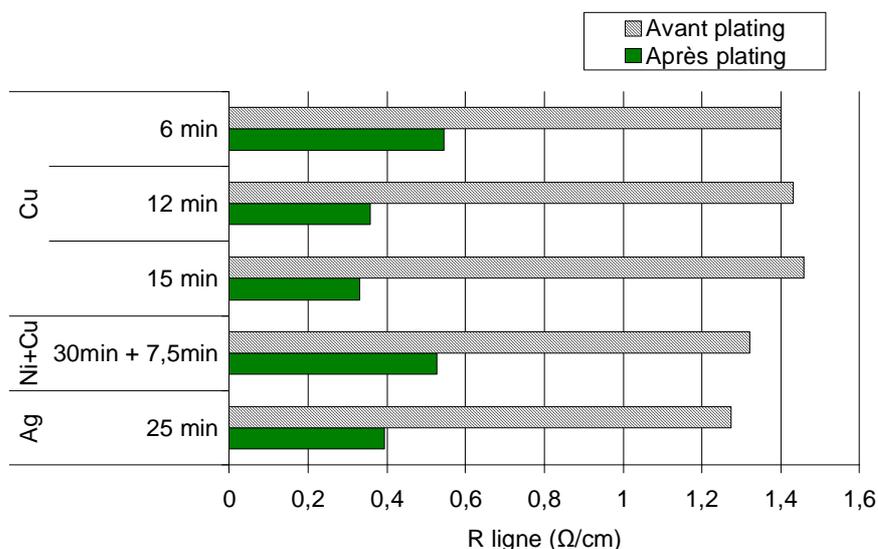


Figure IV.9 – Evolution de la résistance de ligne après dépôt électrolytique sur contacts sérigraphiés Ag/Al 4 %

Une importante réduction des valeurs de Rligne a également été mesurée dans le cas des épaissements de pâtes Ag/Al 4% comme le montre la Figure IV.9. D'après les observations MEB du Tableau IV-3 et du Tableau IV-4 du paragraphe 1.1.1 de ce chapitre, les épaisseurs de métal déposées par voie électrolytique sont inférieures à celles mesurées dans le cas de la pâte Ag/Al 2% : entre 1 et 1,5µm pour le Cu, environ 1µm pour l'Ag et (1µm + 1µm). Bien que les valeurs finales obtenues, comprises entre 0,35 et 0,5Ω/cm soient légèrement plus élevées que dans le cas précédent, ce résultat

permet d'envisager l'utilisation de cette pâte, dont la concentration en Al permet d'améliorer significativement la résistance de contact. En effet, des résistances de contact de $3\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ ont été atteintes avec cette pâte, valeur comparable à celle mesurée avec une pâte 100% Ag sur émetteur phosphore d'une cellule standard de type p.

Le Tableau IV-14 montre les performances sous éclairage de la meilleure cellule de type n, dont la structure est représentée sur la Figure IV.7, avant et après épaisseur électrolytique d'Ag. La pâte utilisée en face avant est une pâte en Ag contenant environ 4% d'Al et le dépôt électrolytique d'Ag a été réalisé avec une densité de courant de $0,3\text{A}/\text{dm}^2$ pendant 35min, ce qui aboutit à une hauteur d'argent maximale de $3\mu\text{m}$ environ. On constate une augmentation de 20% relatif sur le rendement due en grande partie à l'augmentation du facteur de forme.

	Voc (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Avant dépôt	551	28,68	58	9,2
Après dépôt	555	28,83	69	11,1

Tableau IV-14 – Paramètres I-V de cellules de type n après épaisseur électrolytique en Ag des contacts Ag/Al en face avant

Des investigations sont en cours pour optimiser chaque étape du procédé. Cependant, ces résultats très prometteurs montrent la faisabilité de l'épaissement électrolytique de contacts sérigraphiés Ag/Al pour la métallisation des cellules de type n.

2 Epaissements LIP de contacts sérigraphiés

Une étude de l'épaissement de contacts avant en Ag sérigraphié par dépôt LIP d'Ag et de Cu a été réalisée sur cellules standards de type p. Pour cela, le montage expérimental LIP ainsi que le protocole opératoire utilisés sont ceux décrits dans le paragraphe 2.4.1 du chapitre III. Pour rappel, la cellule photovoltaïque dont on veut épaisser les contacts en face avant est placée dans le bain électrolytique et éclairée par un panneau de lampes LED. Une attention particulière est portée à l'ajustement de la tension V_3 entre la face arrière et l'anode. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, si cette tension V_3 est trop faible, le métal de la face arrière risque de s'oxyder.

2.1 Cellules en silicium multicristallin de type p

2.1.1 Protocole expérimental

Dans un premier temps, l'influence du temps de dépôt et de l'intensité d'éclairage du montage LIP sur la résistance de ligne des doigts de la grille en face avant a été étudiée. Pour ce faire, nous avons utilisé des cellules de type p sur substrat multicristallin de surface $12,5\text{cm} \times 12,5\text{cm}$ dont les étapes de fabrication sont décrites au paragraphe 4 du chapitre I. Les cellules ont été découpées en morceaux de surface $7,4\text{cm} \times 2\text{cm}$. Les valeurs de résistance de ligne ont été mesurées grâce à une méthode 4 pointes. Avant dépôt, la densité de courant de court-circuit de chaque cellule a été déterminée grâce à une mesure I-V sous un éclairage AM1,5G. Elle vaut $32,4 \pm$

$0,05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. L'éclairement souhaité du montage LIP a ensuite été fixé par ajustement de la hauteur de la lampe comme décrit dans le paragraphe 2.3.1 du chapitre III.

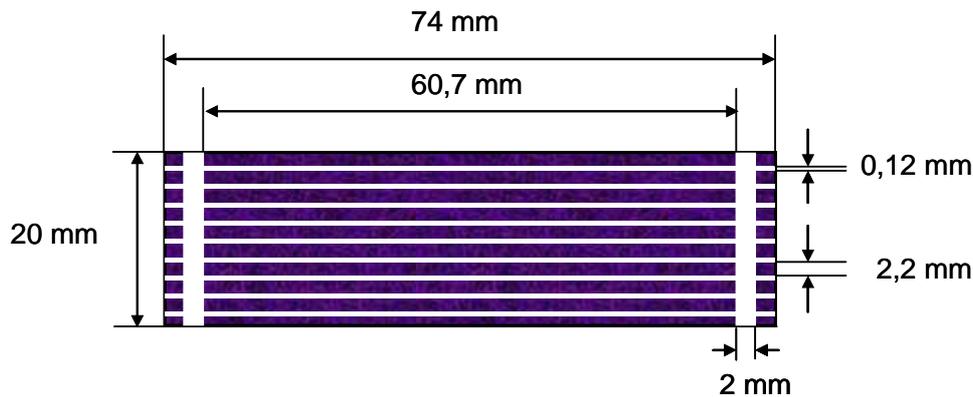


Figure IV.10 - Géométrie de la grille face avant des cellules utilisées pour les mesures de résistance de ligne avant et après dépôt LIP sur cellules de type p

Ensuite, les dépôts ont été appliqués sur cellules $12,5 \text{ cm} \times 12,5 \text{ cm}$ afin d'étudier la faisabilité du procédé sur grandes plaques et l'évolution des caractéristiques I(V) avant et après dépôt. Pour rappel, le niveau d'irradiation lors du dépôt LIP X_{sol} est calculé comme suit :

$$X_{\text{sol}} = \frac{(j_{\text{sc}})_{X \text{ soleils}}}{(j_{\text{sc}})_{1 \text{ soleil}}} \quad \text{IV-3}$$

Avec

$(j_{\text{sc}})_{X \text{ soleils}}$: le courant de court-circuit de la cellule sous X soleil en $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$

$(j_{\text{sc}})_{1 \text{ soleil}}$: le courant de court-circuit de la cellule sous 1 soleil en $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$

Comme indiqué sur la Figure IV.10, la largeur des doigts sérigraphiés est environ de $120 \mu\text{m}$. La surface de la grille calculée a été estimée à $1,5 \text{ cm}^2$. Afin d'éviter les courts circuits par dépôt métallique sur les bords de la cellule solaire, ces derniers ont été protégés avec un vernis isolant.

2.1.2 Influence des dépôts LIP sur la résistance de ligne

Le plan d'expérience du Tableau IV-15 indique les paramètres des dépôts LIP avec le bain d'Ag et de Cu, le but étant d'étudier l'influence de l'éclairement et du temps de dépôt sur la résistance de ligne. Les épaisseurs déposées ont été estimées approximativement à partir de mesures au profilomètre. Elles sont données à titre indicatif pour faciliter la comparaison entre les différentes conditions de dépôt. .

Tableau IV-15 – Plan d'expérience pour les dépôts LIP d'Ag et de Cu sur cellules de type p 7,4cm x 2cm pour la mesure de résistance de ligne avant et après dépôt

Métal déposé	Eclairement (soleil)	Temps de dépôt (min)
Ag	0,06	7
		14
		21
	0,08	7
		14
		21
	0,1	7
		14
		21
Métal déposé	Eclairement (soleil)	Temps de dépôt (min)
Cu	0,04	7
		14
	0,06	7
		14

Les résultats présentés sur la Figure IV.11 montrent une diminution de R_{ligne} d'autant plus grande que l'éclairement et le temps de dépôt sont élevés, ce qui semble cohérent.

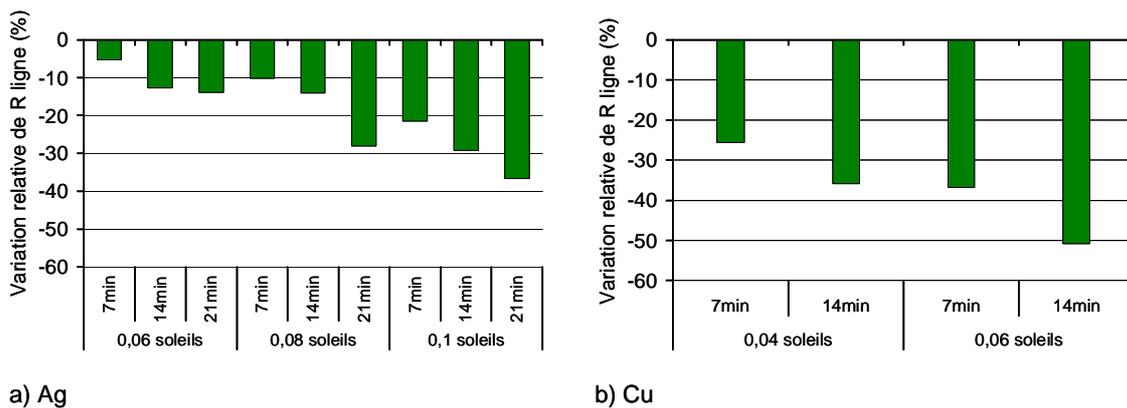


Figure IV.11 - Diminution relative de la résistance de ligne sur contacts sérigraphiés Ag de cellules 7,4cm x 2cm pour différentes conditions d'épaissement LIP a) avec le bain d'Ag et b) le bain de Cu

Afin de comparer les dépôts LIP de Cu et d'Ag, il est intéressant de considérer l'évolution de la valeur de R_{ligne} à éclairement et temps de dépôt équivalents. Prenons

l'exemple des résultats obtenus à 0,06 soleils après 7min de dépôt. On remarque que la diminution relative de la résistance de ligne est supérieure dans le cas du Cu que dans le cas l'Ag, à savoir 36,8% et 5,3% respectivement.

Bien qu'il ne soit pas possible de connaître avec exactitude le courant de métallisation comme nous l'avons vu dans le chapitre II, il semblerait que le courant de métallisation soit plus important pour le dépôt LIP de Cu que pour celui d'Ag à condition d'éclairement et à durée de métallisation équivalentes. Cette différence de comportement pourrait provenir de la différence de résistivité des bains. En effet, comme le montre la Figure IV.12, en représentant les courbes présentées au chapitre précédent du courant I_{LIP} en fonction de la tension V_2 aux bornes de la cellule pour chaque bain à éclairement 0,035 soleils, il apparaît que I_{LIP} est supérieur dans le cas du Cu pour la condition de réalisation des dépôts, c'est-à-dire pour $V_2 = V_3$ (V_3 étant la tension appliquée entre l'anode et la face arrière de la cellule).

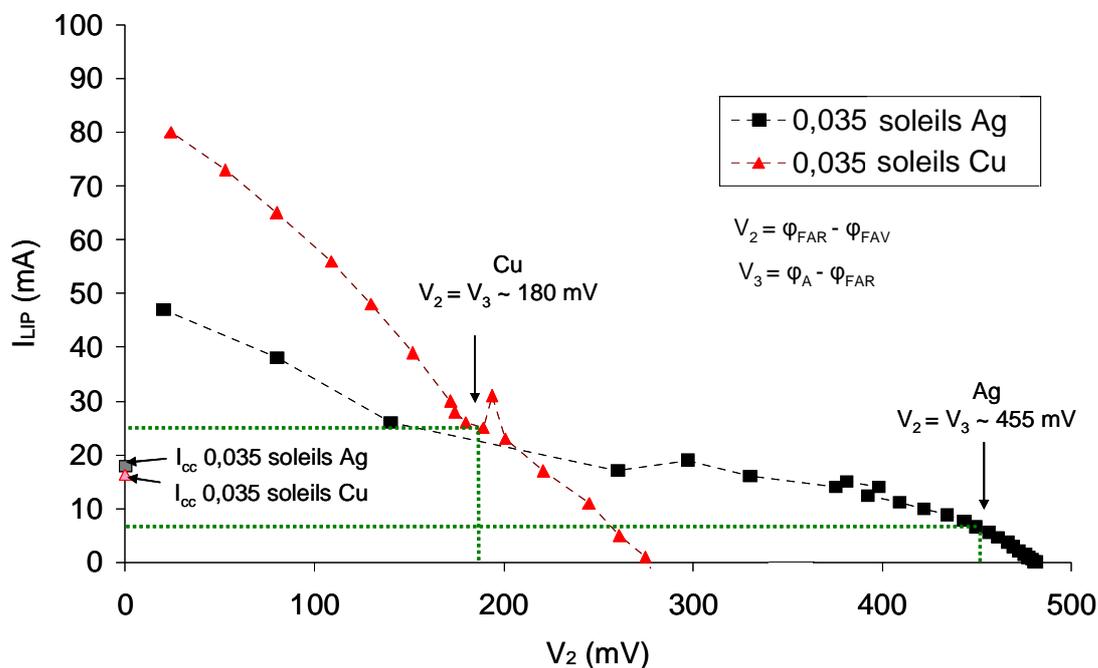


Figure IV.12 – Comparaison des points de fonctionnement correspondant au cas $V_2 = V_3$ lors des dépôts LIP avec le bain d'Ag et le bain de Cu à 0,035 soleils

2.2 Résultats préliminaires, conclusions et perspectives

Afin de montrer la faisabilité des dépôts LIP pour l'amélioration de cellules de type p 12,5cm x 12,5cm, des caractéristiques I-V ont été réalisées avant et après dépôt LIP d'Ag. La Figure IV.13 montre les résultats, avant et après dépôt LIP d'Ag, obtenus dans le cas de cellules avec contacts sérigraphiés en Ag, de largeurs approximatives 120 μ m, et pour des cellules avec des contacts sérigraphiés fins, d'une largeur initiale de 40 μ m environ, réalisés avec une autre pâte Ag. La géométrie de la grille est identique dans les deux cas, avec pour rappel un espace entre les lignes de 0,22cm.

Le dépôt LIP a été réalisé dans les deux cas sous éclairage 0,02 soleils. Le temps de dépôt a été ajusté dans les deux cas afin d'obtenir la même hauteur maximale d'Ag déposé, soit 3µm environ.

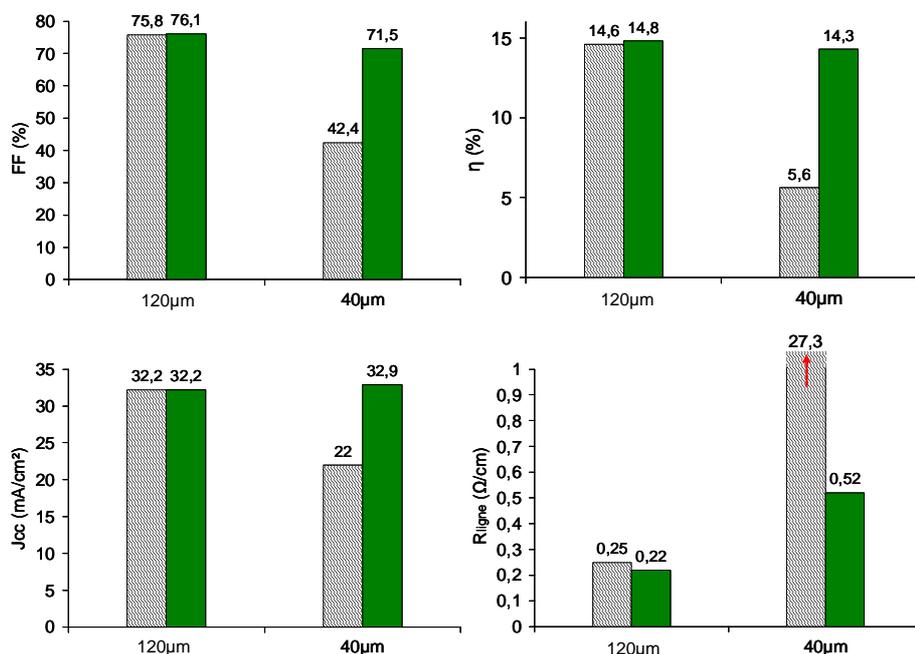


Figure IV.13 - Paramètres I-V de cellules en Si multicristallin de type p de surface 12,5cm x 12,5cm après dépôt LIP d'Ag dans le cas de contacts sérigraphiés de 120µm et de contacts sérigraphiés fins de 40µm de largeur initiale

Notons tout d'abord que les valeurs de tension de circuit ouvert V_{oc} ne sont pas affectées par le dépôt LIP. Elle vaut environ 601mV dans le cas des lignes à 120µm. Pour les cellules avec lignes fines de 40µm, V_{oc} est légèrement amélioré et passe de 596mV à 606mV.

Pour les cellules avec des lignes de 120µm, comme dans le cas des métallisations par voie électrolytique, on observe une diminution de la résistance de ligne entraînant une légère augmentation du FF (+0,3% en absolu) et de η (+0,2% en absolu). La baisse de la résistance de contact après dépôt LIP contribue aussi probablement à cette diminution de R_s comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.3 de ce chapitre. Par contre, contrairement au cas de l'épaississement électrolytique, le courant de court-circuit reste constant après épaississement, suggérant un élargissement moins important dans le cas des dépôts LIP que dans celui des dépôts électrolytiques. Ceci pourrait être lié à la différence de provenance des électrons nécessaires à la réduction des cations métalliques en solution : injection d'un courant au niveau de la grille grâce à un générateur de courant dans le cas du dépôt électrolytique et courant photo-généré à la surface de la cellule dans le cas du dépôt LIP. La compréhension de ce point mérite encore des investigations, notamment par observations MEB.

Intéressons-nous à présent au cas des lignes sérigraphiées de 40µm de large épaissie avec de l'Ag LIP. L'amélioration du FF, du η et du J_{cc} est plus remarquable que dans le cas précédent. Les faibles valeurs de FF avant dépôt LIP s'expliquent aisément par la forte résistivité initiale des lignes en raison de leur faible section et des coupures de lignes. Grâce au dépôt de 3µm environ d'Ag, il a été possible d'atteindre des valeurs de rendement proche de ceux des cellules des lignes à 120µm avant dépôt. Ces résultats

tats d'amélioration après dépôt, bien que préliminaires, sont prometteurs. Des investigations sont à présent nécessaires, notamment pour observer l'effet de la hauteur sur les performances des cellules. En effet, la résistance de ligne nécessite encore d'être abaissée en déposant davantage d'Ag LIP. Une autre voie d'amélioration est l'optimisation de la géométrie de la grille avec la diminution de la distance entre les lignes.

Des études supplémentaires sont évidemment à effectuer, notamment pour vérifier la reproductibilité des mesures et continuer l'optimisation des paramètres de dépôts LIP.

3 Cellules à métallisations électrochimiques sans sérigraphie

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le premier chapitre, un des problèmes limitant le rendement des cellules photovoltaïques est la qualité des contacts. Actuellement, la sérigraphie est la technique la plus couramment utilisée pour la production de cellules solaires industrielles en raison de son faible coût, sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre. Cependant, cette technologie présente un certain nombre de limitations dans le cas du contact en face avant de cellules de type p :

- nécessité d'un dopage de l'émetteur élevé pour assurer un bon contact
- alignement indispensable dans le cas des émetteurs sélectifs
- taux d'ombre important dû à la largeur minimale des contacts (entre 100 et 120 μ m)

Pour ces raisons, le développement de procédés alternatifs pour remplacer la sérigraphie présente un intérêt grandissant. Une solution est la réalisation de contacts grâce à des procédés de métallisation électrochimique. L'objectif de l'étude présentée dans ce paragraphe est la réalisation et l'optimisation de la grille en face avant de cellules photovoltaïques en deux étapes : dépôt d'une fine couche d'accroche de NiP electroless suivi d'un épaissement avec de l'Ag par voie électrolytique. Pour rappel, le rôle de la couche d'accroche est de garantir une résistance de contact faible, une bonne adhérence du contact et une conduction suffisamment faible pour que le dépôt électrolytique d'Ag soit possible.

3.1 Protocole expérimental

Pour cette étude, trois procédés de fabrication des cellules, décrits sur la Figure IV.14, ont été réalisés à l'INES, excepté les dépôts électrochimiques qui ont été faits à l'INL. Toutes les cellules ont été élaborées à partir de wafers de surface 12,5cm x 12,5cm, épais de 250 μ m en Si monocristallin Cz de type p et de résistivité 1,5 Ω .cm environ. Les wafers ont été texturés en milieu basique puis soumis à une diffusion POCl₃. L'émetteur n+ ainsi obtenu possède une résistivité de 40 Ω / \square environ. Une couche anti-reflet SiN_x:H a été déposée par PECVD. Les cellules du groupe de référence possèdent une grille en face avant sérigraphiée avec une pâte standard en Ag. Pour les procédés 1 et 2, la couche de nitrure a été gravée au HF 5% au travers d'un masque en polymère déposé par sérigraphie. La face arrière a ensuite été sérigraphiée pleine pla-

que avec une pâte Al et un recuit dans un four à passage a été effectué pour la formation du BSF. Chaque plaque a finalement été découpée en 4 cellules de surface active 5cm x 5cm. Le procédé de dépôt de la couche d'accroche NiP est celui décrit au paragraphe 4.2 du chapitre II. Comme nous l'avons étudié, le dépôt est sélectif : la couche anti-reflet joue le rôle de masque et le dépôt ne se déroule que sur le silicium. La différence entre les procédés 1 et 2 est la méthode d'activation de ce dépôt NiP. Dans le premier cas, le dépôt s'initie par déplacement entre les ions Ni^{2+} et le Si dans un bain basique à pH ~ 10 puis le dépôt se déroule pendant 1 min. Pour le procédé 2, l'activation est réalisée grâce à l'application d'un éclaircissement sur la surface de Si dans un bain à pH ~ 8 pendant 3 s. Un recuit de la couche de NiP est réalisé dans un four à recuit rapide (RTA) sous azote pendant 30s à différentes températures. Enfin, un épaissement de la couche d'accroche de NiP est fait par dépôt électrolytique, dont la description est faite dans le paragraphe 1 du chapitre III. Notons de plus qu'un nettoyage HF 2% pendant 30s est réalisé avant le dépôt electroless de NiP afin d'ôter l'oxyde natif.

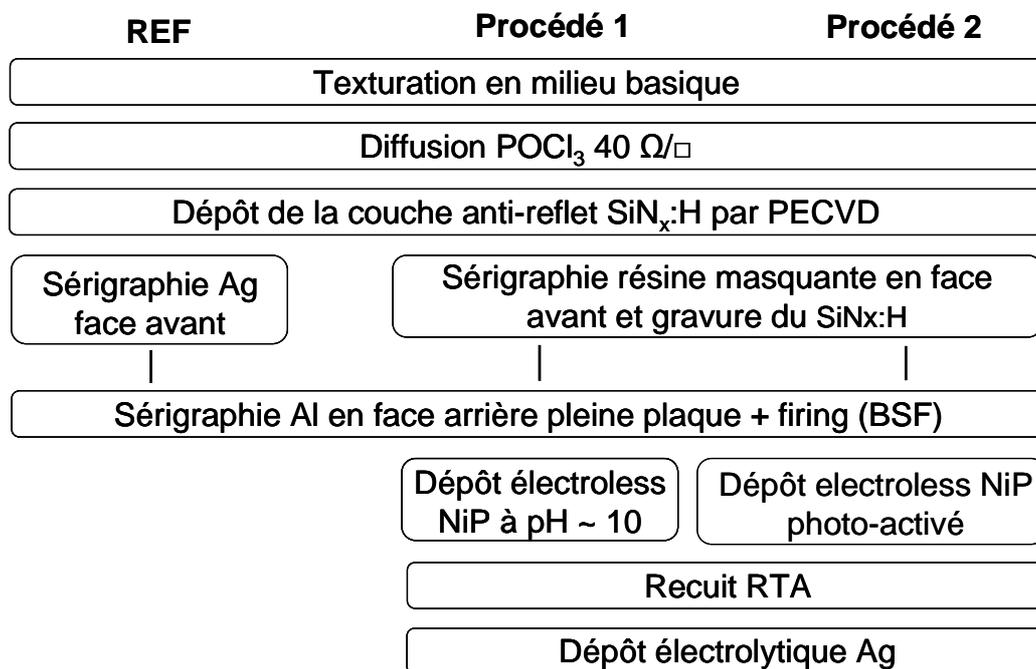


Figure IV.14 – Etapes de fabrication des cellules de référence sérigraphiées et avec métallisation électrochimique NiP/Ag

La structure des cellules réalisées avec les procédés 1 et 2 est représentée sur la Figure IV.15.

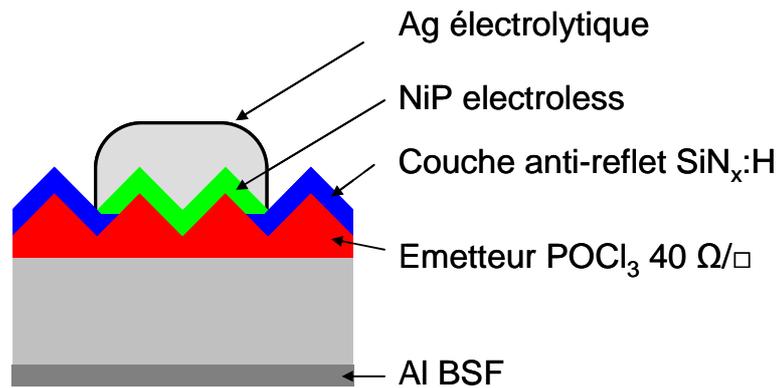


Figure IV.15 - Schéma de la structure des cellules avec empilement NiP/Ag en face avant

Pour toutes les cellules, la grille en face avant est constituée d'un busbarre de 2mm de large et de 18 lignes séparées de 0,2cm. La largeur des lignes sérigraphiées est environ de 120 μ m. Pour les cellules NiP/Ag, l'ouverture des lignes avant dépôt est comprise entre 120 et 130 μ m. Après réalisation du dépôt NiP/Ag, la largeur du contact vaut environ 150 μ m pour une hauteur maximale déposée de 3 μ m et 170 μ m pour une hauteur de 8 μ m. Une observation d'un contact NiP/Ag est montrée sur la Figure IV.16.

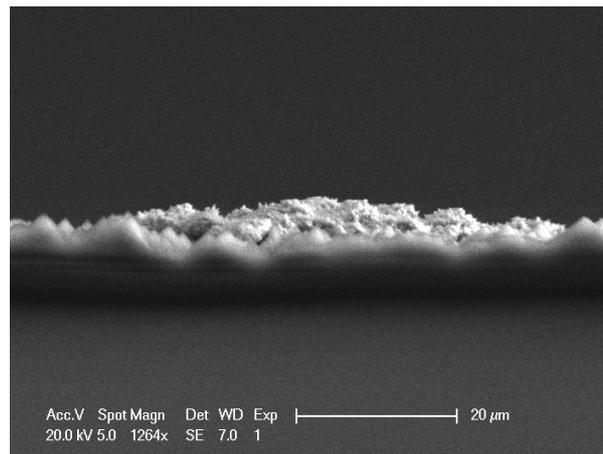


Figure IV.16 – Observation MEB d'un contact NiP/ Ag (hauteur d'Ag ~ 8 μ m)

Le but de cette étude est donc de comparer les résultats des cellules avec métallisation électrochimique NiP/Ag (procédés 1 et 2) à ceux des cellules standards sérigraphiées. Pour cela, les cellules ont été caractérisées grâce à des mesures I-V. A noter que les valeurs de résistance série sont calculées grâce à la méthode de comparaison de la courbe I-V sous éclaircissement et de la courbe obtenue par mesure Suns-Voc [126].

Pour les procédés 1 et 2, lors de l'étape d'ouverture, la couche anti-reflet des cellules a été partiellement abîmée à cause de la mauvaise tenue de la pâte polymère protectrice lors de l'étape de gravure, affectant ses propriétés optiques, passivantes et masquantes vis-à-vis de la métallisation électrochimique.

Le calcul du courant à appliquer pendant le dépôt électrolytique d'Ag a été fait à partir de l'aire géométrique apparente de recouvrement de la grille de contact, c'est à dire la surface de celle-ci observée en vue de dessus, soit environ $0,036\text{dm}^2$ dans notre cas. Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 1.1.2 de ce chapitre, la densité de courant de dépôt électrolytique ne doit pas être trop élevée afin d'éviter les problèmes d'adhérence des contacts. Des décollements plus ou moins importants de contacts ont été observés sur des cellules après dépôt électrolytique de $6\mu\text{m}$ approximativement pour des densités de courant électrolytique compris entre $0,3\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ et $0,5\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Pour la suite, nous avons donc choisi de travailler avec une densité de courant de métallisation électrolytique d'Ag faible, à savoir $0,14\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

Les paramètres I-V mesurés sur les cellules sérigraphiées de référence sont indiqués dans le Tableau IV-16. La moyenne des résultats a été calculée sur 4 cellules.

Tableau IV-16 – Performances I-V moyennes des cellules sérigraphiées de référence

	Voc (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rs (Ω.cm ²)
Cellules REF	620,7 ± 0,7	35,6 ± 0,4	76,3 ± 0,5	16,8 ± 0,3	0,8 ± 0,2

3.2 Influence de l'activation du dépôt de NiP et de la température de recuit

Dans un premier temps, la comparaison des cellules obtenues à partir des procédés 1 et 2 nous a permis d'observer l'influence du type d'activation du dépôt de NiP et de la température de recuit de celle-ci.

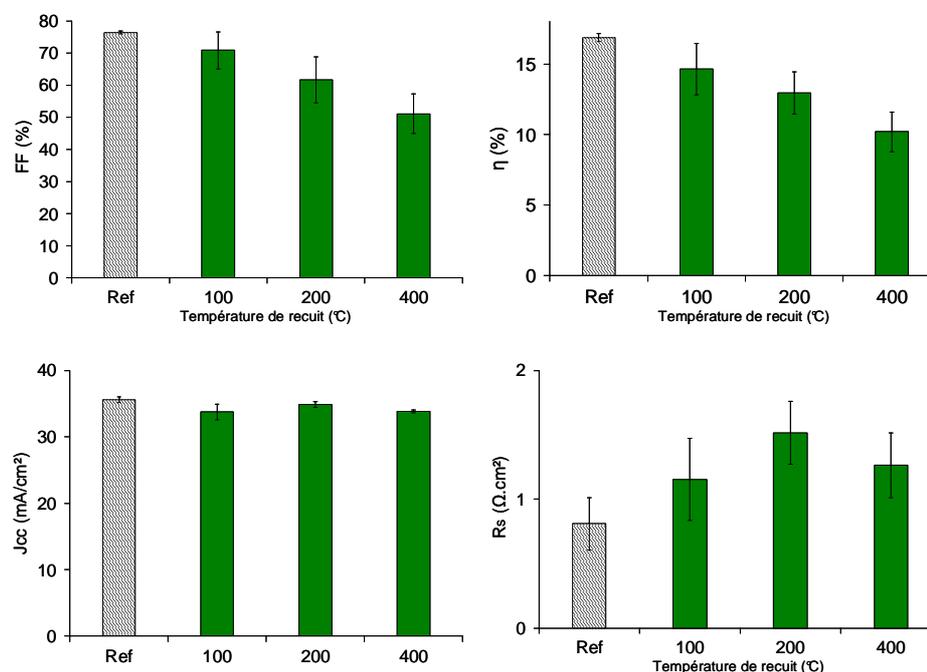


Figure IV.17 – Paramètres I-V des cellules réalisées avec une couche d'accroche NiP déposée sans photoactivation en fonction de la température de recuit de celle-ci (procédé 1)

La Figure IV.17 montre les résultats des cellules fabriquées avec le procédé 1 en fonction de la température de recuit de la couche. Cette dernière a été déposée, rappelons-le, à partir d'un bain à pH~10 pendant 1 min, aboutissant comme nous l'avons vu dans le chapitre II à une épaisseur de couche déposée comprise entre 100nm et 200nm. L'épaisseur maximale d'Ag électrolytique déposée a été évaluée au MEB à 10 μm . Les résultats obtenus avec les cellules standards sérigraphiées sont également reportées à titre de comparaison. Les valeurs indiquées pour les cellules NiP/Ag sont des moyennes calculées à partir des mesures sur trois cellules. Comme nous l'avons signalé, en raison de la dégradation de la couche de nitrure en face avant, nous n'avons pas analysé l'évolution de V_{oc} avec la température. Notons tout de même que ces dernières sont de l'ordre de 610mV pour chaque température.

Tout d'abord, les valeurs de résistance série mesurées sont très dispersées pour une même température de recuit, comme en témoigne l'écart-type important sur la Figure IV.17. Nous reviendrons sur l'origine de cette observation dans la suite du paragraphe. Il est possible de dégager une tendance des résultats de FF et de η qui diminuent nettement avec la température de recuit. Afin de comprendre les raisons de cela, nous avons déterminé les valeurs du pseudo-facteur de forme pFF par des mesures Suns-Voc, ce qui a permis de tracer son évolution en fonction de la température de recuit sur la Figure IV.18.

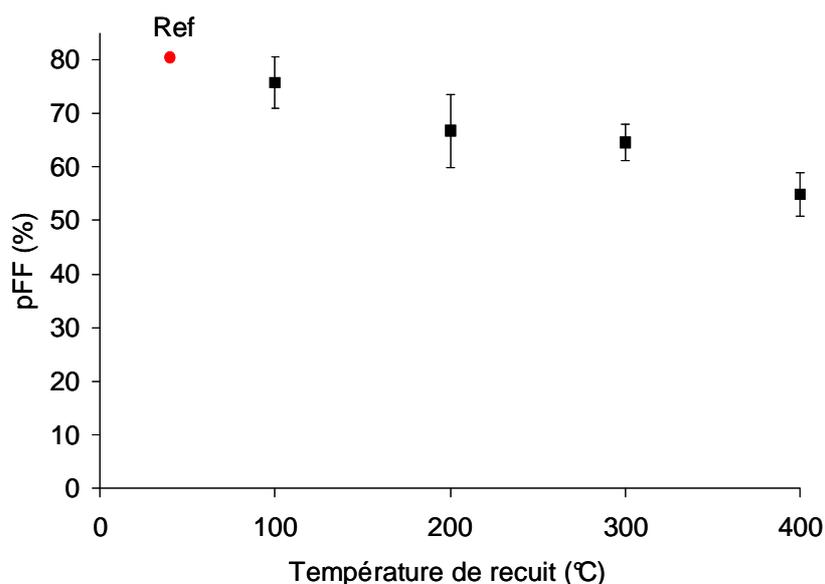


Figure IV.18 – Evolution du pFF en fonction de la température de recuit de la couche NiP déposée sans photoactivation (procédé 1)

La diminution du pFF avec la température, et ce dès 100°C, est très probablement due à la formation de court-circuits provoquant une diminution de la résistance parallèle de la cellule. Afin de confirmer cette hypothèse, des observations par thermographie infrarouge ont été réalisées sur les cellules polarisées en inverse.

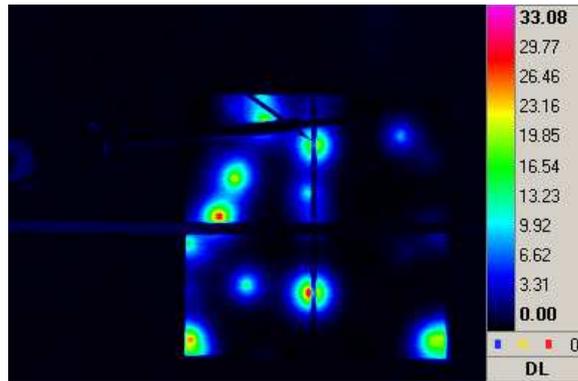


Figure IV.19 – Observation par caméra à thermographie infrarouge d'une cellule polarisée en inverse fabriquée avec le procédé 1 avec une couche de NiP déposée sans photoactivation recuit à 500°C

Comme en témoigne la Figure IV.19 dans le cas d'une cellule NiP/Ag après recuit de la couche NiP à 500°C, la présence d'échauffements au niveau des lignes de métallisation, et donc de court-circuits locaux, a été détectée et leur nombre augmente avec la température. Ce phénomène, également observé par M. Aleman [64], résulterait de la diffusion du Ni dans le Si, dégradant l'émetteur et induisant la formation de court-circuits.

Des mesures SIMS [127] [23] ont été réalisées sur des échantillons de Si poli avec émetteur POCl_3 de résistivité de couche $40 \Omega/\square$ sur lequel a été déposée une couche de NiP de 200nm environ dans un bain electroless sans photo-activation, comme dans le cas du procédé 1. Chaque échantillon a ensuite été recuit dans un four RTA sous azote à des températures comprises entre 100°C et 600°C. Avant mesure SIMS, la couche résiduelle de Ni a été gravée dans une solution d'acide nitrique à 40%. Comme attendu, dès 100°C, les profils de Ni représentés sur la Figure IV.20 montrent effectivement que le Ni diffuse à une profondeur supérieure à celle de l'émetteur, comprise entre 300µm et 400µm. Cette profondeur de pénétration du Ni augmente énormément avec la température. Ces observations sont cohérentes avec les mesures RBS, RDX et MEB faites du chapitre II indiquant la diffusion du Ni dans le Si à basse température et la formation de NiSi entre 500°C et 600°C.

Enfin, le fait que les court-circuits soient localisés pourrait s'expliquer par la non-uniformité de l'épaisseur de la couche de NiP déposée sans photoactivation. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, dans un bain electroless à pH élevé, le mécanisme d'initiation est la réaction de déplacement entre le Si et les ions Ni^{2+} présents en solution. Il a été observé que le dépôt débutait à partir de germes actifs de Ni qui croissaient pour finalement atteindre un recouvrement complet de la surface de Si à métalliser. L'épaisseur de la couche de NiP ainsi formée est donc plus épaisse au niveau des zones où le dépôt s'est initialisé. Or, il a été montré que la profondeur de pénétration du Ni dans le Si est d'autant plus importante que la couche métallique de Ni est épaisse [30]. Les courts-circuits seraient donc localisés au niveau des zones où la couche NiP a été initiée, et donc de plus grande épaisseur.

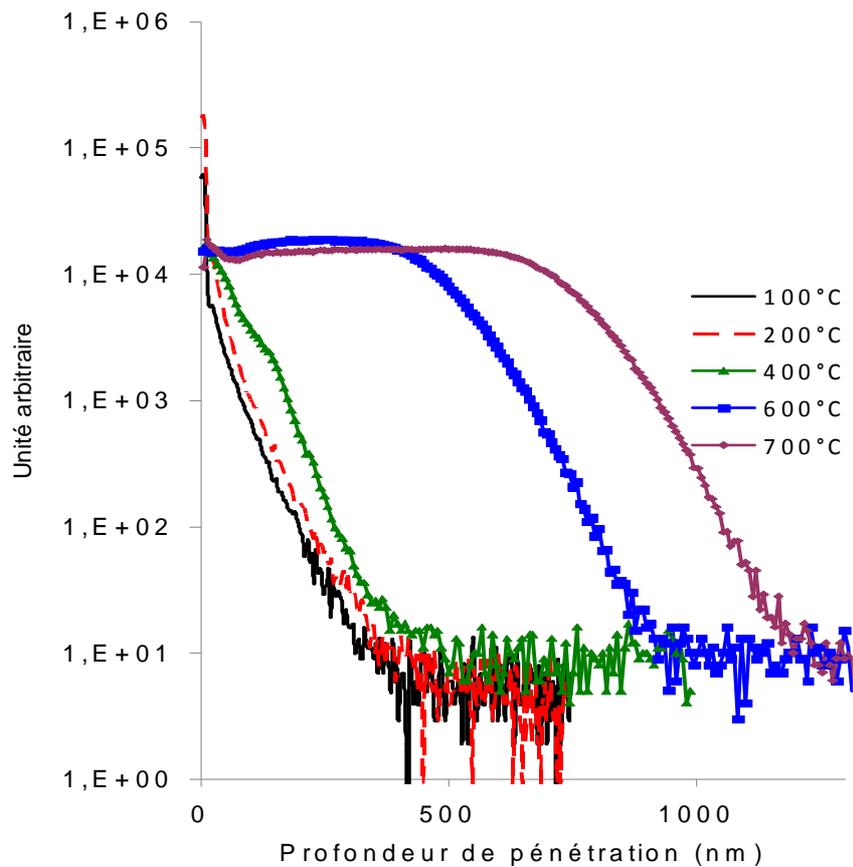


Figure IV.20 – Profils SIMS de diffusion du Ni dans Si en fonction de la température de recuit du contact NiP sur Si

Des mesures similaires de pFF en fonction de la température de recuit ont été réalisées sur des cellules élaborées cette fois-ci avec le procédé 2, utilisant la photo-activation pour le dépôt de la couche d'accroche NiP. Les résultats de la Figure IV.21 montrent que la dégradation du pFF n'apparaît qu'à partir de 500°C. Dans le chapitre II, il a été montré que la couche de NiP déposée avec photo-activation, de l'ordre de 50nm, est beaucoup plus fine et uniforme en épaisseur que dans le cas précédent (procédé 1). Ceci pourrait donc expliquer la plus faible profondeur de pénétration du Ni dans le Si avec la température et donc le meilleur contrôle de la formation de courts-circuits au niveau de l'émetteur.

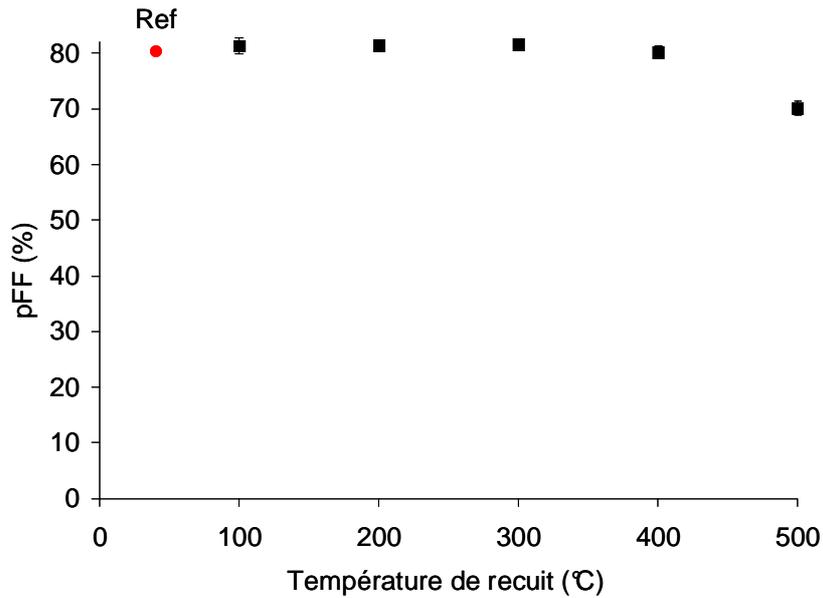


Figure IV.21 - Evolution du pFF en fonction de la température de recuit de la couche NiP déposée avec photoactivation (procédé 2)

Ce résultat est particulièrement intéressant puisque comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la résistivité de contact des dépôts NiP sur émetteur $n+ 40\Omega/\square$ diminue avec la température de recuit pour atteindre une valeur minimum entre 400°C et 600°C , notamment grâce à la formation du mono-siliciure NiSi. Pour la suite de l'étude visant à l'optimisation des contacts NiP/Ag pour la face avant des cellules, nous avons donc préféré le procédé 2.

3.3 Optimisation des paramètres de dépôt pour minimiser la résistance série

Les résultats des cellules réalisées avec le procédé 2 pour deux épaisseurs d'Ag électrolytique, $3\mu\text{m}$ et $8\mu\text{m}$, sont représentés sur la Figure IV.22. Pour chaque température, les valeurs indiquées sont des moyennes calculées à partir de mesures sur trois cellules.

Observons tout d'abord la forte dispersion des résultats de J_{cc} et η traduite par les écart-types élevés, particulièrement pour les cellules avec $3\mu\text{m}$ d'Ag. Une première raison à cela est, rappelons-le, la qualité de la couche anti-reflet $\text{SiN}_x:\text{H}$, dont la dégradation partielle consécutive à l'étape d'ouverture de celle-ci varie d'une cellule à l'autre. Ceci a donc pu affecter les valeurs, rendant l'interprétation de ces résultats périlleuse. Dans ces conditions, il s'avère difficile de comparer l'effet de l'épaisseur d'Ag sur les performances des cellules. Prenant en compte ces recommandations, quelques remarques intéressantes peuvent néanmoins être formulées par l'observation des valeurs de R_s et FF. Pour les cellules épaissies avec $8\mu\text{m}$ d'Ag, il semblerait qu'une tendance à la baisse de R_s avec la température soit observable, induisant une légère amélioration du FF. Ce résultat semblerait cohérent avec la diminution des valeurs de résistivités de contacts avec la température de recuit données au chapitre II.

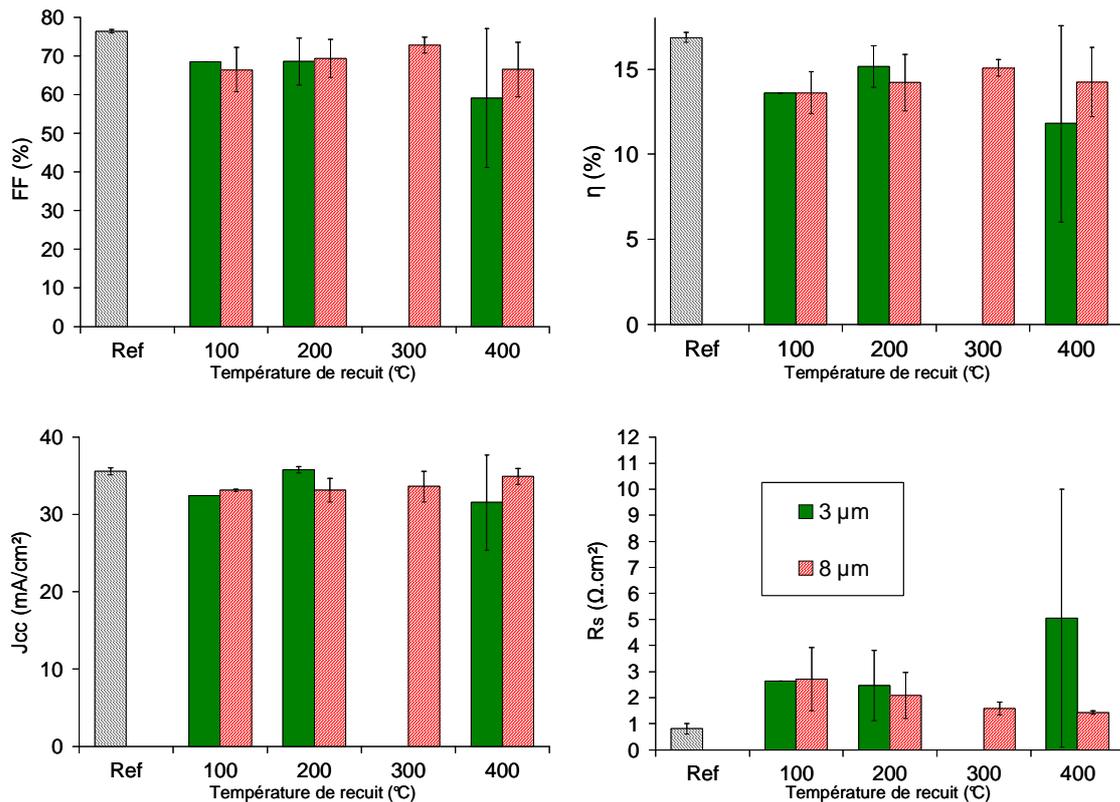


Figure IV.22 - Paramètres I-V des cellules réalisées avec une couche d'accroche NiP déposée avec photoactivation en fonction de la température de recuit

Le Tableau IV-17 indique les performances de la meilleure cellule obtenue avec le procédé 2.

Tableau IV-17 – Performances de la meilleure cellule NiP/Ag obtenue avec le procédé 2 (Hauteur d'Ag ~ 8μm)

	Voc (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	pFF (%)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω.cm ²)
Meilleure cellule NiP/Ag	617,3	35,4	80,6	76	16,6	0,81

Bien que prometteuses, les valeurs mesurées de R_s pour les cellules NiP/Ag sont anormalement supérieures à celles des cellules de référence sérigraphiées. Ce résultat n'est pas conforme à nos attentes puisque les valeurs de résistivité de contact des couches NiP sont inférieures à celles des contacts sérigraphiés en Ag. Les contacts NiP/Ag ont une section supérieure aux contacts sérigraphiés, d'après les dimensions des lignes indiquées au paragraphe 3.1 de ce chapitre.

Pour expliquer cela, la première hypothèse formulée est l'oxydation de la couche de NiP lors du recuit avant dépôt d'argent. Pour vérifier la validité de cette hypothèse, des cellules ont été élaborées avec le procédé 2 mais en réalisant le dépôt d'Ag avant le recuit du contact dans le four RTA. Ces expériences n'ont montré aucune diminution de R_s comparées aux résultats de la Figure IV.22.

Pour comprendre l'origine de ce problème de résistance série, des cartographies qualitatives ont été réalisées grâce à des mesures Corescan [128]. Le principe de la technique Corescan, schématisée sur la Figure IV.23, est la mesure de la chute de tension entre la pointe scannant la surface et la face arrière de la cellule. Un courant est généré par éclairage localement au niveau de la pointe de mesure alors que la cellule est placée en court-circuit. Les cartographies obtenues représentent la différence de potentiel mesurée en chaque point de la cellule.

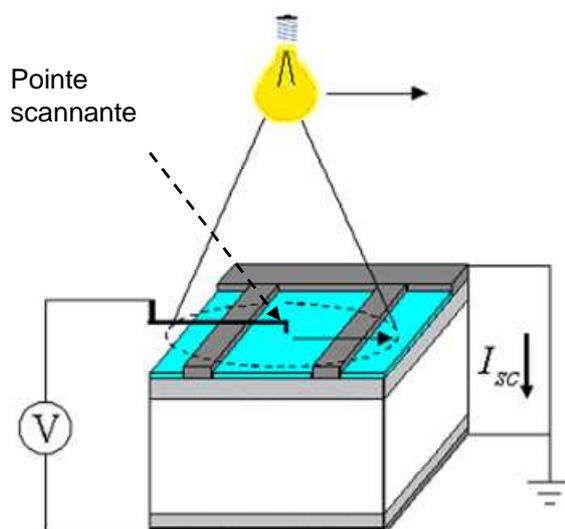
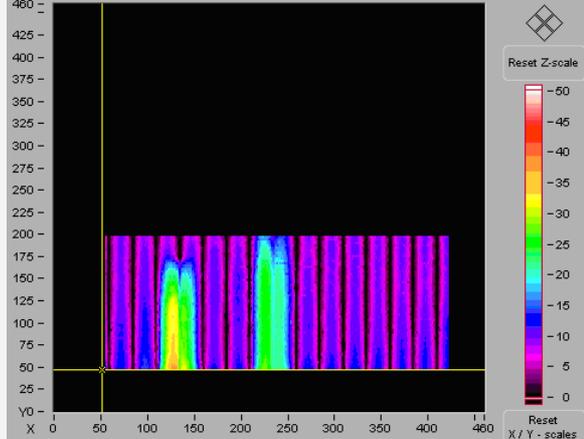
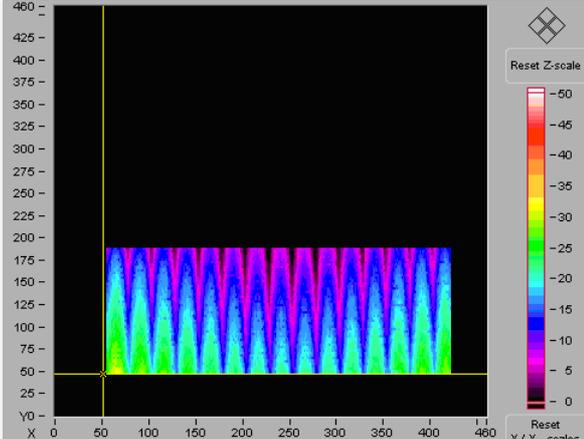
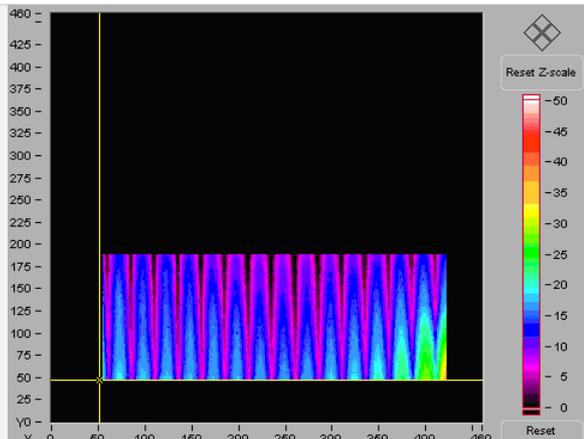


Figure IV.23 – Schéma du principe de la mesure Corescan [128]

Le Tableau IV-18 montre les cartographies obtenues pour différentes conditions d'élaboration des cellules. Les couleurs les plus sombres correspondent aux chutes de potentiel les plus faibles mesurées entre la pointe scannante et la face arrière.

Un net souci a été révélé sur les bords des cellules NiP/Ag : les chutes de tension mesurées par Corescan sont plus élevées qu'au centre des cellules. Ceci peut s'expliquer soit par un problème de contact sur les bords soit par une conduction insuffisante le long de la ligne. Quoi qu'il en soit, ces mesures sont cohérentes avec les valeurs de R_s plus faibles pour les cellules sérigraphiées que dans le cas des cellules NiP/Ag. De plus, la surface de la zone mal contactée semble varier aléatoirement d'une cellule à l'autre. Cette observation est cohérente avec la dispersion des résultats de R_s de la Figure IV.22. Ajoutons enfin que la cartographie de la cellule non recuite nous permet d'exclure un problème de résistance de contact lié à l'inhomogénéité de température dans le four de recuit RTA.

Tableau IV-18 – Cartographies Corescan de cellules de type p avec contacts NiP/Ag pour différentes conditions et d'une cellule de référence

Type de métallisation	Cartographies Corescan
<p>Référence :</p> <p>Cellule de référence avec grille face avant sérigraphiée Ag</p>	
<p>Cellule NiP/Ag non recuite (hauteur d'Ag ~ 3 µm)</p>	
<p>Cellule NiP/Ag recuite à 200 °C (hauteur d'Ag ~ 3 µm)</p>	

A ce stade, les hypothèses les plus probables pour expliquer le problème de résistance série des cellules NiP/Ag sont les suivantes :

- l'application de l'éclairage lors de l'étape de photoactivation du dépôt de NiP se faisant au travers des parois d'un bécher cylindri-

que induit un dépôt très inhomogène voire inexistant sur les bords de la cellule

- la résistance de ligne n'est pas homogène le long d'une ligne et augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne du busbar

Plusieurs observations montrent que l'invalidité de la première hypothèse. En effet, nous avons tout d'abord remarqué que les cartographies corescan obtenues sur les cellules réalisées avec le procédé 1, c'est à dire sans application d'éclairage pendant le dépôt de NiP, présentaient le même aspect que celles du Tableau IV-18. Notons de plus que les valeurs de R_s étaient également supérieures à celles mesurées pour les cellules de référence et très dispersées. Enfin, quatre cellules ont été élaborées selon le procédé 2, en appliquant cette fois l'éclairage nécessaire à l'activation du dépôt électroless de NiP directement au dessus du bécher. Le dépôt d'argent a été réalisé avec une densité de courant de $0,14\text{A}/\text{dm}^2$ pour obtenir une hauteur de $11\mu\text{m}$ environ. Les performances moyennes du Tableau IV-19 montrent que les valeurs de R_s sont équivalentes à celles obtenues précédemment. L'hypothèse de l'application de l'éclairage peut donc définitivement être écartée.

Tableau IV-19 – Paramètres I-V moyens de cellules avec photoactivation du dépôt NiP au dessus du bécher

	Voc (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rs (Ω.cm ²)
Cellule NiP/Ag	613,9 ± 2	34,2 ± 0,7	71,8 ± 2,3	15,1 ± 0,7	1,3 ± 0,3

L'explication la plus probable au problème de résistance série serait donc liée à une mauvaise conductivité le long des doigts. Ceci pourrait être lié à l'étape de dépôt électrolytique. En effet, le courant de métallisation électrolytique étant injecté au niveau des deux extrémités du busbar central, il semblerait qu'une chute de potentiel non négligeable le long des doigts induise la diminution de l'épaisseur d'Ag déposé au fur et à mesure que l'on s'éloigne du busbar. Ce postulat pourrait être vérifié par la mesure de l'épaisseur par profilométrie le long d'une ligne mais la surface de silicium texturée rend difficile cette observation. Des investigations au MEB seraient un moyen efficace de valider cette hypothèse. Remarquons que cet inconvénient est négligeable dans le cas d'un épaissement électrolytique sur contacts sérigraphiés puisque leur résistance de ligne initiale est beaucoup plus faible que celle des couches d'accroche NiP de 50nm.

Une perspective envisageable pour palier ce problème est de remplacer le dépôt électrolytique par un dépôt LIP, qui ne possède pas l'inconvénient d'inhomogénéité d'épaisseur.

Les cartographies Corescan du Tableau IV-18 ont tout de même révélé un résultat très prometteur : la qualité du contact au centre des cellules NiP/Ag semble très satisfaisant et même meilleur que celui des cellules sérigraphiées. Nous avons donc sélectionné les cellules réalisées avec le procédé 2 et redécoupé le centre de ces dernières. La nouvelle surface des cellules ainsi redimensionnées est de $3\text{cm} \times 3\text{cm}$. Les cellules de référence ont aussi subi la découpe. Les résultats des caractérisations I-V sont présentés sur la Figure IV.24.

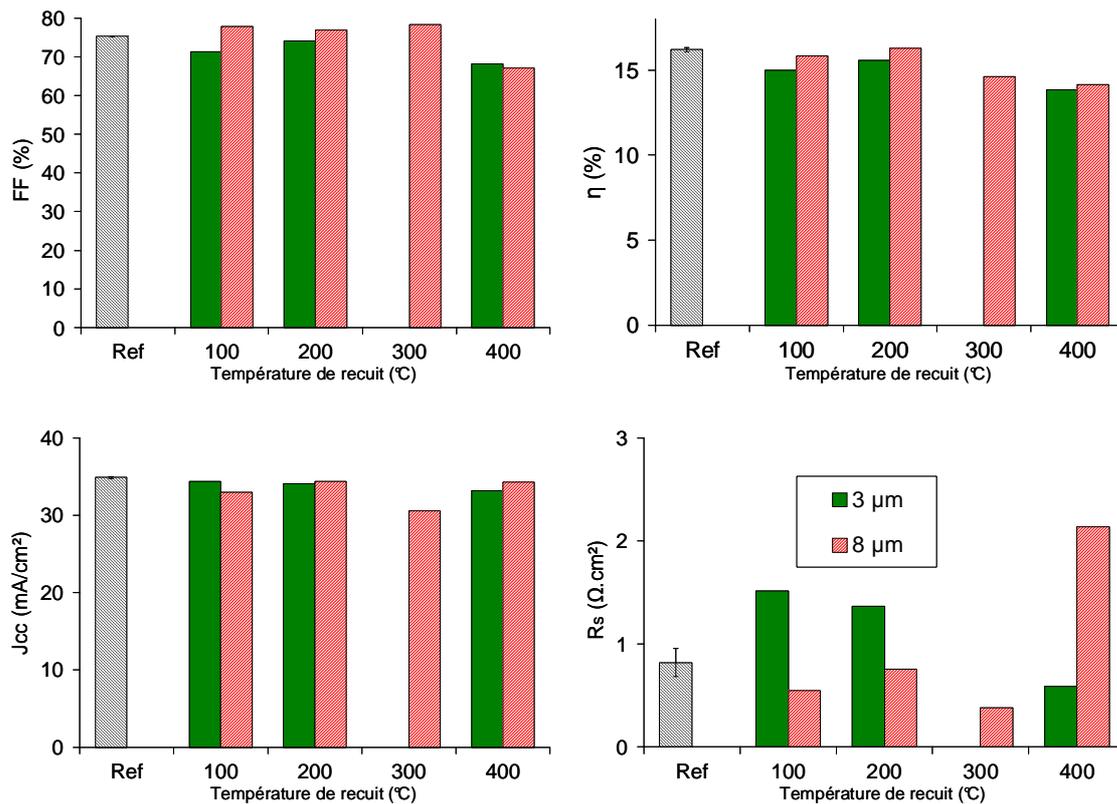


Figure IV.24 – Paramètres I-V de cellules redécoupées 3cm x 3cm pour 3 et 8μm d'Ag

Les valeurs de FF sont améliorées après découpe. Les résultats de R_s montrent le bénéfice de déposer 8μm au lieu de 3 μm. Les valeurs de FF obtenues pour 8μm d'Ag sont supérieures à celles mesurées sur les références sérigraphiées. Malheureusement, les valeurs de J_{cc} et de V_{oc} sont légèrement plus faibles que pour les références à cause de la couche de nitrure abîmée, ce qui empêche de visualiser le gain apporté par la métallisation.

Les meilleures performances des cellules NiP/Ag sont indiquées dans le Tableau IV-20.

Tableau IV-20 – Résultats des meilleures cellules de surface 3cm x 3cm

	Voc (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rs (Ω.cm ²)
REF 3 x 3	618,7	34,9	75,3	16,3	0,92
Meilleure cellule NiP/Ag 3cm x 3cm recuite à 200 °C	610,9	30,6	78,3	15,7	0,4
Meilleure cellule NiP/Ag 3cm x 3cm recuite à 300 °C	615,7	34,3	76,9	16,3	0,76

3.4 Conclusions et perspectives

Des contacts NiP/Ag électrochimiques sans sérigraphie ont été réalisés en face avant de cellules photovoltaïques à l'INES et à l'INL : dépôt d'une fine couche d'accroche de NiP electroless suivi d'un épaissement avec de l'Ag par voie électrolytique. Grâce à l'utilisation de la photo-activation comme méthode d'initiation du dépôt NiP electroless, la diminution du pseudo facteur de forme pFF causée par la diffusion du Ni dans le Si lors du recuit a pu être évitée. Ceci nous a permis d'atteindre un FF de 78,3%.

Les résultats obtenus sont encourageants et ouvrent des perspectives intéressantes :

- remplacement du dépôt électrolytique par un dépôt LIP, pour palier au problème d'inhomogénéité d'épaisseur et de résistance de ligne
- optimisation de la géométrie de grille : réduction de la largeur des contacts afin de baisser la distance entre les lignes et donc le taux d'ombre. L'ouverture de la couche anti-reflet apparaît donc comme une étape clé. Une solution très complémentaire aux méthodes de dépôt électrochimique est l'ablation laser, qui est actuellement en cours d'étude dans le cadre de la thèse (bourse ADEME) de Gilles Poulain. Le but est de réaliser des ouvertures très fines (inférieures ou égales à 50 μ m)

V Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était la mise en place et le développement de techniques de métallisation électrochimique pour la fabrication des contacts de cellules photovoltaïques. En effet, la technique de sérigraphie utilisée majoritairement dans l'industrie, malgré ses avantages en termes de rapidité et de coût, présente un certain nombre d'inconvénients qu'il convient d'éviter pour des applications de cellules photovoltaïques à haut rendement : conductivité faible des lignes, nécessité d'un dopage d'émetteur élevé pour assurer une faible résistance de contact, taux d'ombre important en raison de la largeur des contacts, alignement indispensable dans le cas des émetteurs sélectifs... Nous avons abordé deux approches dans ce travail de thèse. La première est l'amélioration des contacts sérigraphiés par épaissement avec des métaux conducteurs, tels que l'Ag ou le Cu. La seconde est le remplacement complet du contact sérigraphié par une structure intégralement réalisée par électrochimie composée de l'empilement d'une couche d'accroche et d'une couche conductrice.

Le potentiel offert par les contacts électrochimiques, utilisant l'Ag ou le Cu comme métal conducteur, par rapport aux contacts sérigraphiés standards a été montré dans le chapitre I grâce au calcul des pertes résistives et optiques engendrées par la grille en face avant. Le compromis à trouver consiste à minimiser à la fois les pertes résistives et les pertes optiques dues à la réflexion de l'éclairement incident par le métal de la grille. Plusieurs points ont été mis en évidence :

- **la hauteur de métal déposé (h)** : elle doit être suffisante pour minimiser les pertes résistives sans induire de hausse trop importante du taux d'ombre consécutif à l'augmentation de la largeur des lignes après dépôt.
- **la largeur initiale de contact (w_c)** : les calculs de pertes mettent clairement en évidence l'intérêt que présente une grille métallique avec des lignes les plus fines possible. Les pertes optiques et résistives dues à la métallisation peuvent être réduites jusqu'à près de 2,5 % en absolu par rapport aux cellules standards avec contacts sérigraphiés (calcul avec $R_{sh}=40\Omega/\square$)
- **la résistance de couche (R_{sh})** : globalement, l'augmentation de R_{sh} induit une augmentation des pertes totales. Cependant, un émetteur peu dopé (plus résistif) est intéressant puisqu'il induit une réduction des pertes par recombinaison. Dans cette perspective, l'avantage des contacts électrochimiques possédant une faible largeur ainsi qu'une faible résistivité de contact et de ligne par rapport aux contacts sérigraphiés sur émetteur peu dopé a été clairement démontré.
- **La résistivité de contact (ρ_c)** : son influence sur les pertes résistives est négligeable dans la mesure où elle reste inférieure ou égale à $10^{-3}\Omega.cm^2$.

Après avoir mis en évidence l'intérêt des dépôts électrochimiques, nous avons décrit dans le chapitre II les techniques de dépôt electroless mises en œuvre pour réaliser la couche d'accroche des contacts entièrement « électrochimiques ».

Deux techniques de dépôts chimiques electroless ont été étudiées : les dépôts autocatalytiques de nickel-phosphore (NiP) et une nouvelle technique par pulvérisation, appelée procédé de dépôt chimique dynamique et baptisé procédé « Jet Metal ».

Les investigations ont révélé tout d'abord que les dépôts électroless NiP réalisés à partir d'un bain basique constituaient une couche d'accroche satisfaisante pour la réalisation d'un contact électrochimique. En effet, des conditions de dépôt ont été déterminées pour obtenir une couche NiP présentant un bon recouvrement sur silicium texturé, une adhérence suffisante ainsi que des résistivités de contact inférieures à celles obtenues dans le cas de la sérigraphie sur Si avec émetteur n+ ($40\Omega/\square$ et $80\Omega/\square$) ou p+ ($55\Omega/\square$). Un autre atout de ce type de dépôt est la sélectivité : la couche anti-reflet $\text{SiN}_x\text{:H}$ PECVD peut servir de masque à la métallisation. Différents mécanismes d'initiation des dépôts ont été étudiés et l'utilisation de la photo-activation s'est révélée la plus prometteuse puisque très rapide (quelques secondes) et permettant un meilleur contrôle de l'épaisseur de NiP déposé. Le comportement des contacts NiP/Si avec la température de recuit a également été étudiée grâce à des mesures RBS, GIXRD et MEB. Les résultats nous ont permis d'établir une corrélation entre la diminution de la résistivité de contact observée entre 400°C et 600°C et la formation du monosiliciure NiSi.

La technique Jet Metal a permis l'obtention de dépôts homogènes et adhérents de nickel-bore (NiB) et d'Ag sur Si de type n et p, avec des résistivités de contact compatibles avec les exigences du photovoltaïque. Une application potentielle est la métallisation pleine plaque de la face arrière des cellules. Ceci a permis d'obtenir de meilleurs résultats de FF que dans le cas d'un contact Al sérigraphié. Des expériences doivent être poursuivies pour continuer l'optimisation.

Dans le but de réaliser des dépôts de métaux conducteurs d'Ag et de Cu, deux autres techniques ont été étudiées et mises au point au laboratoire INL : les dépôts électrolytiques et les dépôts LIP. Ces techniques et les résultats obtenus ont été présentés dans les chapitres III et IV. Ainsi, des investigations ont été menées afin d'améliorer la compréhension du mécanisme LIP dans différentes configurations (influence de l'éclairement, de la résistance des bains, de la tension entre l'anode et la face arrière, du type de cellule...) et un schéma électrique équivalent du montage a été proposé.

La faisabilité des épaissements de contacts sérigraphiés par voie électrolytique ou par LIP a été montrée et des résultats très encourageants ont été obtenus. En effet, l'épaissement électrolytique des contacts sérigraphiés de cellules standards de type p avec 2 à $3\mu\text{m}$ d'Ag ou de Cu suffit à diminuer significativement la résistance des lignes. La faisabilité de l'épaissement par voie électrolytique a donc été validée et une amélioration du rendement des cellules standards en silicium multicristallin a été observée : 0,2% en absolu avec un épaisseur de $1,5\mu\text{m}$ de Cu et 0,1% avec $2\mu\text{m}$ d'Ag. Des investigations supplémentaires sont encore à effectuer, notamment pour continuer l'optimisation des paramètres de dépôts, réduire l'augmentation du taux d'ombre et vérifier la reproductibilité des mesures. Notons tout de même que dans le cas de l'épaissement de lignes sérigraphiées fines ($< 60\mu\text{m}$), moins conductrices initialement, le dépôt électrolytique peut présenter un inconvénient d'inhomogénéité d'épaisseur. A cela s'ajoute la difficulté de prise de contact pour l'injection du courant électrolytique, en particulier pour des cellules de grande surface.

La technique LIP est plus prometteuse pour la réalisation des contacts en face avant puisqu'elle permet le dépôt de manière homogène sur toute la grille. Pour les cellules avec des lignes sérigraphiées de $120\mu\text{m}$, comme dans le cas des métallisations par voie électrolytique, on observe une diminution de la résistance de ligne entraînant une légère augmentation de FF (+0,3% en absolu) et de η (+0,2% en absolu). Un gain plus remarquable de FF, de η et de J_{cc} a été observé dans le cas de l'épaissement LIP des lignes à $40\mu\text{m}$. Grâce au dépôt de $3\mu\text{m}$ environ d'Ag, il a été possible d'atteindre des valeurs de rendement proches de celles des cellules des lignes de $120\mu\text{m}$ avant dépôt. Des investigations sont à présent nécessaires, notamment pour

observer l'effet de la hauteur sur les performances des cellules et abaisser davantage la résistance de ligne. Une autre voie d'amélioration est l'optimisation de la géométrie de la grille avec la diminution de la distance entre les lignes.

Des résultats très prometteurs montrent aussi la faisabilité et les bénéfices en termes de conductivité de l'épaississement électrolytique de contacts sérigraphiés Ag/Al pour la métallisation des émetteurs bore des cellules de type n.

Des contacts NiP/Ag électrochimiques sans sérigraphie ont été réalisés en face avant de cellules photovoltaïques à l'INES et à l'INL : dépôt d'une fine couche d'accroche de NiP electroless suivi d'un épaississement avec de l'Ag par voie électrolytique. Des conditions expérimentales ont été trouvées pour éviter la diminution du pseudo facteur de forme pFF causée par la dégradation de l'émetteur suite à la diffusion du Ni dans le Si lors du recuit. Ceci nous a permis d'atteindre un FF de 78,3%. Les résultats obtenus sont prometteurs et un certain nombre d'améliorations est à présent envisageable :

- remplacement du dépôt électrolytique par un dépôt LIP, qui ne possède pas l'inconvénient d'inhomogénéité d'épaisseur
- optimisation de la géométrie de grille, avec la réduction de la largeur des contacts qui permettra de baisser la distance entre les lignes et donc le taux d'ombre. L'ouverture de la couche anti-reflet apparaît ainsi comme une étape cruciale. Une solution élégante et très complémentaire aux méthodes de dépôt électrochimique est l'ablation laser, qui est actuellement en cours d'étude dans le cadre de la thèse (bourse ADEME) de Gilles Poulain.

Pour conclure, nous avons démontré théoriquement et expérimentalement les bénéfices que peuvent apporter les techniques de dépôt électrochimique. Leur installation, leur compréhension et leur optimisation au sein du laboratoire ouvrent à présent de nombreuses perspectives d'applications à différents types de cellules à haut rendement : cellules à émetteur sélectif structurée par laser, cellules de type n avec émetteur bore, cellules à contacts arrières interdites...

VI Bibliographie

- [1] "Climate change 2007: The physical science basis - summary for policymakers," *Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, vol. Intergovernmental panel on climate change, 2007.
- [2] E. A. Alsema and al., "Environmental impacts of pv electricity generation - a critical comparison of energy supply options," *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, vol. Germany, pp. 3201–3207, 2006.
- [3] C. Ballif, "Energie photovoltaïque: richesse d'une science et potentiel d'applications [en ligne]," *IMT – Université de Neuchâtel*, 2006.
- [4] C. Honsberg and S. Bowden, *Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]*. 1998.
- [5] M. Green, *Silicon Solar Cells : Advanced Principles and Practice*. Centre for photovoltaic devices and systems, UNSW, Australia, 1995.
- [6] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 2003.
- [7] A. Ricaud, *Photopiles solaires*. Presse polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [8] R. Swanson, "Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE*, pp. 889–894, IEEE, 2005.
- [9] J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J. Nlis, R. Mertens, and R. Van Overstraeten, "Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells," *Proceedings of the IEEE*, vol. 85, no. 5, pp. 711–730, 2002.
- [10] A. Mette, *New concepts for front side metallization of industrial silicon solar cells*. PhD thesis, Fraunhofer Institute for Solar Energy System, 2007.
- [11] P. Papet, *Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts arrière sur substrats minces en silicium cristallin*. PhD thesis, INSA Lyon, 2007.
- [12] M. Kerr, *Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells*. PhD thesis, Australian National University (ANU), 2002.
- [13] W. Shockley and W. Read, "Statistics of the recombinations of holes and electrons," *Physical Review*, vol. 87, no. 5, pp. 835–842, 1952.
- [14] J. Lelièvre, *Elaboration de SiNx :H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. PhD thesis, INSA Lyon, 2007.
- [15] J. Dupuis, *Elaboration et caractérisation de couches de SiOxNy :H et SiNx :H réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium*. PhD thesis, INSA Lyon, 2009.
- [16] M. Hilali, A. Rohatgi, and B. To, "A review and understanding of screen-printed contacts and selective-emitter formation," in *14th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules*, vol. 1617, pp. 80401–3393, 2004.
- [17] A. Kaminski, *Etude des étapes technologiques critiques dans la production des cellules solaires en silicium multicristallin*. PhD thesis, INSA Lyon, 1997.
- [18] S. Sze, *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Blackwell, 2007.
- [19] D. K. Schröder, *Semiconductor Material And Device Characterization*. 2006.
- [20] J. Bardeen, "Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact," *Physical Review*, vol. 71, no. 10, pp. 717–727, 1947.

- [21] D. Schröder and D. Meier, "Solar cells contact resistance : a review," *IEEE Transactions on electron devices*, vol. ED. 31, n°5, 1984, Mai.
- [22] D. Meier and D. Schröder, "Contact resistance : its measurement and relative importance to power loss in a solar cell," *IEEE transactions on electron devices*, vol. ED1, n°5, 1984, Mai.
- [23] G. C. Schwartz and K. V. Srikrishnan, *Handbook of Semiconductor Interconnection Technology, Second Edition*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Inc., 2006.
- [24] G. Reeves and H. Harrison, "Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 3, no. 5, pp. 111–113, 2005.
- [25] A. Goetzberger, *Crystalline Silicon Solar Cells*. 1998.
- [26] T. Markvart and L. Castaner, "Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications," 2003.
- [27] G. Schubert, F. Huster, and P. Fath, "Physical understanding of printed thick-film front contacts of crystalline Si solar cells—Review of existing models and recent developments," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 18-19, pp. 3399–3406, 2006.
- [28] C. Ballif, D. Huljic, G. Willeke, and A. Hessler-Wyser, "Silver thick-film contacts on highly doped n-type silicon emitters: structural and electronic properties of the interface," *Applied physics letters*, vol. 82, no. 12, pp. 1878–1880, 2009.
- [29] G. Grupp, D. Biro, G. Emanuel, R. Preu, F. Schitthelm, and G. Willeke, "Analysis of silver thick-film contact formation on industrial silicon solar cells," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE*, pp. 1289–1292, IEEE, 2005.
- [30] J. Gambino and E. Colgan, "Silicides and ohmic contacts," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 52, no. 2, pp. 99–146, 1998.
- [31] J. Zhao, A. Wang, and M. Green, "24.5% efficiency pert silicon solar cells on seh mcz substrates and cell performance on other seh cz and fz substrates," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 66, no. 1-4, pp. 27 – 36, 2001.
- [32] O. Schultz, S. W. Glunz, and G. P. Willeke, "Short communication: Accelerated publication: Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, no. 7, pp. 553–558, 2004.
- [33] J. Hoornstra, H. de Moor, A. Weeber, and P. Wyers, "Improved front side metalization on silicon solar cells with stencil printing," in *Presented at 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, vol. 1, p. 5, by: Publication date: ECN Solar Energy 5/1/2000, 2000.
- [34] P. Hahne, E. Hirth, I. E. Reis, K. Schwichtenberg, W. Richtering, F. M. Horn, and U. Eggenweiler, "Progress in thick-film pad printing technique for solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 65, no. 1-4, pp. 399 – 407, 2001.
- [35] D. Huljic, S. Thormann, R. Preu, R. Ludemann, and G. Willeke, "Pad printed front contacts for c-Si solar cells—a technological and economical evaluation," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*, pp. 126–129, IEEE, 2003.
- [36] T. Rivkin, C. Curtis, A. Miedaner, J. Perkins, J. Alleman, and D. Ginley, "Direct write processing for photovoltaic cells," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*, pp. 1326–1329, IEEE, 2003.
- [37] R. Utama, A. Lennon, M. Lenio, N. Borojevic, A. Karpour, A. Ho-Baillie, N. Kuepper, and S. Wenham, "Inkjet printing for high efficiency selective emitter silicon solar cells," in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain*, pp. 1687–1690, 2008.
- [38] A. Mette, P. Richter, M. H\orteis, and S. Glunz, "Metal aerosol jet printing for solar cell metallization," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 15, no. 7, pp. 621–627, 2007.

- [39] J. Bartsch, "Copper as conducting layer in the front side metallization of crystalline silicon solar cells – processes, challenges and characterization," in *Proceedings of the 2nd Workshop on Metallization for Crystalline Silicon Solar Cells : Status, trends and new directions, Konstanz, Germany*, 2010.
- [40] J. L. Hernandez et al., "Front side metallization of silicon solar cells by copper-plating," in *Proceedings of the 2nd Workshop on Metallization for Crystalline Silicon Solar Cells : Status, trends and new directions, Konstanz, Germany*, 2010.
- [41] S. Glunz et al., "New concepts for the front side metallization of silicon solar cells," in *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, vol. 4, p. 8, 2006.
- [42] M. Alemán et al., "Laser micro-sintering as a new metallization technique for silicon solar cells," in *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden, Germany*, 2006.
- [43] D. Rudolph et al., "Laser-induced nickel deposition from an aqueous electrolyte for the front-side metallization of silicon solar cells," in *Proceeding of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain*, 2008.
- [44] A. Mette, C. Schetter, D. Wissen, S. Lust, S. Glunz, and G. Willeke, "Increasing the efficiency of screen-printed silicon solar cells by light-induced silver plating," in *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference*, vol. 1, pp. 1056–1059, IEEE, 2007.
- [45] N. Bay et al., "Adhesive one step ni/ag and ni/cu/ag inline direct plating on laser processed selective emitter structures," *Proceeding of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 2183–2185, 2010.
- [46] A. Fioramonti, "Cell efficiency increase of 0.4% through light-induced plating," *Technical Papers - Cell Processing, Edition 2, PV-Tech.org, Technic, Inc., New York, USA*, 2007.
- [47] A. Brenner and G. Riddell, "Temperature coefficients for proving rings," *J. Res. Natl. Bur. Stan*, vol. 37, p. 31, 1946.
- [48] M. V. Sullivan and J. H. Eigler, "Electroless nickel plating for making ohmic contacts to silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 104, no. 4, pp. 226–230, 1957.
- [49] J. Anderson and R. Petersen, "Nickel contacts for low cost solar cells," in *14th Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, California*, vol. 1, pp. 948–951, 1980.
- [50] F. Artuso et al., "Study of ohmic contacts to crystalline silicon solar cells made by electroless plating and screen printing deposition," in *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Spain*, 1997.
- [51] W. Jing-xiao, "An investigation of copper contact for use in silicon solar cells," *Photovoltaic specialists conference 17*, pp. 580–583, 1984.
- [52] P. Vitanov, N. Tyutyundzhiev, P. Stefchev, and B. Karamfilov, "Low cost multi-layer metallization system for silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 44, no. 4, pp. 471–484, 1996.
- [53] D. Kim et al., "Low-cost contact formation of high-efficiency crystalline silicon solar cells by plating," *Journal of The Korean Physical Society*, vol. 46, pp. 1208–1212, 2005.
- [54] K. Münzer et al., "High efficiency plated contact silicon solar cells and modules," in *Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, The Netherlands*, 1994.
- [55] M. Green and S. Wenham in *Australian Patent No 5703309*, 1984.
- [56] "Annual report 2009," tech. rep., ARC Photovoltaics Center of Excellence, UNSW, 2009.
- [57] J. A. D. Jensen, P. Moller, T. Bruton, N. Mason, R. Russell, J. Hadley, P. Verhoeven, and A. Matthewson, "Electrochemical deposition of buried contacts in high-efficiency crystalline silicon photovoltaic cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 1, pp. G49–G57, 2003.

- [58] C. Dube et al., "Improved contact metallization for high efficiency efg polycrystalline silicon solar cells," *Photovoltaic Specialists Conference of the 31st IEEE*, vol. 1, pp. p 624–628, 1990.
- [59] A. Grohe et al., "Selective laser ablation of anti-reflection coatings for novel metallization techniques," *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. 2, pp. p 1399–1402, 2006.
- [60] K. Neckermann, S. Correia, G. Andra, et al., "Local structuring of dielectric layers on silicon for improved solar cell metallization," *Proc. 22nd EPVSEC, Milan, 2007*.
- [61] A. Knorz and al., "Progress in selective laser ablation of dielectric layers," *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2007*.
- [62] G. Poulain, C. Boulord, D. Blanc, A. Kaminski, M. Gauthier, C. Dubois, Y. Pellegrin, and M. Lemiti, "Direct laser printing for high efficiency silicon solar cells fabrication," *Applied Surface Science*, 2010.
- [63] M. Aleman et al., "Characterization of electroless nickel plating on silicon solar cells for the front side metallization," *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2007*.
- [64] M. Aleman et al., "Advances in electroless nickel plating for the metallization of silicon solar cells using different structuring techniques for the arc," in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 2009*.
- [65] M. Aleman et al., "Front(side metallization beyond silver paste : silicide formation/alternative technologies," in *1st Workshop on Metallization for Crystalline Silicon Solar Cells, Utrecht, The Netherlands, 2008*.
- [66] D. Kray, M. Alemán, A. Fell, S. Hopman, K. Mayer, M. Mesec, R. Muller, G. Willeke, S. Glunz, B. Bitnar, et al., "Laser-doped silicon solar cells by laser chemical processing (LCP) exceeding 20% efficiency," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC'08. 33rd IEEE*, pp. 1–3, IEEE, 2009.
- [67] J. Bartsch et al., "Advanced front side metallization for crystalline silicon solar cells based on a fully plated contact," in *Proceedings of the 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain, 2010*.
- [68] Z. Shi, S. Wenham, and J. Ji, "Mass production of the innovative PLUTO solar cell technology," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE*, pp. 001922–001926, IEEE, 2010.
- [69] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition second edition*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [70] E. Quéau, *Etude des mécanismes d'initiation des dépôts autocatalytiques sur matériaux non métalliques*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 1994.
- [71] J. Flis and D. J. Duquette, "Initiation of electroless nickel plating on copper, palladium-activated copper, gold, and platinum," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 131, no. 2, pp. 254–260, 1984.
- [72] L. Abrantes and al., "On the mechanism of electroless ni-p plating," *ECS : Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, pp. p 2356–2360, 1994, Septembre.
- [73] C. Rochaix, *Electrochimie : thermodynamique et cinétique*. 1996.
- [74] M.-H. Kiang, M. A. Lieberman, N. W. Cheung, and X. Y. Qian, "Pd/si plasma immersion ion implantation for selective electroless copper plating on sio[sub 2]," *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 22, pp. 2767–2769, 1992.
- [75] V. Dubin, S. Lopatin, and V. Sokolov, "Selective electroless ni deposition on a tiw underlayer for integrated circuit fabrication," *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 1, pp. 87 – 93, 1993.
- [76] Y. Lantsov, R. Palmans, and K. Maex, "New plating bath for electroless copper deposition on sputtered barrier layers," *Microelectronic Engineering*, vol. 50, no. 1-4, pp. 441 – 447, 2000.
- [77] H. S. Cole, Y. S. Liu, J. W. Rose, and R. Guida, "Laser-induced selective copper deposition on polyimide," *Applied Physics Letters*, vol. 53, no. 21, pp. 2111–2113, 1988.

- [78] D. Lamouche, *Contacts ohmiques sur l'arseniure de gallium : utilisation de la méthode de dépôt autocatalytique*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 1984.
- [79] V. M. Dubin, "Electroless ni-p deposition on silicon with pd activation," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, no. 5, pp. 1289–1294, 1992.
- [80] S. Karmalkar and V. P. Kumar, "Effects of nickel and palladium activations on the adhesion and i-v characteristics of as-plated electroless nickel deposits on polished crystalline silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 9, pp. C554–C558, 2004.
- [81] H. Gerischer, "Advances in electrochemistry and electrochemical engineering," *Interscience*, vol. 1, 1961.
- [82] A. Wurtz, "Formation of a cuprous hydride, by the action of hypophosphorus acid on a cupric salt solution," *Ann. Chim. Phys*, vol. 11, pp. 250–252, 1844.
- [83] P. Breteau, "Etude de diverses methodes d'hydrogenation dans leur application au phenanthrene," *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1911.
- [84] F. Roux *US Patent 1,207,218*, 1916.
- [85] K. Krishnan, S. John, K. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan, and P. Kavimani, "An overall aspect of electroless ni-p depositions - a review article," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 37, pp. 1917–1926, 2006. 10.1007/s11661-006-0134-7.
- [86] G. Mallory, J. Hajdu, *et al.*, *Electroless plating: fundamentals and application*. American Electroplaters and Surface Finishers Society Orlando, FL, 1990.
- [87] P. Hersch *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 33, p. 417, 1955.
- [88] R. Lukes *Plating*, vol. 51, p. 969, 1964.
- [89] P. Cavallotti and G. Salvago, "Studies on the chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite," *Electrochim metallorum*, vol. 3, no. 1, p. 239, 1968.
- [90] M. Pourbaix *et al.*, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25°C*. 1963.
- [91] G. Stremmsdoerfer, E. Queau, and J. Martin, "Mechanism of the direct electroless ni-p deposition on n-gaas by the galvanic initiation process," *Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 17, pp. 2525–2531, 1994.
- [92] H. Iwasa, M. Yokozawa, and I. Teramoto, "Electroless nickel plating on silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 115, no. 5, pp. 485–488, 1968.
- [93] A. Duhin, Y. Sverdlov, I. Torchinsky, Y. Feldman, and Y. Shacham-Diamand, "Nisi contact metallization using electroless ni deposition on pd-activated self-assembled monolayer (sam) on p-type si(1 0 0)," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, no. 11, pp. 2506 – 2510, 2007. Materials for Advanced Metallization 2007, 16th European Workshop on 2007.
- [94] N. Takano, H. N., Y. T., and Osaka T., "Mechanism of the chemical deposition of nickel on silicon wafers in aqueous solution," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, no. 4, pp. 1407–1411, 1999.
- [95] C. Liu, W. Liu, S. Hsieh, T. Tsai, and W. Chen, "Interfacial reactions of electroless nickel thin films on silicon," *Applied Surface Science*, vol. 243, no. 1-4, pp. 259 – 264, 2005.
- [96] H. Hsu, C. Tsai, C. Lee, and H. Wu, "Mechanism of immersion deposition of ni-p films on si(100) in an aqueous alkaline solution containing sodium hypophosphite," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 4786 – 4791, 2009. 4th International Conference on Technological Advances of Thin Films and Surface Coatings.
- [97] G. Hu, H. Wu, and F. Yang, "Direct electroless nickel plating on silicon surface," *Chinese Science Bulletin*, vol. 49, pp. 2363–2367, 2004. 10.1007/BF03183423.
- [98] W. Liu, S. Hsieh, T. Tsai, W. Chen, and S. Wu, "Temperature and ph dependence of the electroless ni-p deposition on silicon," *Thin Solid Films*, vol. 510, no. 1-2, pp. 102–106, 2006.
- [99] P. A. Dan, G. Popovici, D. Dascalu, G. Brezeanu, and A. Popa, "Structure of chemically deposited ni/si contacts," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, no. 12, pp. 2472–2478, 1983.

- [100] S. Braun et al., "Electroless nickel and copper metallization: Contact formation on crystalline silicon and background plating behavior on pecvd silicon sinx:h layers," *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1892–1895, 2010.
- [101] T. Morimoto, T. Ohguro, S. Momose, T. Iinuma, I. Kunishima, K. Suguro, I. Katakabe, H. Nakajima, M. Tsuchiaki, M. Ono, et al., "Self-aligned nickel-monosilicide technology for high-speed deep submicrometer logic cmos ulsi," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 42, no. 5, pp. 915–922, 1995.
- [102] S. Abhaya, G. Amarendra, S. Kalavathi, P. Gopalan, M. Kamruddin, A. Tyagi, V. Sastry, and C. Sundar, "Silicidation in ni/si thin film system investigated by x-ray diffraction and auger electron spectroscopy," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 8, pp. 3799–3802, 2007.
- [103] G. Ottaviani, "Review of binary alloy formation by thin film interactions," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 16, no. 5, pp. 1112–1119, 1979.
- [104] Y. S. Chang, I. J. Hsieh, and J. Y. Lee, "Growth, structure and electrical characteristics of epitaxial nickel silicide from chemically electroless ni deposition on si," *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 2637–2641, 1990. 10.1007/BF00638071.
- [105] H. Pfeiffer, F. Tancret, and T. Brousse, "Synthesis, characterization and electrochemical properties of copper phosphide (cu_3p) thick films prepared by solid-state reaction at low temperature: a probable anode for lithium ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 24, pp. 4763–4770, 2005.
- [106] W. Chu, J. Mayer, and M. Nicolet, *Backscattering spectroscopy*. 1978.
- [107] M. Mayer, "Simnra user's guide," *Report IPP*, vol. 9, p. 113, 1997.
- [108] B. K. Singh and R. N. Mitra, "Variation of contact resistance of electroless ni-p on silicon with the change of phosphorous concentration in the deposit," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, no. 12, pp. 2578–2580, 1980.
- [109] K. A., "Phosphorus redistribution during nickel silicide formation," 1988. Anglais.
- [110] J. Technologies, "[http://www.jetmetal-tech.com/.](http://www.jetmetal-tech.com/)" JetMetal, un procédé innovant.
- [111] K. Stephan, P. Pittet, L. Renaud, P. Kleimann, P. Morin, N. Ouaini, and R. Ferrigno, "Note: Fast prototyping using a dry film photoresist: microfabrication of soft-lithography masters for microfluidic structures," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, p. 69, Oct. 2007.
- [112] B. 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, INSA Lyon, 2010.
- [113] N. Kanani, *Electroplating: basic principles, processes and practice*. Elsevier Advanced Technology, 2004.
- [114] J. Bartsch et al., "Progress in understanding the current paths and deposition mechanisms of light-induced plating and implications for the process," *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2009, 21-25 September.
- [115] J. W. Dini, *Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates*. Materials science and process technology series, Noyes Publications, 1993.
- [116] W. Späth, 1979.
- [117] L. Durkee, 1979.
- [118] L. Grenon, 1981.
- [119] J. Bartsch, V. Radtke, C. Schetter, and S. Glunz, "Electrochemical methods to analyse the light-induced plating process," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 40, pp. 757–765, 2010. 10.1007/s10800-009-0054-5.
- [120] S. Tutashkonko, "Installation et optimisation de la technique lip pour cellules photovoltaïques," tech. rep., INSA Lyon, 2010.
- [121] M. Hörteis, J. Bartsch, S. Binder, A. Filipovic, J. Merkel, V. Radtke, and S. W. Glunz, "Electrical properties of fine line printed and light-induced plated contacts on silicon solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, no. 4, pp. 240–248, 2010.

- [122] A. Hutt et al., "Electroless nickel bumping of aluminium bondpads," *IEEE transactions on components and packaging technologies*, vol. 25, n°1, 2002, Mars.
- [123] B. Richards et al., "Comparison of TiO₂ and other dielectric coatings for buried-contact solar cells: a review," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, no. 4, pp. 253–281, 2004.
- [124] J. Lee et al., "Analysis of series resistance of crystalline silicon solar cell with two-layer front metallization based on light-induced plating," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 22–25, 2011.
- [125] D. Pysch et al., "Detailed analysis of fine line printed and plated solar cell contacts," *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2007*, 4 Septembre.
- [126] Sinton et al., "A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization," *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2000*, May.
- [127] A. Bentzen et al., *Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells*. PhD thesis, University of Oslo, 2006.
- [128] A. Van der Heide et al., "Locating losses due to contact resistance, shunts and recombination by potential mapping with the corescan," in *12th NREL workshop on crystalline silicon solar cell materials and processes, Breckenridge, Colorado, USA, 2002*.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLI- QUEES DE LYON

NOM : BOULORD Prénoms : Caroline	DATE de SOUTENANCE : 11/04/2011	
TITRE : Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement		
NATURE : Doctorat Ecole doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique		
Numéro d'ordre : 2011-ISAL-0032		
Spécialité : Dispositifs de l'Electronique Intégrée		
Code B.I.U. – Lyon : / et bis CLASSE :		
<p>RESUME : Cette thèse s'est focalisée sur le développement et l'optimisation de techniques de métallisation électrochimique permettant le dépôt de métaux conducteurs, l'argent et le cuivre, par voie électrolytique ou par la technique dite LIP (Light-Induced Plating). Deux approches ont été abordées pour l'élaboration des contacts en face avant : l'épaississement de contacts sérigraphiés d'une part, et la réalisation de contacts entièrement par voie électrochimique sans recours à la sérigraphie. Pour cette dernière solution, le dépôt d'une couche d'accroche avant l'étape d'épaississement est nécessaire afin d'assurer une résistivité de contact faible, une bonne adhérence et une bonne sélectivité au travers de la couche anti-reflet. Ces objectifs ont été atteints grâce à la mise en œuvre et l'optimisation de dépôts electroless de nickel-phosphore (NiP), y compris sur émetteur peu dopé. Les investigations menées ont également permis une meilleure compréhension des mécanismes de formation du contact NiP/Si. La faisabilité des techniques de dépôt électrochimique a été démontrée pour diverses applications: cellules avec contacts électrochimiques NiP/Ag en face avant, cellules de type n, épaississement de contacts fins sérigraphiés... Des résultats très prometteurs d'amélioration de facteur de forme FF et de rendement η ont été obtenus et permettent d'envisager une ouverture potentielle vers de nouvelles structures de cellules photovoltaïques à haut rendement : cellules à émetteur peu dopé, cellules à émetteur sélectif avec ouverture laser de la couche anti-reflet, cellules à contacts arrières....</p>		
MOTS CLES : Photovoltaïque, Métallisation, Dépôts électrolytiques, Dépôts electroless, Dépôts LIP		
Laboratoire(s) de recherches : Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) et Institut National de l'Energie Solaire (INES)		
Directeur de thèse : Anne KAMINSKI-CACHOPO, Yannick VESCHETTI		
Président du jury : Mustapha LEMITI		
Composition du jury		
ALCUBILLA Ramon	Professeur	Rapporteur
BASTIDE Stéphane	Docteur	Invité
LINCOT Daniel	Professeur	Rapporteur
DURAND Yvonnick	Ingénieur	Invité
GAUTHIER Michel	Ingénieur	Invité
KAMINSKI-CACHOPO Anne	Professeur	Directeur
LEMITI Mustapha	Professeur	Président du jury
STREMSDOERFER Guy	Professeur	Examineur
VESCHETTI Yannick	Docteur	Directeur

