



HAL
open science

Etude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques en silicium

Sébastien Thibert

► **To cite this version:**

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

HAL Id: tel-01127018

<https://theses.hal.science/tel-01127018>

Submitted on 6 Mar 2015

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Sébastien THIBERT

Thèse dirigée par **Didier CHAUSSY** et
codirigée par **Nadège REVERDY-BRUAS** et **Davide BENEVENTI**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers –
LGP2 UMR 5518**

dans l'**École Doctorale I-MEP2: Ingénierie – Matériaux Mécanique
Energétique Environnement Procédés Production**

Étude de la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques en silicium

Thèse soutenue publiquement le **23 avril 2014**,
devant le jury composé de :

Mr Moustapha LEMITI

Professeur à l'INL (Lyon), Président

Mr Jean-Jacques SIMON

Maitre de conférences (HDR) à l'IM2NP (Marseille), Rapporteur

Mr Didier GRAEBLING

Professeur à L'IPREM (Pau), Rapporteur

Mr Bernard BECHEVET

Conseiller scientifique, MPO-Energy (Averton), Membre

Mme Nadège REVERDY-BRUAS

Maitre de conférences au LGP2/Grenoble-INP, Membre

Mr Davide BENEVENTI

Chargé de recherche au LGP2/CNRS, Membre

Mr Didier CHAUSSY

Professeur au LGP2/Grenoble-INP, Membre



Table des matières

Liste des symboles et abréviations	v
Symboles	v
Abréviations	xii
Introduction générale	1
I Les cellules photovoltaïques en silicium : fondamentaux	5
I.1 Introduction : histoire, statut actuel et prévisions	5
I.1.1 Dates clés	5
I.1.2 Statut actuel et prévisions : vers la parité réseau	6
I.2 Principe de fonctionnement	8
I.2.1 La conversion photon-électron et les recombinaisons au sein d'un semi-conducteur	9
I.2.2 L'extraction des électrons et la génération du courant : le rôle de la jonction pn	14
I.2.3 Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque	16
I.2.4 Limitations sur le rendement	19
I.3 Procédé standard de fabrication des cellules	21
I.4 Physique du contact métal/semi-conducteur	30
I.4.1 Diagramme des bandes d'énergie	30
I.4.2 Transport du courant	37
I.4.3 Conséquences pour les contacts des cellules photovoltaïques	42
II État de l'art de la métallisation en face avant	45
II.1 Introduction : définition d'un bon contact	45
II.2 Le procédé standard de métallisation	46
II.2.1 Description technologique	47
II.2.2 Microstructure du contact : mécanismes de formation des contacts et transport du courant	52
II.2.3 Revue de l'influence des principaux paramètres	59
II.3 Solutions alternatives au procédé standard	71
II.3.1 Motivations	71
II.3.2 Revue des principales solutions	76
II.4 Conclusion	93
III Matériel et méthodes expérimentales	95
III.1 Description des matériaux utilisés	95
III.1.1 Les cellules bleues	95

III.1.2 Les pâtes et les encres	96
III.2 Caractérisations rhéologiques	97
III.2.1 Mode rotation	97
III.2.2 Mode oscillatoire	99
III.3 Description des procédés utilisés	101
III.3.1 La ligne de sérigraphie de MPO-Energy	101
III.3.2 La presse de flexographie IGT-F1	102
III.3.3 Le procédé LIP	103
III.4 Caractérisation des dépôts et des cellules	105
III.4.1 Caractérisation des dépôts	105
III.4.2 Caractérisations électriques	106
III.5 Méthodologie des plans d'expériences	107
III.5.1 Effets et interactions	107
III.5.2 Analyse de la variance	111
III.6 Simulations	112
III.6.1 Calcul des pertes résistives et optiques	112
III.6.2 Simulation de la masse d'argent déposée	116
III.6.3 Optimisation de la grille de métallisation	116
III.6.4 Co-optimisation de la grille de métallisation et de l'émetteur	117
III.6.5 Différence entre les deux types de contact	121
IV Étude de la sérigraphie à l'échelle industrielle	123
IV.1 Introduction	123
IV.2 Caractérisation des pâtes de sérigraphie	124
IV.2.1 Investigations MEB des pâtes	124
IV.2.2 Caractérisations rhéologiques	125
IV.3 Influence des principaux paramètres d'impression sur les propriétés géométriques des contacts	134
IV.3.1 Description du plan d'expériences	134
IV.3.2 Analyse de la variance	136
IV.3.3 Effet des principaux paramètres	137
IV.3.4 Effet des interactions	139
IV.3.5 Conclusions	143
IV.4 Détermination des données des simulations	144
IV.4.1 Principe	144
IV.4.2 Caractérisations au centre du domaine expérimental	144
IV.5 Influence des paramètres d'impression sur le rendement des cellules et la masse d'argent déposée	147

TABLE DES MATIÈRES

IV.5.1	Analyse de la variance	147
IV.5.2	Effet des principaux paramètres	148
IV.5.3	Effet des interactions	150
IV.5.4	Conclusions	150
IV.6	Test de confirmation et résultats optimisés	152
IV.6.1	Mesures électriques	152
IV.6.2	Investigations MEB des contacts	153
IV.7	Conclusion et perspectives	154
IV.7.1	Conclusion	154
IV.7.2	Perspectives	155
V	Développement d'un procédé de métallisation basé sur le concept double couche	159
V.1	Introduction	159
V.2	Formulation et caractérisation des encres de flexographie	160
V.2.1	Formulation des encres	160
V.2.2	Caractérisations rhéologiques	161
V.3	Influence des paramètres d'impression sur les propriétés de la couche d'accroche	167
V.3.1	Description générale des plans d'expériences	167
V.3.2	Identification des paramètres importants	169
V.3.3	Étude détaillée du procédé	172
V.3.4	Précision des paramètres optimaux et test de confirmation	179
V.4	Estimation du potentiel d'une métallisation par flexographie et LIP	181
V.4.1	Détermination des données des simulations	181
V.4.2	Simulations du rendement et de la masse d'argent déposée	183
V.5	Épaississement de la couche d'accroche par LIP	185
V.5.1	Choix des paramètres du procédé LIP	185
V.5.2	Caractérisation des cellules et investigations MEB des contacts	185
V.6	Conclusion et perspectives	189
V.6.1	Conclusion	189
V.6.2	Perspectives	190
	Conclusion générale	193
	Bibliographie	197
	Publications et communications	213
	Résumé/Abstract	215

Liste des symboles et abréviations

Symboles

Symbole	Description	Unité
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	s^{-1}
$\dot{\gamma}_c$	Taux de cisaillement correspondant au seuil d'écoulement	s^{-1}
γ	Déformation de cisaillement appliquée ou subie par un matériau	-
γ_0	Amplitude de la déformation de cisaillement en mode oscillatoire	-
γ_d	Paramètre permettant l'évaluation d'un contact métal/semi-conducteur	-
γ_{LVR}	Déformation atteinte à la fin du LVR	-
δ	Angle de phase	$^\circ$
Δ_0	Amplitude du dipôle de surface à l'interface métal/semi-conducteur	eV
$\Delta\eta_i$	Perte de rendement (absolu) correspondant à la puissance ΔP_i	%
$\Delta\phi_b$	Effet de la force image sur la barrière de potentiel à l'interface métal/semi-conducteur	eV
$\Delta l(t)$	Déplacement d'un élément de fluide au temps t	m
Δn	Densité de porteurs minoritaires photogénérés en excès	m^{-3}
Δn_s	Densité de porteurs minoritaires photogénérés en excès à la surface	m^{-3}
Δp_i	Densité de puissance correspondante à la puissance ΔP_i	$W \cdot m^{-2}$
ΔP_e	Puissance perdue dans les résistance série et shunt	W
$\Delta P_{e,i}$	Puissance dissipée par le composant résistif i	W
$\Delta P_{e,s}$	Puissance dissipée par la résistance série	W
$\Delta P_{e,sh}$	Puissance dissipée par la résistance shunt	W
ΔP_o	Puissance perdue par ombrage de la cellule	$W \cdot m^{-2}$
ΔR_S	Écart entre la résistance série mesurée et calculée	Ω
ϵ	Résidu dû à l'écart de modélisation d'un plan d'expériences	-
ϵ_i	Permittivité de la couche interfaciale d'un contact métal/semi-conducteur	$F \cdot m^{-1}$
ϵ_s	Permittivité d'un semi-conducteur	$F \cdot m^{-1}$
η	Rendement d'une cellule photovoltaïque	%
η'	Rendement d'une cellule photovoltaïque sans pertes résistives	%
η''	Rendement d'une cellule sans pertes résistives, ni pertes optiques	%
η_{bain}	Rendement d'un bain électrolytique	%
θ_p	Angle des pyramides à la surface du silicium	$^\circ$
λ	Longueur d'onde	m
λ_c	Longueur d'onde de coupure	m
μ	Viscosité	$Pa \cdot s$
$\mu_{\dot{\gamma}=5000s^{-1}}$	Viscosité mesurée à un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 5000 s^{-1}$	$Pa \cdot s$
μ_c	Viscosité correspondante au seuil d'écoulement	$Pa \cdot s$
$\mu(x, N_D)$	Mobilité des porteurs de charge	$m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$

Symbole	Description	Unité
ρ_{Ag}^o	Masse volumique de l'argent	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_{Ag}	Résistivité de l'argent pur	$\Omega \cdot \text{m}$
ρ_b	Résistivité de la base	$\Omega \cdot \text{m}$
ρ_{bc}	Résistivité de ligne d'une barre collectrice	$\Omega \cdot \text{m}$
ρ_{Cu}	Résistivité du cuivre pur	$\Omega \cdot \text{m}$
ρ_c	Résistivité de contact entre les contacts et l'émetteur	$\Omega \cdot \text{m}^2$
$\rho_{c, far}$	Résistivité de contact entre l'aluminium et la base	$\Omega \cdot \text{m}$
$\rho_{c, micro}$	Résistivité de contact entre une cristallite d'argent et l'émetteur	$\Omega \cdot \text{m}^2$
ρ_l	Résistivité de ligne des contacts	$\Omega \cdot \text{m}$
$\rho_{l, far}$	Résistivité de ligne de l'aluminium déposé en face arrière	$\Omega \cdot \text{m}$
σ	Écart type des mesures de hauteur et largeur des lignes	μm
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
τ_0	Amplitude de la contrainte de cisaillement en mode oscillatoire	Pa
τ_c	Seuil d'écoulement	Pa
τ_n	Durée de vie des porteurs de charge minoritaires	s
$\tau_{n, eff}$	Durée de vie effective des porteurs de charge	s
$\tau_{n, i}$	Durée de vie des porteurs associée à un mécanisme recombinant i	s
τ_{LVR}	Contrainte de cisaillement marquant la fin du LVR	Pa
ϕ_b	Barrière de potentiel à l'interface métal/semi-conducteur	eV
ϕ'_b	Barrière de potentiel effective à l'interface métal/semi-conducteur	eV
ϕ_M	Travail de sortie d'un métal	eV
ϕ_{SC}	Travail de sortie d'un semi-conducteur	eV
χ_{SC}	Affinité électronique d'un semi-conducteur	eV
ω	Fréquence angulaire des tests en mode oscillatoire	rad
a	Dimension d'une cellule photovoltaïque	m
A	Constante de Richardson	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$
A^*	Constante effective de Richardson	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$
A^{**}	Constante effective et modifiée de Richardson	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$
A_{bc}	Section d'une barre collectrice	m^2
A_f	Section d'un contact	m^2
AR	Ratio hauteur/largeur des contacts	-
b	Dimension d'une cellule photovoltaïque	m
$\bar{b}, \bar{b}_{FE}, \bar{b}_{FE}$	Paramètres permettant d'unifier les trois mécanismes (TE, TFE et FE) d'extraction des électrons à l'interface métal/semi-conducteur	-
$BSRV$	Vitesse de recombinaison de surface en face arrière	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$BSRV_{Al}$	Vitesse de recombinaison de surface sous l'aluminium	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
c	Vitesse de la lumière	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
c_v	Coefficient de variation	%
c_{MP}	Coût de la matière première par gramme	€/g
C_F	Coûts fixes d'un équipement	€

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Description	Unité
C_{MP}	Coût en matière première par composant	€
C_V	Coûts variables d'un équipement	€
C_Y	Coûts dus à une mauvaise utilisation d'un équipement	€
CoO	Coût de fabrication par composant	€/W
d_b	Épaisseur de la base	m
d_{car}	Épaisseur de la couche antireflet	m
$d_{int.}$	Épaisseur de la couche interfaciale à l'interface métal/semi-conducteur	m
d_f	Diamètre des fils d'un écran de sérigraphie	m
D	Coefficient de diffusion des porteurs de charge minoritaires	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_S	Densité d'états de surface à l'interface métal/semi-conducteur	$eV^{-1} \cdot m^{-2}$
e	Nombre d'Euler	-
e_f	Entrefer du rhéomètre	m
E	Champ électrique à l'interface métal/semi-conducteur ou dans une jonction pn	$V \cdot m^{-1}$
E_0	Énergie caractéristique d'un contact métal/semi-conducteur	eV
E_{00}	Énergie caractéristique d'un contact métal/semi-conducteur	eV
E_c	Énergie de la bande de conduction	eV
E_f	Énergie du niveau de Fermi	eV
$E_f(M)$	Énergie du niveau de Fermi d'un métal	eV
$E_f(SC)$	Énergie du niveau de Fermi d'un semi-conducteur dopé	eV
$E_{f,i}(SC)$	Énergie du niveau de Fermi d'un semi-conducteur intrinsèque	eV
E_g	Énergie du gap d'un semi-conducteur	eV
E_v	Énergie de la bande de valence	eV
EOM	Épaisseur de la couche d'émulsion d'un écran de sérigraphie	m
$E(i)$	Effet du facteur Fi	-
f_P, f_Q	Probabilités de passage de la barrière de potentiel tenant compte des phonons optiques et des phénomènes quantiques (régime TE)	-
F	Constante de Faraday	$C \cdot mol^{-1}$
F_e	Force d'encrage entre l'anilox et le cliché	N
F_f	Facteur de correction prenant en compte la forme des contacts	-
F_i	Force d'impression entre le cliché et la cellule	N
F_m	Facteur de correction prenant en compte la microstructure des contacts	-
F_p	Force appliquée au plan supérieur du rhéomètre	N
Fi	Facteur	-
FF	Facteur de forme d'une cellule photovoltaïque	%
FF'	Facteur de forme d'une cellule photovoltaïque sans pertes résistives	%
$FSRV$	Vitesse de recombinaison de surface en face avant	$m \cdot s^{-1}$
$FSRV_{met}$	Vitesse de recombinaison de surface sous les contacts	$m \cdot s^{-1}$
$FSRV_{pass}$	Vitesse de recombinaison de surface sous la couche antireflet	$m \cdot s^{-1}$
G	Module élastique d'un ressort hookéen	Pa

Symbole	Description	Unité
G'	Module élastique mesuré en mode oscillatoire	Pa
G'_0	Module élastique mesuré lors de la simulation des impressions	Pa
$G'_{@200s}$	Module élastique mesuré lors de simulation des impressions	Pa
G'_∞	Module élastique extrapolé lors de la simulation des impressions	Pa
G''	Module visqueux mesuré en mode oscillatoire	Pa
$G''_{2^{nd}étape}$	Module visqueux mesuré lors de la simulation des impressions	Pa
$ G^* $	Module complexe mesuré en mode oscillatoire	Pa
$ G^*_{LVR} $	Moyenne du module complexe mesuré sur le LVR	Pa
h	Constante de Planck	J · s
h_{bc}	Épaisseur des barres collectrices déposées par sérigraphie	m
h_f	Épaisseur des contacts déposés par sérigraphie	m
h_{far}	Épaisseur de l'aluminium en face arrière	m
h_p	Hauteur des pyramides en face avant	m
h_E	Épaisseur d'un écran de sérigraphie	m
h_{LIP}	Épaisseur des contacts et barres collectrices déposés par LIP	m
I	Courant	A
I'	Courant d'une cellule sans fuite dans la résistance shunt	A
I''	Courant d'une cellule sans fuite dans la résistance shunt, ni pertes optiques	A
I_0	Courant de saturation d'une cellule	A
I_{01}	Courant de saturation de la diode d_1	A
I_{02}	Courant de saturation de la diode d_2	A
$I_{0,met}$	Courant de saturation d'une cellule sous les contacts	A
$I_{0,pass}$	Courant de saturation d'une cellule sous la couche antireflet	A
I_{0b}	Courant de saturation de la base	A
I_{0e}	Courant de saturation total de l'émetteur	A
$I_{0e,met}$	Courant de saturation de l'émetteur sous les contacts	A
$I_{0e,pass}$	Courant de saturation de l'émetteur sous la couche antireflet	A
I_{mp}	Courant au point de fonctionnement maximal mp d'une cellule	A
I'_{mp}	Courant au point mp d'une cellule sans pertes résistives	A
I''_{mp}	Courant au point mp d'une cellule sans pertes résistives, ni pertes optiques	A
I_{obs}	Courant d'obscurité d'une diode	A
I_{ph}	Courant photogénéré dans une cellule	A
I_{sc}	Courant de court-circuit	A
I_{LIP}	Courant appliqué entre l'anode et la face arrière lors du procédé LIP	A
$I(i,j)$	Interaction entre les facteurs F_i et F_j	-
j_i	Densité de courant associée au courant I_i	A · m ⁻²
k	Paramètre de modélisation rhéologique	s ⁻¹
k_B	Constante de Boltzmann	J · K ⁻¹

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Description	Unité
l_0	Longueur initiale d'un élément de fluide	m
$l(t)$	Longueur d'un élément de fluide au temps t	m
l_{cpv}	Longueur d'une cellule photovoltaïque (perpendiculaire aux contacts)	m
l_f	Longueur des contacts	m
L	Durée de vie d'un équipement	s
L_{eff}	Longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires	m
L_t	Longueur de transfert d'un contact	m
LG	Gain de ligne	%
LG_{∞}	Gain de ligne pour un nombre infini d'alvéoles sur l'anilox	%
LG_0	Gain de ligne pour un nombre infiniment petit d'alvéoles sur l'anilox	%
m	Paramètre de modélisation rhéologique	-
m_0	Masse de l'électron	g
m^*	Masse effective de l'électron utilisée pour calculer A^*	g
m_t^*	Masse effective de l'électron utilisée pour calculer E_{00}	g
m_{Ag}	Masse d'argent déposée par cellule	g
m_{MP}	Masse de matière première pour produire un composant photovoltaïque	g
M	Facteur utilisé pour calculer A^*	-
M_{Ag}	Masse molaire de l'argent	$g \cdot mol^{-1}$
n	Concentration en porteurs de charge d'un semi-conducteur	$F \cdot m^{-1}$
n_0	Indice de réfraction de l'air	-
n_1	Facteur d'idéalité de la diode d_1	-
n_2	Facteur d'idéalité de la diode d_2	-
n_{car}	Indice de réfraction de la couche antireflet	-
n_i	Concentration en porteurs de charge d'un semi-conducteur intrinsèque	$F \cdot m^{-1}$
n_{Si}	Indice de réfraction du silicium	-
n_{SiN}	Indice de réfraction du nitrure de silicium	-
N_{bc}	Nombre de barres collectrices	m^{-3}
N_r	Nombre de rotations du cliché lors son encrage	-
N_A	Concentration en atomes accepteurs dans la base	m^{-3}
$N_{A/m}$	Nombre d'alvéoles par motif lors de l'encrage du cliché	-
$N'_{A/m}$	Nombre caractéristique d'alvéoles par motif lors de l'encrage du cliché	-
N_C	Densité d'états dans la bande de conduction	m^{-3}
N_D	Concentration en atomes donneurs à la surface de l'émetteur	m^{-3}
$N_D(x)$	Profil de concentration des atomes donneurs dans l'émetteur	m^{-3}
N_W	Nombre de watt d'un composant photovoltaïque	W
OA	Fraction ouverte d'un écran de sérigraphie	%
$\%p_{c,tot}$	Fraction du contact couvert par des cristallites	%
$\%p_{c,dir}$	Fraction des cristallites présentant un contact direct avec la poudre d'argent frittée	%

Symbole	Description	Unité
$\%p_i$	Pourcentage de perte de puissance électrique correspondant à la puissance ΔP_i	%
$\%p_m$	Fraction métallisée d'une cellule photovoltaïque	%
$\%p_o$	Taux d'ombrage d'une cellule photovoltaïque	%
$\%p_{o,bc}$	Taux d'ombrage dû aux barres collectrices	%
$\%p_{o,f}$	Taux d'ombrage dû aux contacts	%
p	Paramètre de modélisation rhéologique	-
p_i	Densité de puissance correspondante à la puissance P_i	$W \cdot m^{-2}$
p_w	Prix de vente par watt des composants photovoltaïques	€/W
P	Puissance	W
$P_{e,i}$	Puissance dissipée par un composant résistif de la cellule	W
$P_{incidente}$	Puissance du rayonnement incident	W
P_{mp}	Puissance au point de fonctionnement maximal mp d'une cellule	W
P'_{mp}	Puissance au point mp d'une cellule sans pertes résistives	W
P''_{mp}	Puissance au point mp sans pertes résistives, ni pertes optiques	W
P_V	Prix de vente des composants photovoltaïques	€
q	Charge élémentaire	C
r	Résistance R pondérée par la surface de la cellule S_{cpv}	$\Omega \cdot m^2$
R	Réponse mesurée lors d'un plan d'expériences	-
\bar{R}	Réponse moyenne mesurée lors d'un plan d'expériences	-
R_b	Coefficient de réflexion interne en face arrière (PC1D)	%
R_f	Coefficient de réflexion interne en face avant (PC1D)	%
$R(\lambda)$	Coefficient de réflexion externe en face avant (PC1D)	%
$R_{\square,c}$	Résistance carrée de l'émetteur sous la surface métallisée	Ω/\square
$R_{\square,e}$	Résistance carrée de l'émetteur sous la couche antireflet	Ω/\square
R_c	Résistance de contact entre les contacts et l'émetteur	Ω
R_e	Résistance de l'émetteur (mesure TLM)	Ω
R_{ext}	Résistance du circuit extérieur	Ω
R_i	Résistance d'un composant résistif d'une cellule	Ω
R_l	Résistance de ligne des contacts	Ω
R_S	Résistance série	Ω
R_{Sh}	Résistance shunt	Ω
$R_{TLM,1}$	Résistance mesurée par TLM	Ω
$R_{TLM,2}$	Résistance mesurée par TLM	Ω
s	Espacement entre les contacts	m
s_{opt}	Espacement entre les contacts permettant de maximiser le rendement	m
S_{cpv}	Surface d'une cellule photovoltaïque	m^2
$S_{métal}$	Surface métallisée d'une cellule photovoltaïque	m^2
S_m	Sens des motifs sur le cliché	-
S_p	Surface du plan supérieur du rhéomètre	m^2

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Description	Unité
SRV	Vitesse de recombinaison de surface	$m \cdot s^{-1}$
t	Temps	s
t_{LIP}	Temps nécessaire pour déposer une épaisseur h_{LIP} sur les contacts	s
T	Température	K
T_g	Température de transition vitreuse de la fritte de verre	K
TPT	Cadence de production d'un équipement	s^{-1}
U	Taux de recombinaison des porteurs de charge minoritaires	$s^{-1} \cdot m^{-3}$
U_{eff}	Taux de recombinaison effectif des porteurs de charge minoritaires	$s^{-1} \cdot m^{-3}$
$U_{n,i}$	Taux de recombinaison associé à un mécanisme recombinant i	$s^{-1} \cdot m^{-3}$
U_P	Disponibilité d'un équipement	%
v_i	Vitesse d'impression de la presse de flexographie	$m \cdot s^{-1}$
v_m	Vide de la maille d'un écran de sérigraphie	m
v_{max}	Vitesse du plan mobile d'un rhéomètre	$m \cdot s^{-1}$
v_r, v_D	Vitesses effectives de recombinaison et de diffusion dans la zone de charge d'espace d'un contact métal/semi-conducteur	$m \cdot s^{-1}$
v_x	Vitesse entre deux couches infinitésimales d'un fluide	$m \cdot s^{-1}$
V	Tension	V
V'	Tension d'une cellule sans pertes résistives	V
V_2	Tension entre les contacts et la face arrière lors du procédé LIP	V
V_3	Tension entre l'anode et la face arrière lors du procédé LIP	V
V_g	Volume de la grille de métallisation	m^3
V_{mp}	Tension au point de fonctionnement maximal mp d'une cellule	V
V'_{mp}	Tension au point mp d'une cellule sans pertes résistives	V
V_{oc}	Tension en circuit ouvert	V
V_D	Tension de diffusion dans un contact métal/semi-conducteur	V
VA	Valeur ajoutée	€
w_{bc}	Largeur des barres collectrices	m
w_{cpv}	Largeur d'une cellule photovoltaïque (parallèle aux contacts)	m
w_f	Largeur des contacts	m
w_m	Largeur des motifs sur un écran de sérigraphie ou sur un cliché de flexographie	m
x_i	Niveau d'un facteur	-
x_j	Profondeur de la jonction pn (pour $N_D(x_j) = N_A$)	m
Y_C	Pourcentage de bons composants produits par un équipement	%
z_{Ag}	Degré d'oxydation de l'ion Ag^+	-

Abréviations

Abréviations	Signification
Al-BSF	« Aluminium-Back Surface Field »
AM1.5	« Air Mass 1.5 »
AN	ANilox
ANOVA	« ANalysis Of VAriance »
AR	« Aspect Ratio »
BC	Bande de Conduction
B.O.S	« Balance Of System »
BSF	« Back Surface Field »
BSRV	« Back Surface Recombination Velocity »
BV	Bande de Valence
car	couche antireflet
cpv	cellule photovoltaïque
CAFM	« Conductive Atomic Force Microscope »
CoO	« Cost of Ownership »
CZ-Si	Silicium monocristallin obtenu grâce au procédé Czochralski
DOE	« Design Of Experiments »
DVEL	Domaine de ViscoElasticité Linéaire
ECV	« Electrochemical Capacitance-Voltage »
EDX	« Energy Dispersive X-ray spectrometry »
EOM	« Emulsion Over Mesh »
EPIA	« European Photovoltaic Industry Association »
EVA	« Ethylène Vinyle Acétate »
far	face arrière
fav	face avant
FE	« Field Emission »
FF	« Fill Factor »
FSRV	« Front Surface Recombination Velocity »
FZ-Si	Silicium monocristallin obtenu grâce au procédé « Float Zone »
IEA	« International Energy Agency »
INES	Institut National de l'Énergie Solaire
INL	Institut des Nanotechnologies de Lyon
ITRPV	« International Technology Roadmap for Photovoltaic »
LCOE	« Levelised Cost Of Electricity »
LCP	« Laser Chemical Processing »
LDSE	« Laser Doped Selective Emitter »
LFC	« Laser Fired Contact »
LG	« Line Gain »
LID	« Light-Induced Degradation »

Abréviation	Signification
LIP	« Light-Induced Plating »
LVR	« Linear Viscoelastic Region »
mp	« maximal power point »
MA	« Metallized Area »
MC-Si	Silicium multicristallin
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MET	Microscope Électronique en Transmission
MP	Matière Première
NV	Niveau du Vide
oc	« open-circuit »
OA	« Open Area »
PC-Si	Silicium polycristallin
PECVD	« Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition »
PERL	« Passivated Emitter Rear Locally Diffused »
Redox	Réaction d'oxydoréduction
RIE	« Reactive-Ion Etching »
RTA	« Rapid thermal Anneal »
sc	« short-circuit »
SIMS	« Secondary Ion Mass Spectrometry »
SISC	« Seed layer Ink for the metallization of Solar Cells »
SP	Screen Printing
SRH	Shockley-Read-Hall
SRV	« Surface Recombination Velocity »
TE	« Thermoionic Emission »
TFE	« Thermoionic Field Emission »
TG-DTA	« Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis »
TLM	« Transfer Length Model » ou « Transmission Line Method »
TPT	« Throughput »
VA	Valeur Ajoutée
ZCE	Zone de Charge d'Espace

Introduction générale

L'énergie est l'une des problématiques majeures de ce nouveau millénaire. Stimulée par la croissance de la population mondiale et par les développements conjoints de l'industrie et du transport, la consommation mondiale d'énergie n'a cessé d'augmenter ces dernières décennies. Selon les prévisions de l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA)¹, cette tendance devrait s'accroître les prochaines années. Elle devrait passer de 153 000 à 240 000 TWh entre 2010 et 2040. Aujourd'hui, plus de 80 % de l'énergie produite provient de sources non renouvelables² telles que l'énergie nucléaire ou les combustibles fossiles (gaz, pétrole et charbon). Comme leur disponibilité est limitée, leur prix augmente régulièrement (phénomène accru par la crise économique actuelle) et les réserves sont amenées à disparaître durant les prochaines décennies. Par conséquent, la plupart des états cherchent à s'affranchir de ces sources non renouvelables pour tendre vers une indépendance énergétique. D'un point de vue environnemental, la production d'énergie à partir de combustibles fossiles est responsable d'un fort dégagement de dioxyde de carbone (CO₂). Considéré comme un gaz à effet de serre, il contribue fortement au réchauffement et aux bouleversements climatiques actuels. Au contraire, les énergies renouvelables sont inépuisables et pour la plupart inoffensives pour l'environnement. Parmi ces dernières, l'énergie solaire est considérée par beaucoup comme une solution d'avenir.

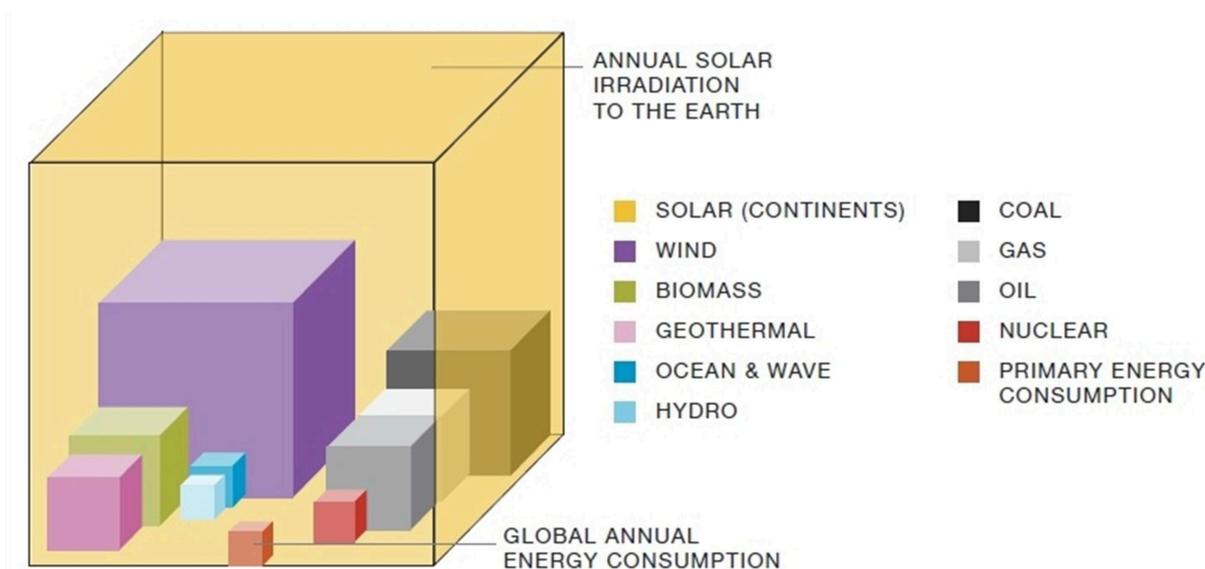


FIGURE 1: Schéma représentant l'irradiation solaire comparée aux réserves estimées des sources d'énergie non renouvelables et aux potentiels annuels des sources d'énergie renouvelables^[1]. Le cube orange au premier plan représente la consommation énergétique mondiale annuelle.

Comme l'illustre la figure 1, l'énergie solaire atteignant chaque année la terre dépasse largement les besoins énergétiques mondiaux (5000 à 10 000 fois) et les réserves estimées des sources non renouvelables. En moyenne, chaque mètre carré sur terre pourrait produire 1700 kWh par an avec des procédés déjà connus^[1]. La technologie photovoltaïque permet une conversion directe de l'énergie solaire en électricité. Elle est silencieuse, simple à installer, fiable et ne demande que peu d'entretien. Malgré tous ces avantages, à l'heure actuelle, elle n'occupe qu'une part marginale de la production d'énergie mondiale (moins de 0,05 % de la production globale et environ 0,2 % de celle de l'électricité) à cause de son coût qui reste élevé dans la plupart des régions du globe. Il y a donc une nette contradiction entre son potentiel et son utilisation. Cependant, l'écart avec les autres sources se resserre d'année en année. Le coût d'un panneau photovoltaïque est passé de plus de 100 \$/W en 1976 à moins de 0,70 \$/W en 2013^[2]. L'économie d'échelle est la principale

1. IEA : « International Energy Agency ».

2. Une source d'énergie est dite non renouvelable si elle ne se renouvelle pas assez vite pour être considérée comme inépuisable à l'échelle de l'homme.

cause de cette réduction drastique. À chaque fois que la capacité de production mondiale est doublée, le prix moyen de vente diminue d'environ 21 %^[2]. La chute du coût de cette énergie devrait durer, et ce, à une vitesse supérieure à celle des autres sources renouvelables. Elle s'articule principalement autour de deux leviers technologiques^[2] :

- ❑ *La diminution des coûts de fabrication* : tout au long de la chaîne de production, l'utilisation des matériaux et des procédés peut être optimisée.
- ❑ *L'amélioration du rendement des cellules* : s'il augmente, les coûts de fabrication, de mise en module et d'installation³ sont réduits, car moins de matériaux sont utilisés pour fournir une puissance identique. Par conséquent, le coût par watt diminue.

Les deux points cités précédemment montrent que l'avenir de la filière photovoltaïque repose en partie sur sa capacité à innover. Les efforts de recherche et développement soutenus par les différents organismes (universitaires, industriels, etc.) sont donc d'une importance primordiale.

Aujourd'hui, entre 85 et 90 % du marché photovoltaïque repose sur des cellules en silicium monocristallin ou polycristallin^[3]. La fabrication des panneaux solaires contribue à hauteur de 30 à 50 % au coût final d'un système de cette technologie. Celui d'un seul module peut être décomposé suivant sa chaîne de fabrication. Selon les dernières données^[2], 29 % sont dus au silicium et à sa découpe, 50 % sont dus à la mise en module des cellules et les 22 % restants viennent de la fabrication de celles-ci. Comme l'optimisation de leur procédé de fabrication permet également d'augmenter le rendement des dispositifs, c'est sur cette dernière tranche que beaucoup de recherches se concentrent. Ainsi, les dernières années ont vu se succéder des travaux traitant de l'amélioration de chacune des étapes de fabrication.

La métallisation en face avant permet l'extraction du courant photogénéré. À l'échelle industrielle, elle se fait depuis plus de 40 ans grâce au dépôt d'une grille métallique recuite à haute température. Cette dernière est imprimée par sérigraphie d'une pâte d'argent. Ce procédé utilisé principalement pour sa simplicité et sa robustesse est doublement problématique. D'une part, son coût représente 20 à 40 % de celui nécessaire pour transformer un wafer de silicium en cellule photovoltaïque^[2,4,5]. Il est donc l'un des plus élevés dans la chaîne de fabrication et il devrait augmenter les prochaines années. En effet, plus de 7 % de la consommation mondiale d'argent sont destinés à l'industrie photovoltaïque^[5]. Avec les prévisions de croissance exponentielle du secteur, cette contribution devrait considérablement augmenter et engendrer une forte pression sur les coûts en matière première. D'autre part, le rendement des cellules est limité par les faibles caractéristiques des contacts en comparaison de ceux obtenus dans l'industrie spatiale ou dans les laboratoires. Par conséquent, les recherches sur ce sujet se sont intensifiées ces dernières années afin de comprendre et d'améliorer la métallisation à l'échelle industrielle.

Cette thèse a pour objectif d'étudier cette étape clé du procédé de fabrication des cellules. Elle se décompose en cinq chapitres :

- ❑ Le premier chapitre est une introduction traitant des cellules industrielles en silicium. Après un bref historique et quelques chiffres reflétant le statut actuel de la filière, les principes fondamentaux de la technologie photovoltaïque sont expliqués. Dans un second temps, c'est le procédé standard de fabrication des cellules industrielles qui est décrit. Enfin, la dernière section s'intéresse à la physique du contact métal/semi-conducteur et à ses conséquences sur la métallisation en face avant.
- ❑ Le second chapitre revient en détail sur l'étape de métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques. Il débute par une description technologique de l'impression des contacts et du recuit thermique rapide qui la succède. Par la suite, c'est les principaux résultats des dernières recherches concernant d'une part la microstructure des contacts et, d'autre part, l'influence des différents paramètres du procédé standard de métallisation qui sont présentés. Après une comparaison avec les contacts des cellules à haut rendement, les solutions disponibles pour améliorer l'étape de métalli-

3. Tout système photovoltaïque possède un ou plusieurs panneaux associés à des composants tels que le câblage, des onduleurs, des régulateurs, des boîtiers de connexion, etc., qui appartiennent au B.O.S (« Balance Of System »).

sation sont détaillées et comparées. Cette section consacre une attention particulière à la description d'un schéma de métallisation « double couche » et aux procédés permettant de le réaliser. Les axes de travail de cette thèse sont énoncés à la fin de ce chapitre bibliographique.

- Le troisième chapitre présente les principaux moyens expérimentaux mis en œuvre dans ces travaux. Après une rapide présentation des matériaux et des procédés utilisés, le principe des caractérisations rhéologiques des pâtes et des encres est décrit avant une présentation des méthodes utilisées pour caractériser les dépôts et les cellules. Par la suite, la méthodologie des plans d'expériences, qui fait partie intégrante de ces travaux, est brièvement introduite. Finalement, la dernière section de ce chapitre présente les outils de simulation permettant d'optimiser la grille de métallisation et de calculer les pertes de puissance au sein des cellules photovoltaïques.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude multifactorielle de la sérigraphie à l'échelle industrielle. Après une introduction des objectifs, le comportement rhéologique des pâtes de sérigraphie est étudié. Dans un second temps, la conception d'un plan d'expériences factoriel complet et les résultats obtenus grâce à ce dernier sont commentés. Ils permettent de comprendre l'influence des paramètres du procédé de sérigraphie sur la qualité des dépôts. Dans un troisième temps, les mesures électriques réalisées sur des cellules métallisées à l'aide de différentes pâtes sont décrites. Grâce à ces dernières, les données recueillies lors de l'étude multifactorielle ont pu être utilisées dans un programme de simulation pour évaluer l'influence des différents paramètres sur le rendement des cellules et la masse d'argent déposée. Les résultats ainsi obtenus sont expliqués dans la quatrième section de ce chapitre. Finalement, un test de confirmation permettant de valider les différentes hypothèses formulées tout au long de cette étude est décrit, avant un récapitulatif des principaux résultats et des perspectives d'amélioration.
- Le cinquième chapitre présente la démarche utilisée pour développer un procédé de métallisation innovant, basé sur le concept double couche. Il décrit l'obtention de contacts réalisés par un épauvement électrolytique d'une couche d'accroche imprimée par flexographie. Les objectifs de cette nouvelle étude sont expliqués avant la description de la formulation et de la caractérisation rhéologique des encres utilisées. Par la suite, la conception et les résultats de plusieurs plans d'expériences permettant d'étudier et d'adapter le procédé de flexographie au dépôt de lignes pouvant jouer le rôle de « couche d'accroche » sont commentés. La troisième section est focalisée sur l'optimisation des dimensions de la grille de métallisation et l'évaluation du potentiel de ce schéma de métallisation. La faisabilité du concept est démontrée dans la dernière partie de ce chapitre, avant un résumé des principaux points abordés et des pistes d'amélioration.

Les cellules photovoltaïques en silicium : fondamentaux

I.1. Introduction : histoire, statut actuel et prévisions

I.1.1 Dates clés

L'effet photovoltaïque a été décrit pour la première fois en 1839 par le français Alexandre Edmond Becquerel dans son « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires »^[6]. Pratiquement un siècle après, les physiciens commenceront à approfondir et exploiter ce phénomène grâce à la fabrication de la première cellule photovoltaïque en silicium dans les laboratoires Bell. Depuis, la filière s'est grandement développée comme le soulignent ces quelques dates clés qui ont été sélectionnées parmi beaucoup d'autres^[2,7] :

- ❑ 1839 : Découverte de l'effet photovoltaïque par Becquerel lors d'expériences sur une cellule électrolytique montrant une augmentation du courant lorsqu'elle est exposée à la lumière.
- ❑ 1905 : Publication sur l'effet photoélectrique par Einstein qui lui vaut un prix Nobel en 1921.
- ❑ 1916 : Preuve expérimentale de l'effet photoélectrique par Millikan.
- ❑ 1918 : Invention du procédé Czochralski.
- ❑ 1954 : Première cellule photovoltaïque réalisée en silicium (avec un rendement de 4 %) dans les laboratoires Bell par Chapin, Fuller et Pearson.
- ❑ 1955 : Hoffman Electronics propose une cellule photovoltaïque en silicium à 1500 \$/W (rendement de 2 %).
- ❑ 1958 : Hoffman Electronics fabrique une cellule en silicium avec un rendement de 9 %.
- ❑ 1959 : Lancement du satellite Explorer VI alimenté par 9600 cellules de $1 \times 2 \text{ cm}^2$.
- ❑ 1963 : Sharp produit le premier module photovoltaïque commercial en silicium.
- ❑ 1966 : La NASA lance un satellite produisant 1 kW d'origine photovoltaïque.
- ❑ 1973 : Prise de conscience concernant les énergies renouvelables suite au premier choc pétrolier. Construction de « Solar One », la première résidence terrestre alimentée par l'énergie solaire.
- ❑ 1982 : Installation de la première centrale au sol d'une capacité de 1 MW en Californie. Volkswagen commence à tester des voitures alimentées par l'énergie solaire (système d'allumage).
- ❑ 1985 : Réalisation de la première cellule en silicium avec un rendement de plus 20 % par l'université de South Wales (Australie).

- ❑ 1987 : 14 voitures alimentées par l'énergie photovoltaïque terminent une course de 3200 km, la première a roulé à une vitesse moyenne de 70 km/h.
- ❑ 1995 : Lancement du programme « 1000 roofs » en Allemagne. Il prouve l'utilité de l'installation de panneaux solaires (en toiture) raccordés au réseau. Il sera le précurseur de nombreux programmes créés dans d'autres pays.
- ❑ 1997 : La production mondiale photovoltaïque atteint 100 MW par an.
- ❑ 1999 : La capacité photovoltaïque mondialement installée atteint 1000 MW.
- ❑ 2002 : La capacité photovoltaïque mondialement installée atteint 2000 MW, soit le double de la capacité installée en 1999 alors qu'il avait fallu attendre 25 ans pour atteindre cette dernière.
- ❑ 2006 : L'usage de polysilicium dans l'industrie photovoltaïque dépasse tous les autres usages.
- ❑ 2011 : Le prix d'un panneau photovoltaïque passe sous 1 \$/W.
- ❑ 2012 : La capacité photovoltaïque mondialement installée atteint 100 GW.
- ❑ 2013 : Le prix d'un panneau photovoltaïque passe sous 0,7 \$/W.

I.1.2 Statut actuel et prévisions : vers la parité réseau

Aujourd'hui, l'énergie photovoltaïque est l'une des plus polyvalentes : elle est aussi bien utilisée pour des applications autonomes (satellites, appareils mobiles, balises maritimes, les habitats isolés, etc.) que pour des applications raccordées au réseau (systèmes attachés au bâtiment ou intégrés au bâti et centrales au sol). En fonction des matériaux et des procédés utilisés, les cellules industrielles peuvent être classées en trois générations : les cellules en silicium, les couches minces, et les cellules basées sur des concepts plus avancés. C'est sur la première catégorie qu'est basée la majeure partie des installations raccordées au réseau à travers le monde^[3], notamment grâce à l'abondance et à la maîtrise du silicium (élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène).

Depuis plus d'une décennie, l'augmentation du nombre de systèmes photovoltaïques est de l'ordre de 45 % par an^[8]. En 2013, une puissance de 35 GW est venue se rajouter aux quelques millions d'installations déjà existantes pour amener la capacité mondiale totale à plus de 110 GW^[2]. Le marché est estimé à plus de 77 milliards de dollars par an. La production annuelle d'électricité d'origine photovoltaïque est maintenant équivalente à celle d'environ 16 centrales à charbon (ou nucléaires) de 1 GW, ce qui la situe au troisième rang des plus grandes sources d'énergie renouvelable (derrière l'hydraulique et l'éolien). Elle permet d'éviter le dégagement de plus de 50 millions de tonnes de CO₂ par an. Selon les dernières analyses, plus de 40 GW supplémentaires devraient être installés en 2014.

Cette augmentation des installations a notamment permis de réduire le LCOE¹ de l'électricité d'origine photovoltaïque grâce à l'économie d'échelle. Il avoisine maintenant une moyenne de 10 à 20 c€/kWh en Europe. Des centrales fournissant de l'électricité à moins de 10 c€/kWh sont actuellement en construction. Des projections tenant compte du développement actuel de la filière font même état d'un LCOE inférieur à 7 c€/kWh à l'horizon 2020^[1]. Sachant que dans l'union européenne le prix de l'électricité pour les particuliers s'échelonne entre 5 et 25 c€/kWh (la différence s'explique notamment par l'origine de l'électricité en fonction des pays : nucléaire, charbon, etc.) et qu'il tend à augmenter^[9], la figure I.1 montre que l'électricité photovoltaïque est donc déjà (en Italie par exemple) ou sera bientôt compétitive en Europe : c'est *la parité réseau*. Dès 2020, c'est plus de 80 % du marché européen, dont la France, qui devrait avoir franchi ce seuil de rentabilité.

1. Le LCOE (« Levelised Cost Of Electricity ») est un calcul du coût de l'électricité exprimé en €/kWh. Il permet de comparer différentes sources d'énergie. Dans le cas de l'électricité photovoltaïque, il tient compte du prix des investissements, de la durée de vie du système, mais aussi de sa localisation et de son irradiation annuelle.

I.1 Introduction : histoire, statut actuel et prévisions

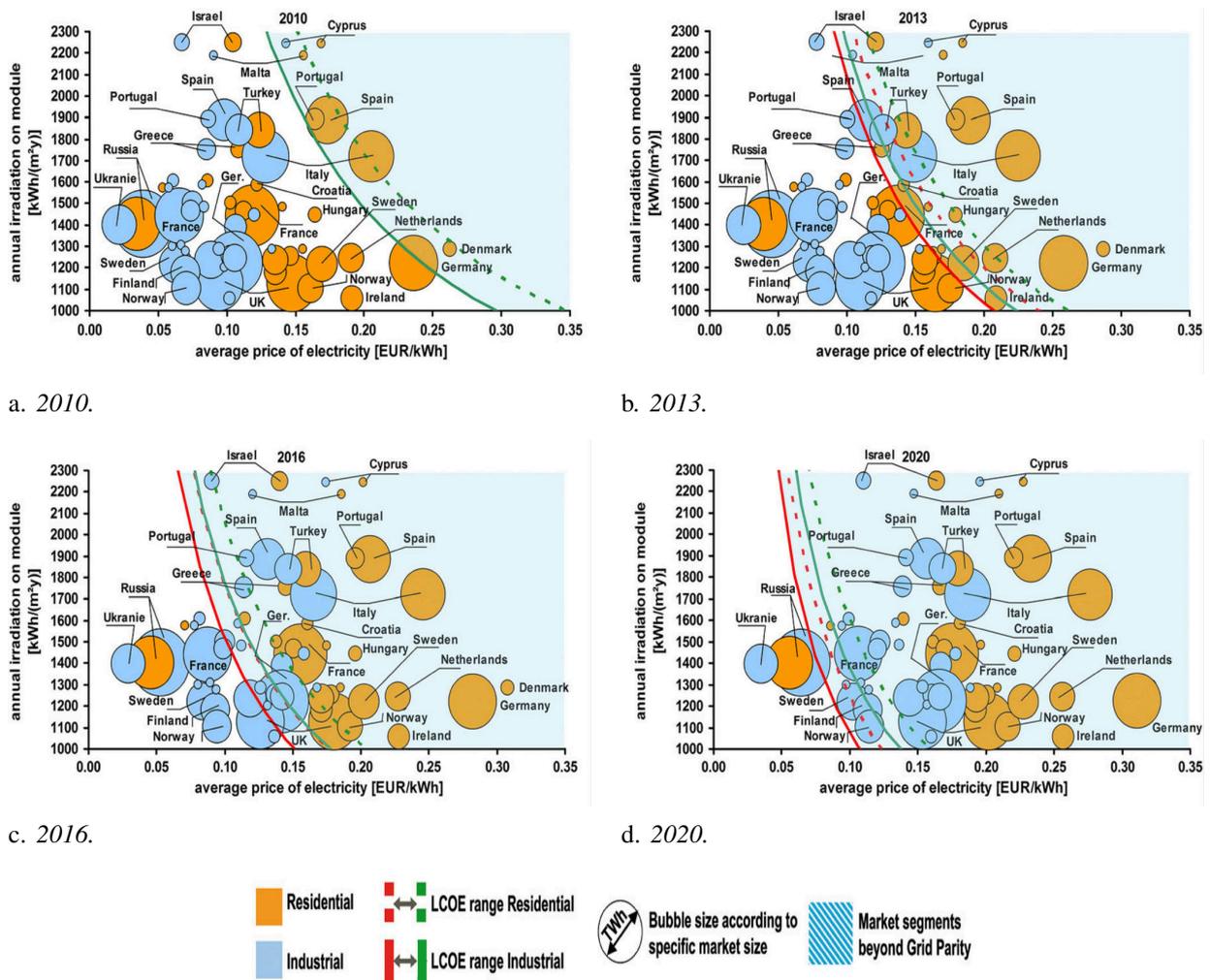


FIGURE I.1: Analyse de l'évolution de la parité réseau en fonction de l'année^[8]. Le LCOE de l'électricité photovoltaïque est représenté par les lignes rouges (scénario basé sur une réduction du coût des systèmes photovoltaïques suivant les tendances actuelles, voir l'introduction générale) et vertes (scénario plus pessimiste) pour les petites (lignes en pointillés) et les grosses installations (lignes continues).

Le secteur photovoltaïque va donc devenir progressivement un marché auto supporté, les panneaux ne seront plus considérés comme des « produits financiers » basés sur les tarifs de rachat avantageux et la croissance de la filière devrait encore s'accroître. Stimulé par son attractivité, le marché photovoltaïque, qui présente déjà la plus forte croissance parmi les autres sources d'électricité, va continuer à se développer. En effet, selon les prévisions de l'EPIA² et de Greenpeace^[1], la puissance installée dans le monde pourrait atteindre 345 GW (4 % des besoins en électricité) et 1082 GW en 2020 et 2030 pour un marché évalué à plus de 130 milliards de dollars par an. Avec une politique favorisant davantage cette énergie, ces chiffres passeraient à 688 GW et 1845 GW. Les prévisions de l'Agence Internationale de l'Énergie recourent ces données, 3000 GW de panneaux solaires fourniront plus de 11 % (4500 TWh) de l'électricité mondiale en 2050. Selon les mêmes sources, le développement de la filière implique plusieurs mesures phares :

- L'innovation technologique.
- L'optimisation de la production.
- L'économie d'échelle.
- L'augmentation de la qualité et de la durée de vie des systèmes.

2. EPIA : « European Photovoltaic Industry Association. »

- ❑ Le développement de normes et de spécifications.

Cette liste souligne le besoin perpétuel de recherche et de développement dans l'industrie photovoltaïque. Ainsi, les efforts des entreprises impliquées sur toute la chaîne de fabrication (du silicium aux systèmes photovoltaïques en passant par les cellules) et ceux des autres organismes de recherche ont déjà permis d'améliorer les caractéristiques des panneaux durant les dernières décennies. Les équipes de recherche ont notamment accru le rendement des panneaux qui atteint maintenant 20 à 23 % pour les plus efficaces^[10]. De même, le délai de récupération énergétique³ a diminué et se situe actuellement entre 1 et 3 ans, tout comme la durée de vie des panneaux qui atteint déjà 30 ans.

Pour conclure, l'historique présenté dans le paragraphe précédent et les quelques chiffres illustrant le statut actuel et les prévisions montrent qu'après une période de structuration qui est bientôt révolue, la croissance de la filière devrait s'accélérer. Contrairement aux énergies fossiles, l'avenir du photovoltaïque est devant lui. La section suivante décrit brièvement les bases physiques de cette technologie.

I.2. Principe de fonctionnement

Dans le cas des cellules de première génération, l'électricité est fournie par des panneaux (ou modules) photovoltaïques : 60 à 80 cellules photovoltaïques de 3 à 5 W sont interconnectées pour fournir une puissance typique de 120 W à 350 W. En fonction de leur application, ces panneaux sont ensuite associés à différents composants (onduleurs, batterie, système de fixation, etc.) pour former un système photovoltaïque. Ils peuvent alors être reliés entre eux pour fournir une puissance allant de quelques centaines de watts à plusieurs centaines de mégawatts.

Quelle que soit la taille du système, la conversion de l'énergie lumineuse (photo-) en électricité (-volt) repose sur l'effet photovoltaïque. Une cellule en silicium est un dispositif capable de réaliser cette transformation assez simplement. Elle tire profit des propriétés semi-conductrices de ce matériau. D'un côté, les semi-conducteurs peuvent absorber l'énergie des photons pour la transmettre aux porteurs de charge (des électrons et des trous). D'un autre côté, une diode semi-conductrice (jonction pn, par exemple) permet de séparer ces charges photogénérées et d'orienter le courant dans une direction. L'association des deux soigneusement conçue pour maximiser l'absorption des photons, leur conversion et l'extraction des porteurs de charge, donne une cellule photovoltaïque. Les cellules industrielles destinées aux applications terrestres sont généralement fabriquées selon l'empilement de base suivant (voir la figure I.2) :

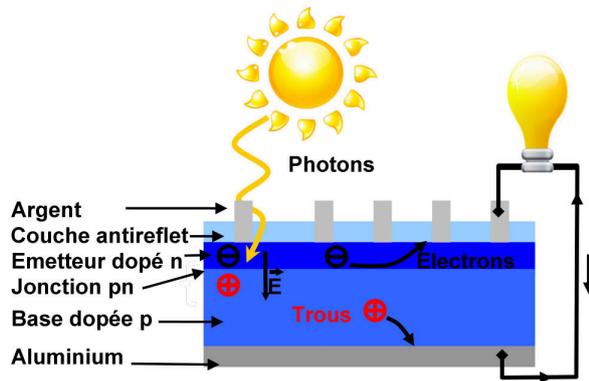
- ❑ Une grille métallique en H⁴ composée de contacts et de barres collectrices en argent.
- ❑ Une couche antireflet.
- ❑ Un émetteur, partie supérieure dopée n de la jonction pn.
- ❑ Une base, partie inférieure dopée p de la jonction pn.
- ❑ Un contact métallique en aluminium déposé sur toute la face arrière.

La réalisation de cellules classiques et le rôle de chacun des composants seront explicités en détail dans la section I.3 page 21. Dans un premier temps, ce sont les généralités concernant le fonctionnement d'une cellule et notamment les notions fondamentales de physique qui sont décrites dans les prochains paragraphes. Puis, la modélisation électrique d'une cellule et les limitations de la technologie photovoltaïque seront respectivement discutés dans les paragraphes I.2.3 page 16 et I.2.4 page 19.

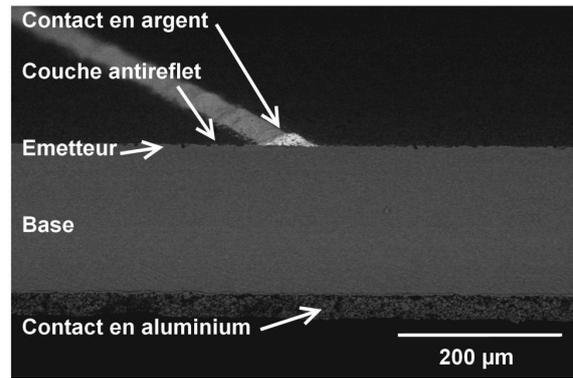
3. Connus sous le terme anglais « Energy pay back time » : c'est la durée nécessaire au panneau solaire pour qu'il produise autant d'énergie qu'il en a été consommé durant sa fabrication.

4. Le H représente les barres collectrices séparées par un contact.

I.2 Principe de fonctionnement



a. Schéma de principe de l'effet photovoltaïque.



b. Image MEB d'une cellule photovoltaïque.

FIGURE I.2: Schéma de principe de l'effet photovoltaïque et image MEB d'une cellule en silicium.

I.2.1 La conversion photon-électron et les recombinaisons au sein d'un semi-conducteur

1 La conversion photon-électron

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde λ est comprise entre 200 nm et 2500 nm. En 1905, dans ces travaux concernant l'effet photoélectrique qui lui ont valu le prix Nobel de physique en 1921, Albert Einstein a découvert que les photons possédaient une énergie donnée par la relation :

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \quad [I.1]$$

où E_{ph} est l'énergie du photon (en J) qui est généralement convertie en eV, $h \approx 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ est la constante de Planck, $c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ est la vitesse de la lumière et λ (en m) est la longueur d'onde du photon.

Un semi-conducteur possède une structure de bandes qui présente un écart énergétique E_g (en eV), le gap, entre le maximum E_v de sa bande de valence et le minimum E_c de sa bande de conduction :

$$E_g = E_c - E_v \quad [I.2]$$

Par conséquent, lorsqu'un photon heurte un semi-conducteur, trois cas peuvent se produire en fonction de son énergie (voir la figure I.3), tous sont régis par les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement :

- Si son énergie est inférieure à celle du gap du semi-conducteur* : il ne peut pas faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Le photon traverse le semi-conducteur sans interagir. En d'autres termes, le semi-conducteur est transparent au photon.
- Si son énergie est égale à celle du gap du semi-conducteur* : il peut être absorbé et faire passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Plus précisément, l'électron est arraché de sa liaison chimique et il laisse derrière lui (dans la bande de valence) une liaison manquante symbolisée par une pseudo-charge positive appelée un trou. En d'autres termes, il y a *absorption fondamentale* et *photogénération d'une paire électron-trou* qui possède une énergie égale à celle du gap. Les porteurs de charge sont alors libres de se déplacer dans le cristal, les trous dans la bande de valence et les électrons dans la bande de conduction.
- Si son énergie est supérieure à celle du gap du semi-conducteur* : il peut faire passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Il y a photogénération d'une paire électron-trou, mais la différence entre l'énergie du photon et celle du gap est perdue par thermalisation des porteurs de charge.

Ainsi, il est possible de définir une énergie et une longueur d'onde de coupure λ_c qui correspondent à l'énergie minimale et à la longueur d'onde maximale que doit posséder un photon pour qu'il génère des paires électron-trou. Dans une cellule photovoltaïque, ces paires doivent être séparées et extraites avant qu'elles ne se recombinent.

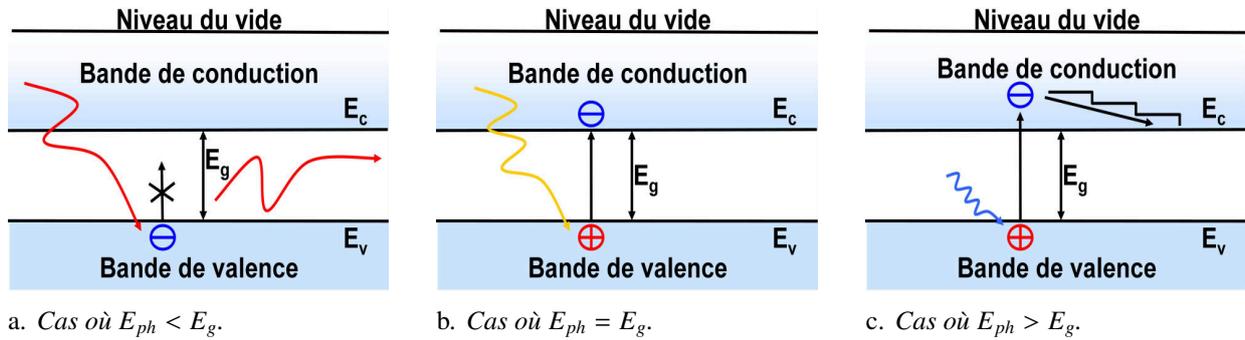


FIGURE I.3: Schéma des trois cas qui peuvent se produire lorsqu'un photon heurte un semi-conducteur.

Néanmoins, la structure de bandes est plus complexe que celle présentée précédemment. Comme schématisé sur la figure I.4, le gap peut être direct ou indirect en fonction de la position relative des extremums des bandes de conduction (BC)⁵ et de valence (BV)⁶. S'ils coïncident, le gap est dit direct. Sinon, il est dit indirect. Alors que dans le premier cas, les transitions électroniques se font verticalement (transitions radiatives), dans le second, celles-ci sont obliques (transitions non radiatives ou assistées). L'absorption d'un photon requiert alors la participation supplémentaire d'au moins un phonon⁷ (absorption ou émission) pour que l'impulsion de l'électron soit conservée. De ce fait, la probabilité d'absorption des photons est réduite. Finalement, le coefficient d'absorption du semi-conducteur diminue. En effet, ce dernier caractérise le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur en fonction de la longueur d'onde. Il traduit donc l'interaction photon-électron. Dans le cas d'un gap direct, il est proportionnel à la densité d'électrons à l'état initial, à la densité de niveaux énergétiques disponibles et à la probabilité d'une transition directe. Dans le cas d'un gap indirect, il faut rajouter un terme qui modélise le nombre de phonons (émis et absorbés) qui possèdent l'impulsion nécessaire pour assurer la conservation de celle de l'électron. Le coefficient d'absorption est alors considérablement réduit par rapport à un gap direct^[7].

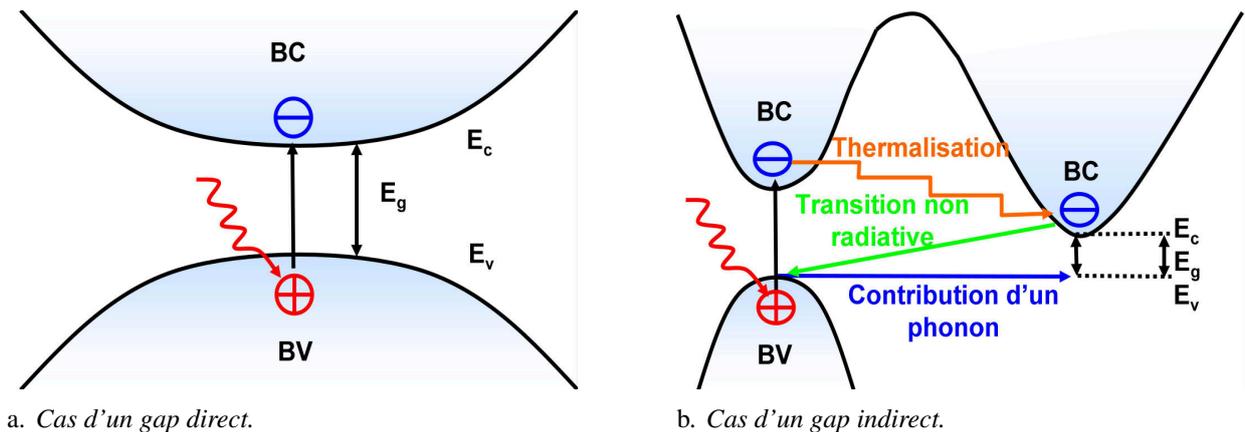


FIGURE I.4: Absorption d'un photon et génération d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur à gap direct et à gap indirect.

Le silicium intrinsèque est composé d'un gap indirect de 1,12 eV ($\lambda_c = 1107$ nm) et d'un gap direct de 3,40 eV ($\lambda_c = 365$ nm). Comme l'illustre la figure I.5, son coefficient d'absorption diminue et la profon-

5. BC : Bande de Conduction.
 6. BV : Bande de Valence.
 7. Phonon : particule traduisant les vibrations du réseau au sein d'un cristal.

I.2 Principe de fonctionnement

deur de pénétration des photons (profondeur à laquelle l'intensité lumineuse a chuté de $1/e$) augmente avec la longueur d'onde. En effet, la plupart des rayons lumineux qui ont une énergie supérieure au gap direct sont absorbés dans les dix premiers nanomètres du silicium. Lorsque leur énergie diminue, ces transitions directes ne sont plus possibles. La longueur d'onde de coupure du gap direct est dépassée. Pour que des transitions électroniques aient de nouveau lieu, il faut qu'elles soient assistées par un phonon. Leur probabilité est donc réduite et le coefficient d'absorption diminue. Enfin, lorsque la longueur d'onde des rayons lumineux dépasse celle de coupure du gap indirect (à l'énergie d'un phonon près), l'absorption est presque impossible et le coefficient d'absorption tend rapidement vers zéro.

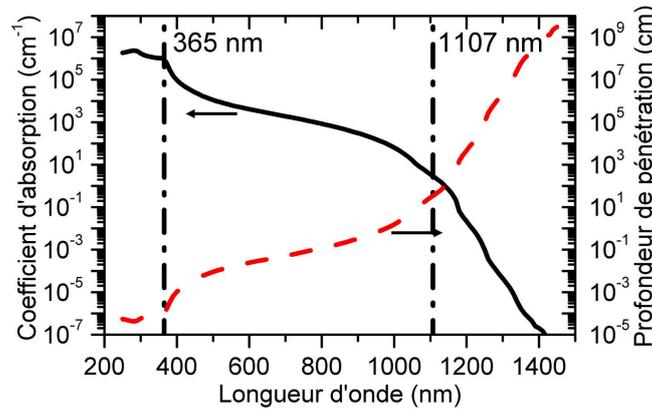


FIGURE I.5: Coefficient d'absorption (ligne continue) du silicium et profondeur de pénétration (ligne discontinue) des photons en fonction de la longueur d'onde^[11]. Les lignes verticales représentent les longueurs d'onde de coupure du gap direct (365 nm) et du gap indirect (1107 nm).

2 Les recombinaisons

Après la photogénération des paires électron-trou, l'équilibre d'un semi-conducteur est rompu. Il tend alors à retrouver son énergie initiale. Pour ce faire, les électrons perdent leur énergie (mécanisme de relaxation) et retombent dans la bande de valence. Ils vont de nouveau se retrouver bloqués dans des liaisons chimiques en annihilant les trous créés précédemment. Ce mécanisme est appelé *une recombinaison*. Les électrons (et les trous)⁸ sont donc caractérisés par une durée de vie τ_n (en s) qui dépend de la densité de porteurs minoritaires photogénérés en excès Δn (en cm^{-3}) et du taux de recombinaison U par seconde et par unité de volume (en $\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$) :

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{U} \quad [\text{I.3}]$$

Comme schématisé sur la figure I.6, il existe plusieurs mécanismes de recombinaison. Ces derniers étant considérés comme indépendants, un taux de recombinaison effectif U_{eff} peut alors être défini par :

$$U_{eff} = \sum_i U_{n,i} \quad [\text{I.4}]$$

où $U_{n,i}$ est le taux de recombinaison de chacun des mécanismes. U_{eff} est associé à une durée de vie effective $\tau_{n,eff}$ (en s) donnée par :

$$\frac{1}{\tau_{n,eff}} = \sum_i \frac{1}{\tau_{n,i}} \quad [\text{I.5}]$$

8. La description des paramètres des recombinaisons décrite ici correspond à un matériau où les électrons sont les porteurs minoritaires (type p). Les mêmes considérations s'appliquent pour un matériau où ce sont les trous qui sont minoritaires, τ_p , Δp , $U_{p,i}$, etc. sont alors remplacés par τ_p , Δp , $U_{p,i}$, etc.

où $\tau_{n,i}$ est la durée de vie associée à chacun des mécanismes recombinants. À partir de ces équations, il est également possible de définir une longueur de diffusion L_{eff} des porteurs minoritaires. Elle correspond à la distance moyenne qu'ils peuvent parcourir entre leur génération et leur recombinaison :

$$L_{eff} = \sqrt{D\tau_{n,eff}} \quad [I.6]$$

où L_{eff} (en m) et D (en $m^2 \cdot s^{-1}$) sont la longueur et le coefficient de diffusion.

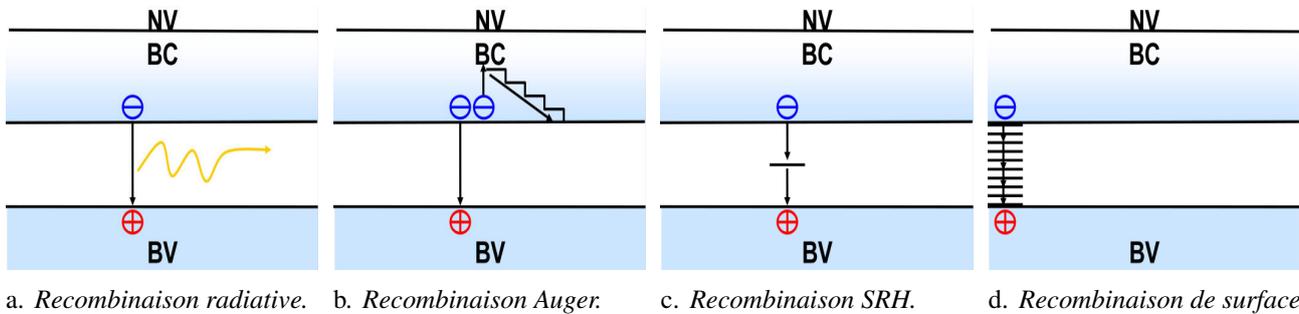


FIGURE I.6: Schéma simplifié des différents mécanismes de recombinaison au sein d'un semi-conducteur (BC : Bande de Conduction, BV : Bande de Valence, NV : Niveau du Vide).

Les différents processus de recombinaison peuvent être classés en fonction du processus de relaxation. Celui-ci peut être direct lorsque l'électron passe directement de la bande de conduction à la bande de valence, ou indirect s'il passe par un centre de recombinaison, c'est-à-dire par un niveau énergétique situé dans le gap du semi-conducteur (créé par une impureté dans le cristal). La transformation de l'énergie associée permet également de les différencier. Elle peut être radiative avec production d'un photon (phénomène inverse à la photogénération), ou non radiative avec un transfert d'énergie via un phonon ou un autre électron. Enfin, tous ces mécanismes peuvent être classés suivant leur origine, il y a :

□ *Les mécanismes intrinsèques* qui dépendent de la structure du semi-conducteur :

- a. *Recombinaison radiative* : elle correspond à l'annihilation d'une paire de porteurs avec émission d'un photon d'une énergie avoisinant celle du gap. La durée de vie associée $\tau_{n,rad}$ est constante en régime de faible injection⁹ et inversement proportionnelle à la densité de porteurs en régime de haute injection^[12]. Dans le cas du silicium, la présence d'un gap indirect rend le taux de recombinaison radiative négligeable, car l'électron doit alors émettre simultanément un phonon et un photon.
- b. *Recombinaison Auger* : elle correspond à un mécanisme non radiatif où l'excès d'énergie est transféré à un électron (ou à un trou) qui va alors se thermaliser, c'est-à-dire qu'il va dissiper son énergie excédentaire en chaleur grâce à l'émission de phonons. En régime de basse injection, la durée de vie associée $\tau_{n,Aug}$ est constante et dépend fortement de la concentration en dopants alors qu'en régime de haute injection, elle est inversement proportionnelle au carré de la densité de porteurs^[12]. Par conséquent, c'est un mode de recombinaison important en régime de haute injection et dans l'émetteur où le dopage est important.

□ *Les mécanismes extrinsèques* qui dépendent des impuretés et des défauts :

- c. *Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH)* : elle correspond à un mécanisme non radiatif lié à la présence d'impuretés ou de défauts dans le matériau. Ils créent des niveaux énergétiques discrets (appelés également pièges ou trappes) au sein du gap du semi-conducteur. Lorsque ces pièges sont éloignés de la bande de conduction et de la bande de valence, ils sont qualifiés de niveaux

9. Le niveau d'injection est synonyme de la concentration en porteurs minoritaires (photogénérés). Si elle est supérieure (inférieure) à la concentration en dopants actifs, le régime est de haute (basse) injection.

profonds ou de centres recombinants. Les électrons photogénérés peuvent alors être relaxés jusqu'à l'un de ces niveaux, puis ils se recombinent avec un trou via une seconde relaxation. Dans ce cas, la durée de vie associée $\tau_{n,SRH}$ est plus complexe. Elle dépend notamment de la section efficace de capture et de la densité des pièges, de la vitesse thermique des porteurs, etc.^[12] Les recombinaisons SRH sont prépondérantes en régime de faible injection.

- d. *Recombinaison de surface* : elle correspond à un mécanisme non radiatif causé par la présence de nombreux défauts en surface (contrairement aux trois mécanismes précédents qui ont lieu dans le volume du semi-conducteur) qui vont créer des niveaux énergétiques dans le gap. Par exemple, les atomes auxquels il manque une liaison covalente n'ont pas une configuration électronique stable. Ils possèdent des liaisons pendantes qui entraînent la création de nouveaux niveaux dans le gap du semi-conducteur. Ces derniers sont responsables des recombinaisons SRH de surface, ils sont qualifiés de niveaux énergétiques pièges (ou d'états d'interface). Généralement, ils sont si nombreux qu'ils forment un continuum de niveaux dans le gap. Ils sont alors caractérisés par une densité d'états d'interface et un niveau d'électroneutralité (voir paragraphe 2 page 34 traitant du contact métal/semi-conducteur qui est également influencé par l'état de surface des matériaux). Comme dans le cas volumique, la durée de vie associée $\tau_{n,s}$ dépend notamment de la section efficace de capture et de la densité des centres recombinants, mais aussi de la vitesse thermique des porteurs, etc.^[12] Néanmoins, pour caractériser ce processus de recombinaison, il est souvent plus pratique d'avoir recours à la vitesse de recombinaison de surface^[7] :

$$SRV = \frac{U_{n,s}}{\Delta n_s} \quad [I.7]$$

où Δn_s et $U_{n,s}$ sont respectivement l'excès de porteurs minoritaires en surface et le taux de recombinaison qui est proportionnel à la densité de centres recombinants. SRV ¹⁰ (en $m \cdot s^{-1}$) est la vitesse de recombinaison de surface. Ce paramètre est lié à la forte densité de défauts. Dans un premier temps, ils vont épuiser les porteurs minoritaires présents en surface. Par conséquent, ceux qui se trouvent dans des zones proches (où ils sont présents en forte concentration) auront tendance à migrer vers cette dernière. Le taux de recombinaison surfacique U_s est alors limité par la vitesse SRV à laquelle les porteurs se déplacent. Ainsi, une surface idéale ne présentant pas de défaut n'entraînera aucune migration des porteurs. Elle sera caractérisée par $SRV = 0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans le cas contraire, les porteurs atteindront une vitesse maximale de l'ordre de $SRV \approx 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour réduire cette dernière, il est alors possible de déposer une couche de passivation (voir le paragraphe I.3 page 21).

Il faut noter que les recombinaisons volumiques (c'est-à-dire les trois premiers mécanismes et plus particulièrement les recombinaisons SRH) sont souvent prédominantes dans le silicium multicristallin à cause des nombreux défauts (joints de grains, dislocations, etc.). Au contraire, ce sont souvent les recombinaisons surfaciques qui prédominent dans le silicium monocristallin (qui est de meilleure qualité).

Ces différents phénomènes de recombinaison montrent qu'une fois photogénérés, les électrons tendent naturellement à se recombiner. Les processus extrinsèques peuvent théoriquement être évités si la cellule photovoltaïque est soigneusement conçue. Au contraire, les processus intrinsèques sont inévitables et rentrent en compte dans le calcul de la limite de la conversion photovoltaïque (voir paragraphe 1 page 19). Dans tous les cas, les temps de vie associés sont relativement courts (compris entre la microseconde et la milliseconde). Il est alors impératif de séparer les porteurs, de les collecter et de les forcer à passer rapidement dans un circuit extérieur pour qu'ils puissent fournir un courant électrique avant qu'ils ne se recombinent. C'est le rôle de la *jonction pn* qui sera décrite par la suite. Enfin, il faut souligner que les recombinaisons ont un rôle déterminant sur l'épaisseur du dispositif, car tous les porteurs générés à plus d'une longueur de diffusion des contacts se recombineront avant d'être extraits. Pour plus de détails sur les mécanismes de recombinaison et le formalisme correspondant, se reporter aux références^[12,13].

10. SRV : « Surface Recombination Velocity ».

I.2.2 L'extraction des électrons et la génération du courant : le rôle de la jonction pn

La clé d'une cellule photovoltaïque réside dans le fait que les électrons et les trous possèdent des charges $-q$ et $+q$ (où $q \approx 1,61 \cdot 10^{-19}$ C est la charge élémentaire). Il suffit donc d'appliquer un champ électrique pour permettre leur séparation. En effet, comme leurs charges sont de signe contraire, les forces qu'ils vont subir seront opposées. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque en silicium, le champ est créé par une variation abrupte du dopage : c'est la *jonction pn*. Elle est réalisée en associant deux semi-conducteurs extrinsèques. Le premier est *dopé n*, il est majoritaire en électrons. Le second est *dopé p*, il majoritaire en trous.

La *dopage* consiste à modifier la concentration en électrons et en trous d'un semi-conducteur intrinsèque par remplacement de certains de ses atomes par des éléments étrangers. Par exemple, du silicium dopé n s'obtient en introduisant des atomes de phosphore. En effet, ce dernier possède cinq électrons de valence, c'est-à-dire un de plus que le silicium. S'il est inséré dans un réseau d'atomes de silicium, une des quatre liaisons qui le lient avec ses voisins sera constituée de trois électrons au lieu de deux. À température ambiante, l'électron excédentaire est libéré de la liaison. L'atome de phosphore devient un donneur ionisé et l'électron peut alors se déplacer au sein du réseau (voir la figure figure I.7a). À l'inverse, du silicium dopé p, qui est appauvri en électrons, s'obtient par substitution du silicium par du bore. En effet, ce dernier ne possède que trois électrons de valence. À température ambiante, l'atome de bore devient un accepteur ionisé et le trou excédentaire est libre de se déplacer au sein du réseau (voir la figure figure I.7b). Dans les deux cas, l'électronneutralité du cristal est conservée. Il y a autant de charges libres que d'impuretés ionisées (donneurs ou accepteurs).

Dans l'industrie photovoltaïque, le dopage en phosphore et en bore sont respectivement de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} et de 10^{16} cm^{-3} . Les concentrations en électrons et en trous sont donc considérablement altérées. Ces modifications déplacent le niveau de Fermi ¹¹ E_f (situé initialement au milieu du gap) vers la bande de conduction pour le silicium dopé n et vers la bande de valence pour le silicium dopé p. La figure I.7 schématise les modifications dues au dopage dans les deux cas.

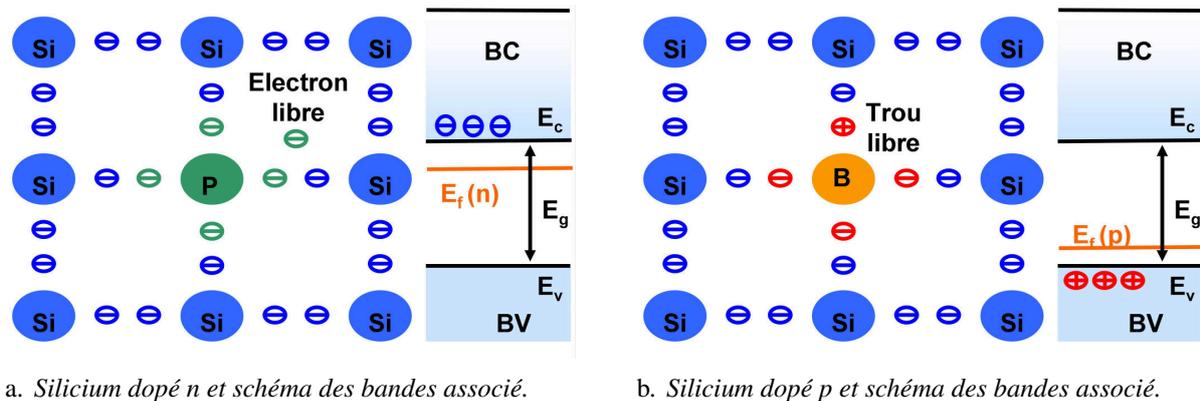


FIGURE I.7: Dopages n et p du silicium et modifications de la structure de bandes associées.

Si maintenant, le silicium de type n est mis au contact du silicium de type p, les électrons libres de la zone n vont pénétrer dans la zone p et se recombiner avec les trous qui sont majoritaires dans cette zone. À l'inverse, les trous de la zone p vont pénétrer du côté n et se recombiner avec les électrons majoritaires. C'est le *phénomène de diffusion*. Il tend à ramener le système à l'équilibre. Or, ces trous et ces électrons qui quittent les zones p et n brisent localement l'électronneutralité et laissent apparaître derrière eux des ions

11. Pour un métal, le niveau de Fermi est défini en première approximation comme le niveau de plus haute énergie occupé par le gaz d'électron libre à $T = 0$ K. Plus généralement (et dans le cas d'un semi-conducteur), il correspond à une énergie caractéristique de la répartition des électrons dans le cristal en fonction de leur énergie : la probabilité de présence d'un électron est de $1/2$ de part et d'autre de E_f .

I.2 Principe de fonctionnement

fixes de bore et de phosphore. Ces derniers qui sont chargés négativement et positivement forment une *zone de charge d'espace ZCE* (appelée également zone de déplétion) dans laquelle les porteurs de charge sont absents et ne neutralisent plus les donneurs ionisés. Par conséquent, il y a formation d'un champ électrique interne E (c'est ce champ qui permet par la suite la séparation des paires photogénérées) orienté de la zone n (zone positive) vers la zone p (zone négative). Il entraîne les porteurs de charge dans le sens opposé au phénomène de diffusion. Les trous minoritaires de la zone n vont vers les électrons minoritaires de la zone p et inversement. C'est le *phénomène de dérive*. L'équilibre est atteint lorsque le phénomène de diffusion est compensé exactement par celui de dérive (dû au champ électrique). En d'autres termes, il y a compensation des courants de porteurs majoritaires (courant de diffusion) et minoritaires (courant de dérive) : le courant total est nul.

Comme le montre la figure I.8, la structure de bandes d'une telle structure est composée de trois zones. Sur celle-ci, les zones p et n qui sont non perturbées sont représentées aux extrémités. La zone de charge d'espace, qui est la seule où l'électroneutralité n'est pas conservée en tout point, est située entre les deux. Il faut également noter que la formation de la jonction pn résulte en un alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux par décalage des bandes de valence et de conduction. Il y a formation d'une *barrière de potentiel* à l'interface (pour plus de détails, voir le paragraphe I.4 page 30 traitant du contact métal/semi-conducteur qui présente des similitudes avec la formation de la jonction pn).

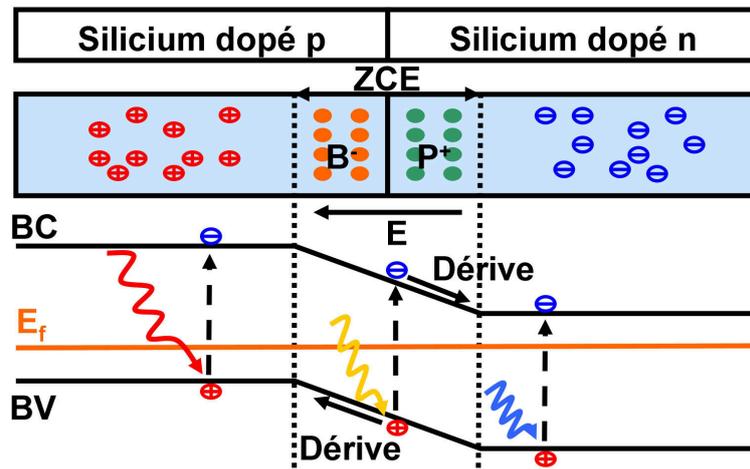


FIGURE I.8: Schéma et structure de bandes d'une jonction pn.

Comme c'est le cas dans un semi-conducteur classique (voir le paragraphe I.2.1 page 9), il y aura génération des paires électron-trou si la jonction est éclairée. En fonction de l'énergie du photon incident et donc de la profondeur de pénétration de ce dernier, plusieurs cas peuvent se présenter (voir la figure I.8) :

- Si la paire électron-trou est générée à l'extérieur de la zone de déplétion : les électrons et les trous qui sont minoritaires dans les zones p et n risquent de se recombiner. En effet, ils sont métastables et caractérisés par une faible durée de vie dans ces zones. Néanmoins, s'ils arrivent à proximité du champ interne, celui-ci les happe et les propulse vers les zones n et p où ils deviennent majoritaires et stables.
- Si la paire électron-trou est générée dans la zone de charge d'espace : elle est immédiatement dissociée par le champ. Les porteurs de charge rejoignent les zones où ils sont majoritaires.

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

opposé au sens du courant photogénéré. Dans cette configuration, il est possible de mesurer la tension qu'il faudrait appliquer aux bornes de la jonction pour annuler le photocourant, c'est la *tension de circuit ouvert* V_{oc} ¹². À l'inverse, si les bornes de la jonction sont reliées à un circuit extérieur non résistif, les électrons photogénérés vont pouvoir quitter la zone n pour rejoindre la zone p (via le circuit extérieur) où ils pourront se recombinaisonner avec les trous. Ils vont donc donner naissance à un *courant de court circuit* I_{sc} ¹³. Dans le cas idéal, celui-ci sera égal au courant photogénéré. Enfin, si la jonction pn est reliée à une résistance non infinie et non nulle, elle se trouve entre les deux configurations précédentes : une puissance électrique est produite.

La jonction pn est donc le cœur de la cellule photovoltaïque. La zone dopée p est appelée *la base* et la zone dopée n est appelée *l'émetteur*. Il faut également remarquer que le champ interne est si intense (environ $10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$) que les porteurs de charge ne suivent plus la loi classique qui relie leur vitesse au champ. Le photocourant est alors indépendant de la tension^[14] (voir la figure I.10 page 19).

I.2.3 Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque

1 Modèle à une diode

D'après les considérations précédentes, une cellule photovoltaïque peut être modélisée par une diode en parallèle avec une source de courant (principe de superposition). Le courant total sous éclairage est alors donné en convention photovoltaïque (convention générateur) par le photocourant I_{ph} auquel se soustrait le courant d'obscurité I_{obs} :

$$I'(V') = I_{ph} - I_{obs}(V') \quad [\text{I.8}]$$

où le courant d'obscurité I_{obs} est la somme des courants de dérive et de diffusion. À l'équilibre, les deux sont égaux au courant de saturation de la diode I_0 , mais ils sont de sens opposés. Ils ont donc une valeur initiale égale à I_0 et $-I_0$.

Lorsque la jonction est polarisée en direct à cause de la génération des paires de porteurs, la barrière de potentiel est abaissée. La probabilité de passage des porteurs majoritaires (courant de diffusion) est multipliée par un facteur exponentiel ($\exp(\frac{qV}{k_B T})$). Par contre, le courant dû au champ interne (courant de dérive) n'est pas affecté, il garde sa valeur initiale ($-I_0$). Jusqu'à maintenant il a été considéré que le courant de diffusion ne variait pas au sein de la zone de déplétion. En fonction de la qualité de la jonction, des recombinaisons supplémentaires (voir le paragraphe 2 page 11) peuvent toutefois avoir lieu lorsque les porteurs traversent cette dernière. Il faut donc ajouter un facteur d'idéalité n_1 au terme exponentiel. Il permet de prendre en compte la probabilité de recombinaison dans la zone de charge d'espace. Finalement, I_{obs} est donnée par la relation de Shockley :

$$I_{obs}(V') = I_0 \exp\left(\frac{qV'}{n_1 k_B T} - 1\right) \quad [\text{I.9}]$$

où $q \approx 1,61 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $k_B \approx 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ sont la charge élémentaire et la constante de Boltzmann. T (en K) est la température, I_0 (en A) est la valeur absolue du courant de dérive. n est le facteur d'idéalité : $n_1 = 1$ dans le cas idéal, $n_1 = 2$ si les recombinaisons dominent et $1 < n_1 < 2$ entre les deux cas.

Cependant, ce modèle est une vision idéale d'une cellule photovoltaïque. Il décrit uniquement le cœur d'une cellule (la jonction pn). Pour le compléter, il faut considérer les défauts de fabrication et les autres composants tels que les contacts métalliques. Comme schématisé sur la figure I.9a, il faut alors ajouter au circuit équivalent :

12. V_{oc} : « open-circuit voltage ».

13. I_{sc} : « short-circuit current ».

I.2 Principe de fonctionnement

- Une résistance série R_S : elle modélise les pertes résistives (par effet Joule) dues au transport des porteurs au sein des différents composants de la cellule (voir la section III.6 page 112). Elle affecte sa puissance en causant une perte de tension :

$$V = V' - I(V)R_S \quad [\text{I.10}]$$

- Une résistance shunt R_{Sh} (en parallèle) : elle traduit les fuites de courant dues aux défauts de fabrication (au niveau des défauts cristallographiques causés par l'endommagement des wafers ou encore sur les bords de la cellule). Ces derniers permettent aux porteurs de charge de traverser la cellule par un autre chemin. Ils ne passent pas par la résistance série et ils réduisent la puissance fournie par la cellule en causant une perte de courant :

$$I(V') = I'(V') - I_{Sh} = I'(V') - \frac{V'}{R_{Sh}} \quad [\text{I.11}]$$

En combinant les équations [I.8], [I.9], [I.10] et [I.11], le courant d'une cellule photovoltaïque en fonction de sa tension est donné par :

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \exp\left(\frac{q(V + IR_S)}{n_1 k_B T} - 1\right) - \frac{V + IR_S}{R_{Sh}} \quad [\text{I.12}]$$

où R_S et R_{Sh} (en Ω) sont les valeurs des résistances série et shunt.

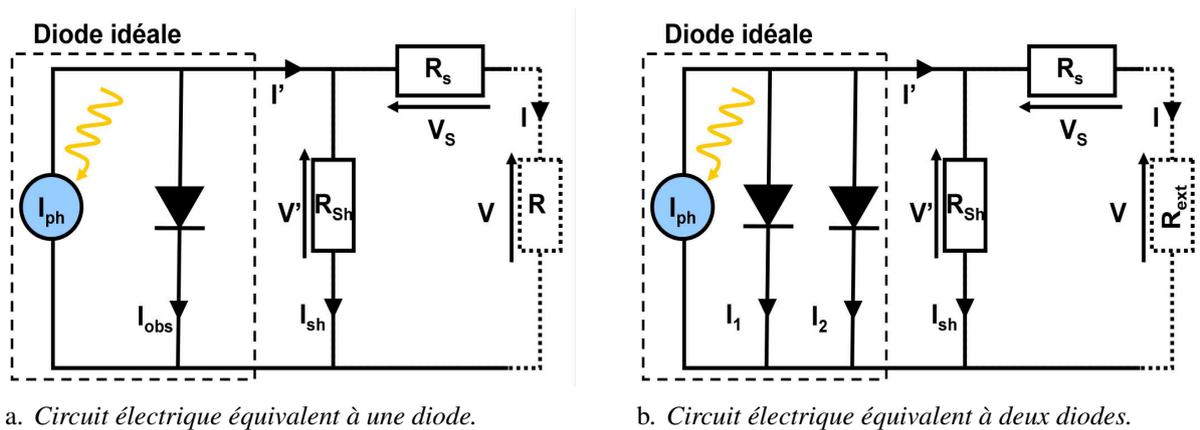


FIGURE I.9: Circuits électriques équivalents à une et à deux diodes d'une cellule photovoltaïque. La partie en pointillés représente le circuit extérieur qui permet de collecter le courant généré par la cellule.

2 Modèle à deux diodes

Pour décrire encore plus précisément le fonctionnement réel d'une cellule, il est possible d'utiliser le modèle à deux diodes en parallèle schématisé sur la figure I.9b. Dans ce cas, le courant d'obscurité est séparé en deux composantes qui font intervenir^[15] :

- Une diode d_1 : elle décrit le fonctionnement de la cellule en dehors de la zone de déplétion (facteur d'idéalité $n_1 \approx 1$).
- Une diode d_2 : elle modélise la diffusion des porteurs et les recombinaisons à l'intérieur de la jonction (facteur d'idéalité $n_2 \approx 2$).

En séparant l'apport de ces deux contributions, l'équation [I.12] devient :

$$I(V) = I_{ph} - I_{01} \left(\exp\left(\frac{q(V + R_S)}{n_1 k_B T}\right) - 1 \right) - I_{02} \left(\exp\left(\frac{q(V + R_S)}{n_2 k_B T}\right) - 1 \right) - \frac{V + IR_S}{R_{Sh}} \quad [\text{I.13}]$$

3 Caractéristique courant tension $I=f(V)$

Le comportement d'une cellule photovoltaïque est résumé par sa caractéristique courant tension $I(V)$ avec ou sans éclairage. Dans le premier cas, elle correspond à celle d'une diode dans l'obscurité auquel s'ajoute la contribution du courant photogénéré^[11]. Une fois mesurée, cette courbe peut être ajustée par les modèles décrits précédemment. Comme schématisé sur la figure I.10, il est également possible d'extraire les principales propriétés électriques d'une cellule grâce à cette caractéristique. Ces dernières sont :

- *Le courant de court-circuit I_{sc} (pour $V = 0$ V).* Il est égal au courant photogénéré I_{ph} (voir l'équation [I.12]). Comme la taille des cellules peut varier, il est généralement plus pratique d'utiliser la densité de courant j_{sc} (en $A \cdot m^{-2}$) pour être comparatif :

$$j_{sc} = \frac{I_{sc}}{S_{cpv}} \quad [I.14]$$

où S_{cpv} ¹⁴ (en m^2) est la surface de la cellule.

- *La tension en circuit ouvert V_{oc} (pour $I = 0$ A).* En considérant le modèle à une diode et en négligeant le terme dépendant de la résistance shunt, elle est reliée à la densité de courant de court-circuit j_{sc} par la relation :

$$V_{oc} \approx \frac{q}{n_1 k_B T} \ln \left(\frac{j_{sc}}{j_0} + 1 \right) \quad [I.15]$$

où j_0 (en $A \cdot m^{-2}$) est la densité de courant de saturation de la diode.

- *La puissance maximale de la cellule P_{mp} ¹⁵.* Le choix de la résistance du circuit extérieur R_{ext} régit la puissance fournie par la cellule. Elle doit donc être soigneusement choisie pour que cette dernière délivre la puissance maximale. Comme pour le courant, il est généralement plus pratique d'utiliser la densité de puissance p_{mp} (en $W \cdot m^{-2}$) définie par :

$$p_{mp} = j_{mp} V_{mp} = \frac{P_{mp}}{S_{cpv}} \quad [I.16]$$

- *Le courant (ou la densité de courant) I_{mp} (ou j_{mp}) et la tension V_{mp} au point de fonctionnement optimal mp de la cellule.*
- *Le facteur de forme (ou facteur de remplissage) FF ¹⁶ :*

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{V_{mp} j_{mp}}{V_{oc} j_{sc}} \quad [I.17]$$

Graphiquement, il correspond à l'aire du rectangle de côté I_{mp} et V_{mp} sur celle du rectangle de côté V_{oc} et I_{sc} . La figure I.10 montre qu'il dépend directement des résistances série (R_S) et shunt (R_{Sh}) contrairement au courant de court-circuit I_{sc} et à la tension en circuit ouvert V_{oc} . Il donne donc une indication sur la qualité de la cellule et sur les pertes résistives au sein de celle-ci. Il est inversement proportionnel à ces dernières.

- *Le rendement η :*

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{incidente}} = \frac{p_{mp}}{p_{incidente}} = \frac{FF V_{oc} j_{sc}}{p_{incidente}} \quad [I.18]$$

Il est la figure de mérite par excellence de la cellule, il traduit la fraction d'énergie solaire convertie en électricité.

14. cpv : cellule photovoltaïque.

15. mp : « maximal power point ».

16. FF : « Fill Factor ».

I.2 Principe de fonctionnement

En règle générale, les cellules photovoltaïques sont testées à 25 °C sous les conditions spectrales AM1.5¹⁷ avec une densité de puissance de $p_{\text{incidente}} = 1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Malgré cette standardisation, les variations de la source lumineuse ou de la température sont des sources d'erreur fréquentes sur beaucoup de systèmes et les mesures restent souvent approximatives^[11]. Pour obtenir des caractérisations plus précises, la procédure est d'envoyer les cellules dans un laboratoire certifié.

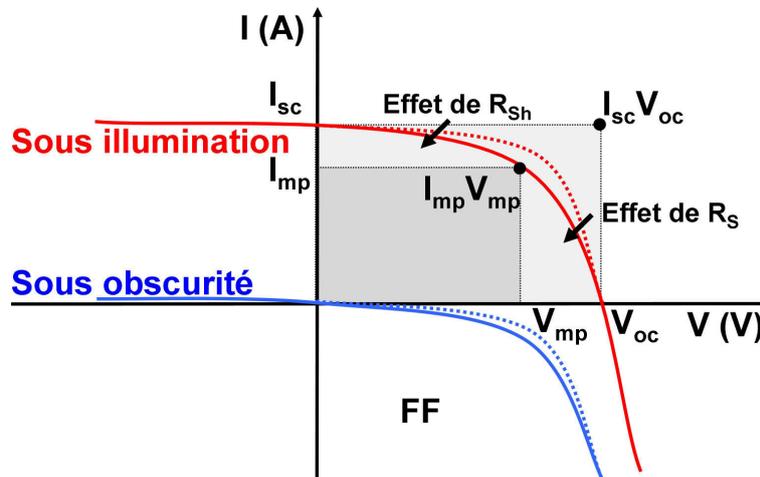


FIGURE I.10: Caractéristique courant-tension $I=f(V)$ d'une cellule photovoltaïque.

D'après l'équation [I.18], V_{oc} , j_{sc} et FF doivent être maximisés pour que le rendement η d'une cellule photovoltaïque soit le plus élevé possible. Néanmoins, ce dernier possède une limite théorique due à différents mécanismes de pertes qui sont explicités dans la section suivante.

I.2.4 Limitations sur le rendement

Le rendement d'une cellule photovoltaïque peut également être décrit, non pas en utilisant les caractéristiques de la cellule, mais en exprimant les différentes sources de pertes^[15]. Parmi celles-ci, il faut distinguer *les pertes fondamentales* qui sont dues à l'utilisation du silicium et *les pertes technologiques* qui sont dues au procédé de fabrication.

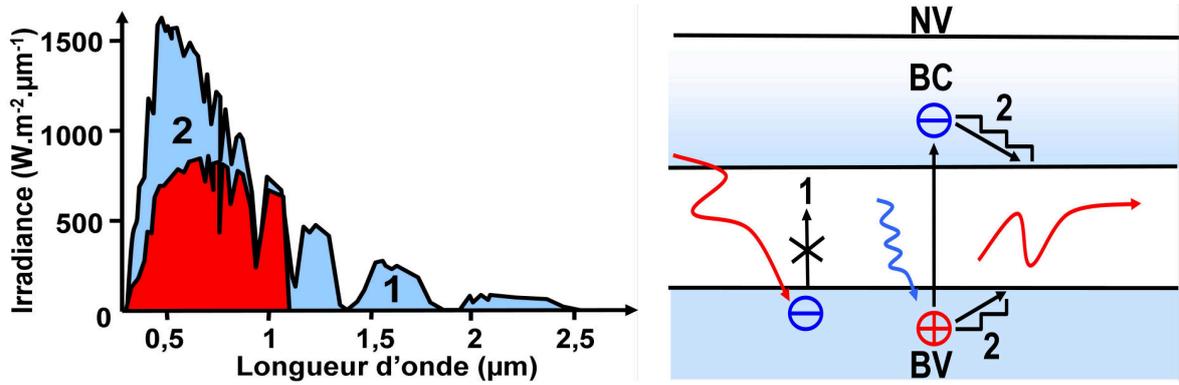
1 Pertes fondamentales

Les pertes fondamentales sont :

1. *Les pertes dues aux photons de faible énergie (ou de grande longueur d'onde)* : les photons avec une énergie inférieure à celle du gap indirect du silicium ($E_g = 1,124 \text{ eV}$) moins celle d'un phonon (absorption assistée), ne peuvent pas être convertis en paires électron-trou. Elles correspondent à la zone 1 sur la figure I.11.
2. *Les pertes par thermalisation des porteurs* : un photon possédant une énergie exploitable par la cellule photovoltaïque peut donner naissance à une seule paire de porteurs. Le reste de son énergie est dissipée sous forme de chaleur par thermalisation des électrons. Elles correspondent à la zone 2 sur la figure I.11.

17. Lors de la traversée de l'atmosphère, les photons solaires sont absorbés et diffusés par les molécules et les particules atmosphériques, ce qui réduit leur nombre et leur énergie. Ces mécanismes sont fonction du nombre de particules et de molécules, mais aussi de la distance parcourue par les photons. Pour simuler cet affaiblissement du rayonnement, une source lumineuse reproduisant le spectre solaire sous les conditions AM1.5 est utilisée. AM signifie « Air Mass » ou masse d'air optique. A cause de l'angle d'incidence du soleil, l'épaisseur effective traversée par les photons avant d'atteindre la Terre est supérieure à celle de l'atmosphère, 1,5 correspond donc à l'épaisseur moyenne égale à 1,5 fois celle de l'atmosphère. Une moyenne est utilisée, car cette valeur dépend de la latitude et de l'heure.

3. *Les pertes par chute de tension* : la V_{oc} devrait théoriquement être égale à la tension du gap $E_g/q = 1,124$ V. Néanmoins, elle est limitée à environ 770 mV^[16] à cause, notamment, des recombinaisons Auger intrinsèques qui sont inévitables (voir le paragraphe 2 page 11).
4. *Les pertes sur le facteur de forme* : la caractéristique courant-tension $I = f(V)$ étant dépendante des facteurs $\exp(\frac{qV}{nk_B T})$ (équations de Boltzmann, voir le paragraphe I.2.3 page 16), elle ne peut pas avoir la forme d'un rectangle de côtés V_{oc} et I_{sc} . Dans le cas idéal, le facteur de forme qui intervient dans l'expression du rendement via l'équation [I.18] page 18 est limité à 89% ^[16].



a. Schéma du spectre solaire AM1.5 (en bleu) et son exploitation par une cellule photovoltaïque (en rouge)^[14].

b. Phénomènes de non-absorption des photons 1 et de thermalisation des porteurs 2.

FIGURE I.11: Schéma de l'exploitation du spectre AM1.5 par une cellule photovoltaïque en silicium et phénomènes associés aux pertes fondamentales 1 et 2.

Les pertes fondamentales ne permettent pas une exploitation totale du rayonnement solaire atteignant la Terre. En première approximation, le rendement d'une cellule photovoltaïque en silicium monocristallin est réduit à la limite théorique dite de Shockley-Queisser^[17] qui est d'environ 33% . Néanmoins, cette valeur a été réévaluée entre 29 et 30% par Tiedje et al.^[16] qui ont notamment pris en compte les recombinaisons Auger au sein de la cellule ainsi que l'épaisseur de cette dernière. Enfin, en améliorant la modélisation de ces recombinaisons, Kerr et al.^[18] ont récemment fixé cette limite à $29,05\%$ pour une épaisseur optimale de $90\mu\text{m}$ de silicium (meilleur compromis entre l'absorption des photons et les recombinaisons des porteurs). Toutefois, cette valeur reste théorique à cause des pertes technologiques qui sont détaillées dans le paragraphe suivant.

2 Pertes technologiques

Les pertes technologiques sont :

□ *Les pertes optiques*, qui peuvent être divisées selon :

1. *Les pertes par réflexions* : la différence d'indice de réfraction entre le silicium et l'air (4 et 1 à 650 nm) entraîne des réflexions à la surface de la cellule. Le silicium monocristallin réfléchit environ 35% de la lumière incidente. Le nombre de photons disponibles pour la conversion est donc limité. Ces pertes sont généralement réduites grâce à une texturation de la surface et à l'application d'une couche antireflet.
2. *Les pertes par ombrage* : une cellule classique est composée de contacts métalliques en face avant, ces derniers ombragent le cœur du dispositif et réduisent le nombre de photons pouvant être convertis. Le taux d'ombrage, défini comme 1 moins le rapport de l'aire couverte par les contacts sur l'aire totale de la cellule ($\%p_o = 1 - S_{\text{métal}}/S_{\text{cpv}}$), est de l'ordre 6 à 10% . Celui-ci ne peut pas être réduit indéfiniment, car la métallisation en face avant doit également tenir compte des pertes résistives qui augmentent si les contacts sont trop étroits.

3. *Les pertes par non-absorption* : la cellule à une épaisseur limitée qui se traduit par un défaut d'absorption de certains des photons qui possèdent pourtant une énergie suffisante. Il est possible de maximiser leur absorption en augmentant leur chemin optique par texturation et réflexion en face arrière.

□ *Les recombinaisons et les pertes résistives* :

4. *Les pertes par recombinaisons* : même si un photon donne naissance à une paire de porteurs, ces derniers ne seront pas forcément collectés à cause des recombinaisons (voir la section 2 page 11). Ces pertes sont définies par le rendement de collecte (ou efficacité quantique). Il correspond au rapport du nombre de porteurs collectés sur le nombre total de porteurs photogénérés. Les recombinaisons, et plus particulièrement la durée de vie des porteurs, dépendent du silicium et du procédé de fabrication de la cellule. Plus le dopage et la concentration en défauts/impuretés augmentent, plus il y a de recombinaisons. Néanmoins, le rendement de collecte peut être optimisé grâce à des techniques spécifiques telles que le confinement des électrons par création d'un champ de surface arrière (ou BSF¹⁸).

5. *Les pertes résistives* : la résistance série et la résistance shunt conduisent à des pertes résistives par dissipation de puissance par effet Joule ($P = R.I^2$) au sein des différents composants. Ainsi, il est nécessaire de minimiser la résistance des divers composants. Par exemple, les contacts en face avant doivent présenter une faible résistance de ligne R_l et de contact R_c (voir le paragraphe II.1 page 45).

Ces différentes pertes doivent donc être réduites pour maximiser le rendement des cellules. Toutefois, il est souvent nécessaire de trouver un compromis, notamment entre les pertes optiques et électriques. Par exemple, un contact doit être assez volumineux pour assurer un transport du courant peu résistif, mais une augmentation de sa section va souvent de pair avec une hausse du taux d'ombrage. En pratique, un fort ratio hauteur/largeur AR ¹⁹ du contact permet de réduire à la fois les pertes résistives et optiques (voir le paragraphe II.1 page 45). De même, les contacts ne doivent pas être trop éloignés pour réduire les pertes dues au transport du courant dans l'émetteur. Cependant, la réduction de cette distance augmente le taux d'ombrage. En pratique, la distance optimale est trouvée grâce au calcul des pertes de puissance.

Quoi qu'il en soit, toutes ces pertes cumulées induisent une diminution considérable du rendement obtenu expérimentalement. La meilleure cellule en silicium fabriquée à ce jour est la cellule PERL²⁰ de Zhao et al.^[10,19,20] (voir le paragraphe 1 page 72) qui possède un rendement avoisinant les 25 % et un facteur de forme de 82,8 % (à comparer avec les 29 % et 89 % théoriques). Cependant, elle a été réalisée à l'échelle du laboratoire avec des procédés majoritairement issus de la microélectronique qui restent bien trop coûteux pour être utilisés industriellement. Les procédés utilisés en production de masse conduisent à une nouvelle chute de rendement. À l'heure actuelle, suivant les technologies et les matériaux utilisés, le rendement des cellules en silicium s'échelonne entre 16 et 25 %^[10]. Néanmoins, les industriels et les scientifiques admettent qu'un rendement supérieur à 26 % pourrait être atteint dans les années à venir^[21].

I.3. Procédé standard de fabrication des cellules

Alors que les premières cellules étaient simplement constituées d'une jonction pn et de contacts, la nécessité d'améliorer le rendement a donné naissance au développement de diverses techniques de réduction des pertes. Le paroxysme de cette course au rendement sur les cellules en silicium ayant été atteint il y a maintenant plus de 10 ans^[10,19,20]. Cependant, comme cela a été mentionné à la fin du paragraphe précédent, à l'échelle industrielle l'objectif d'obtenir des cellules à haut rendement est pondéré par leur coût de fabri-

18. BSF : « Back Surface Field »

19. AR : « Aspect Ratio »

20. PERL : « Passivated Emitter Rear Locally Diffused ».

cation. En effet, la plupart des technologies et des matériaux sont sélectionnés pour permettre d'obtenir le meilleur compromis qualité/prix. Par conséquent, les cellules photovoltaïques sont généralement basées sur une structure standard, dite *Al-BSF*²¹, qui est fabriquée selon l'empilement suivant : *argent/couche antireflet/silicium n/silicium p/aluminium*. De même, les technologies pour réaliser ces cellules ont été standardisées. Actuellement, le procédé utilisé (avec plus ou moins de modifications) par la plupart des industriels est schématisé sur la figure I.12. Dans la section suivante, chacune des étapes de fabrication est brièvement discutée (pour plus de détails, voir^[7,11,15,22,23] par exemple).

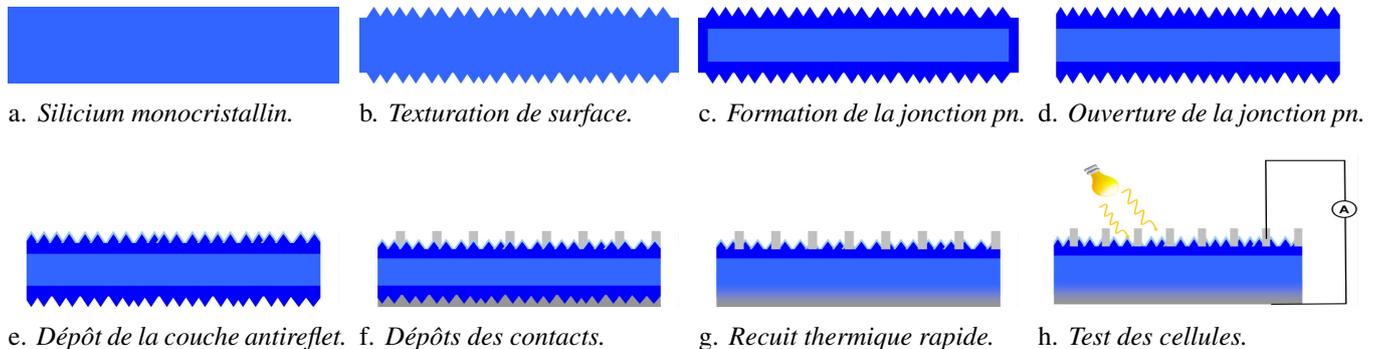


FIGURE I.12: Schéma du procédé standard de fabrication des cellules en silicium.

a. Matériau de départ

D'un point de vue purement théorique, le gap indirect de 1,124 eV du silicium est moins adapté que le gap direct de certains semi-conducteurs tels que l'arséniure de gallium (GaAs). Néanmoins, il est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (environ 27 %) et c'est un matériau utilisé depuis longtemps dans l'industrie microélectronique. Sa métallurgie est donc l'une des mieux maîtrisées. À ce jour, il est possible d'obtenir du silicium pur à plus de 99,999 999 999 % (11N) pour le secteur microélectronique. Dans l'industrie photovoltaïque, il est plus courant d'utiliser du silicium d'une pureté allant de 99,9999 à 99,999 999 9 % (6N à 9N). De plus, le silicium est stable, non toxique, relativement peu coûteux et il présente de bonnes propriétés électriques.

C'est pour toutes ces raisons que les cellules photovoltaïques basées sur ce matériau sont les plus abondantes sur le marché (85 à 90 %)^[31]. A cause de la meilleure résistance aux radiations du silicium dopé au bore (dopage p) et à l'utilisation historique des cellules pour l'alimentation des satellites^[24], c'est ce type de substrat qui est encore majoritairement utilisé aujourd'hui. Le matériau de départ peut être du silicium monocristallin, polycristallin ou multicristallin^[11,25] :

- *Le silicium monocristallin* (taille de grain supérieure à 10 cm) est généralement obtenu par la méthode Czochralski (CZ-Si) : un germe monocristallin est trempé à la surface du silicium liquide contenu dans un creuset en quartz qui se solidifie sur le cristal plus froid (épitaxie en phase liquide). Un léger tirage vers le haut, tout en le faisant tourner, permet alors de faire croître un lingot en quelques heures. Le diamètre de ce dernier dépend de la vitesse de tirage et de la température du bain. L'utilisation de creusets en quartz entraîne néanmoins la libération d'oxygène qui va former des complexes avec le bore. Ces derniers sont responsables d'une diminution de la durée de vie des porteurs^[26,27] et donc de la dégradation des propriétés des cellules (LID)²². Du silicium plus pur peut être obtenu par fusion en zone flottante (FZ-Si)²³, mais le procédé reste très coûteux. Quel que soit le procédé choisi, c'est généralement du silicium <100> qui est produit pour permettre la texturation de surface des cellules.
- *Le silicium polycristallin* (PC-Si, taille de grain comprise entre 1 μm et 1 mm) et *le silicium multicris-*

21. Al-BSF : « Aluminium-Back Surface Field ».

22. LID : « Light-Induced Degradation ».

23. FZ-Si : « Float Zone ».

*tallin*²⁴ (MC-Si, taille de grain comprise entre 1 mm et 10 cm) sont utilisés pour leur faible coût. Par exemple, le silicium polycristallin peut être synthétisé en refroidissant lentement du silicium liquide dans un creuset (solidification directionnelle), ce qui simplifie grandement sa production. Néanmoins, sa qualité est moindre que celle du silicium monocristallin à cause de la présence de joints de grains. Ces derniers sont responsables de défauts qui favorisent les recombinaisons et réduisent la durée de vie des porteurs (voir paragraphe 2 page 11). De plus, ils limitent la mobilité des porteurs (notion utilisée pour caractériser leur difficulté à se déplacer sous l'effet d'un champ électrique) par ségrégation d'impuretés^[28] et ils augmentent le shunt de la jonction en fournissant des chemins alternatifs au courant.

Aujourd'hui, il faut rajouter à cette liste le silicium « *mono-like* » ou « *quasi-mono* » qui tente d'allier la qualité du silicium monocristallin et le faible coût de production du silicium multicristallin. Il est obtenu par refroidissement dans un lingot contenant un germe monocristallin. Le silicium résultant est alors composé de larges cristaux. Il commence à être utilisé dans le secteur photovoltaïque. Quel que soit le procédé utilisé, du bore est ajouté lors de la réalisation des lingots afin d'obtenir la base dopée p de la cellule photovoltaïque. Elle possède une concentration en atome accepteur N_A de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} .

Une fois que le lingot de silicium est obtenu, il est d'abord découpé en petites briques à l'aide d'une scie à ruban. Puis, celles-ci sont réduites en wafers grâce à une scie à fils. Théoriquement et dans le cas d'un dispositif permettant de piéger correctement la lumière, seulement $90 \mu\text{m}$ d'épaisseur sont nécessaires pour absorber la quasi-totalité des photons^[16,18]. Comme le coût d'une cellule est directement lié à la quantité de silicium utilisée, il serait très avantageux de fabriquer des wafers d'une telle épaisseur. Grâce aux progrès faits dans le sciage des lingots, les techniques de découpe actuelles arrivent à ce niveau de précision, mais le taux de casse des cellules devient alors trop important. De plus, une épaisseur trop faible entraîne une courbure des cellules importante après le recuit final (« bowing effect »)^[29-31] à cause de la différence de coefficient d'expansion thermique entre le silicium et l'aluminium qui est déposé sur la face arrière. Dans ce cas, elles sont inutilisables pour la mise en module.

Aujourd'hui, l'épaisseur moyenne des wafers est donc de l'ordre de 120 à $200 \mu\text{m}$. Concernant leur taille, d'un côté l'augmentation de la surface des wafers permet de réduire les coûts de production (comme en microélectronique). D'un autre côté, des cellules trop grandes sont limitées par leur résistance série et par la taille finale des modules^[15]. Par conséquent, elles ont une dimension standard de $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$ ($5 \times 5 \text{ in}^2$) ou $15,6 \times 15,6 \text{ cm}^2$ ($6 \times 6 \text{ in}^2$, plus fréquent). Pour augmenter leur nombre par module, elles ont généralement une forme carrée ou pseudo-carrée .

b. *Traitement de surface et texturation*

Le sciage des lingots entraîne la formation de dommages à la surface des wafers. La surface est de mauvaise qualité et les défauts peuvent causer une fracture du wafer lors de la réalisation de la cellule. De plus, le nombre de recombinaisons surfaciques est accru. Il est donc nécessaire de graver environ $10 \mu\text{m}$ sur chaque face à l'aide d'une solution basique.

Dans le même temps, les wafers monocristallins subissent une structuration de surface (texturation) afin de réduire leur réflectivité. Pour ce faire, ils sont généralement trempés dans une succession de bains à base d'alcool, de potasse et d'additifs^[32]. Le silicium subit dans ce cas une gravure anisotrope, les plans $\langle 111 \rangle$ sont attaqués beaucoup moins vite que les plans $\langle 100 \rangle$ ^[33]. Finalement, des pyramides d'une taille de 5 à $10 \mu\text{m}$, qui forment un angle de $54,74^\circ$ avec la surface, sont créées de façon aléatoire (voir la figure I.13b). La réflexion de la lumière incidente passe alors de plus de 35% à moins de 15% grâce aux réflexions multiples sur les pyramides qui augmentent le nombre de rayons lumineux atteignant le cœur de la cellule (voir la figure I.13a). Comme les rayons incidents n'arrivent plus perpendiculairement à la

24. Mis à part la taille des grains, le silicium polycristallin et le silicium multicristallin ont des propriétés relativement similaires. Comme une taille de grain supérieure est bénéfique pour limiter les pertes (moins de recombinaisons et mobilité des porteurs plus élevée), c'est généralement le silicium multicristallin qui est utilisé.

surface, la distance qu'ils parcourent au sein de la cellule est également augmentée. Enfin, en fonction de l'angle d'incidence, certains rayons lumineux réfléchis en face arrière seront piégés au sein de la cellule. Un piégeage optique important peut leur permettre de parcourir 50 fois l'épaisseur réelle de cette dernière. Pour les cellules industrielles, cette valeur est plus proche de 5 à 10^[34]. Grâce à la combinaison de ces phénomènes, le nombre de photons convertis augmente considérablement^[35].

Dans le cas du silicium multicristallin, la gravure basique n'est pas appropriée à cause de la nature aléatoire de l'orientation des cristaux à la surface du wafer. Des techniques telles que la gravure RIE²⁵ ont donné de bons résultats^[36] (réflectivité de l'ordre de 10 % réduite à 4 % avec une couche antireflet), mais leur coût reste prohibitif pour une introduction dans un environnement industriel. Par ailleurs, la forte surface développée entraîne une augmentation des recombinaisons de surface si cette dernière n'est pas correctement passivée par la suite. La technique généralement retenue est donc la texturation dans des bains acides^[36] (HF – HNO₃ – H₂O et HF – HNO₃). Elle forme une surface dentelée avec des structures arrondies (voir la figure I.13c) qui permet d'obtenir une réflectivité de l'ordre de 27 % qui est réduite à 8 % avec une couche antireflet. Enfin, il faut noter que la texturation des cellules conduit généralement à une hausse des recombinaisons à cause de la moins bonne passivation des grandes surfaces développées et qu'elle influence également la géométrie des contacts déposés.

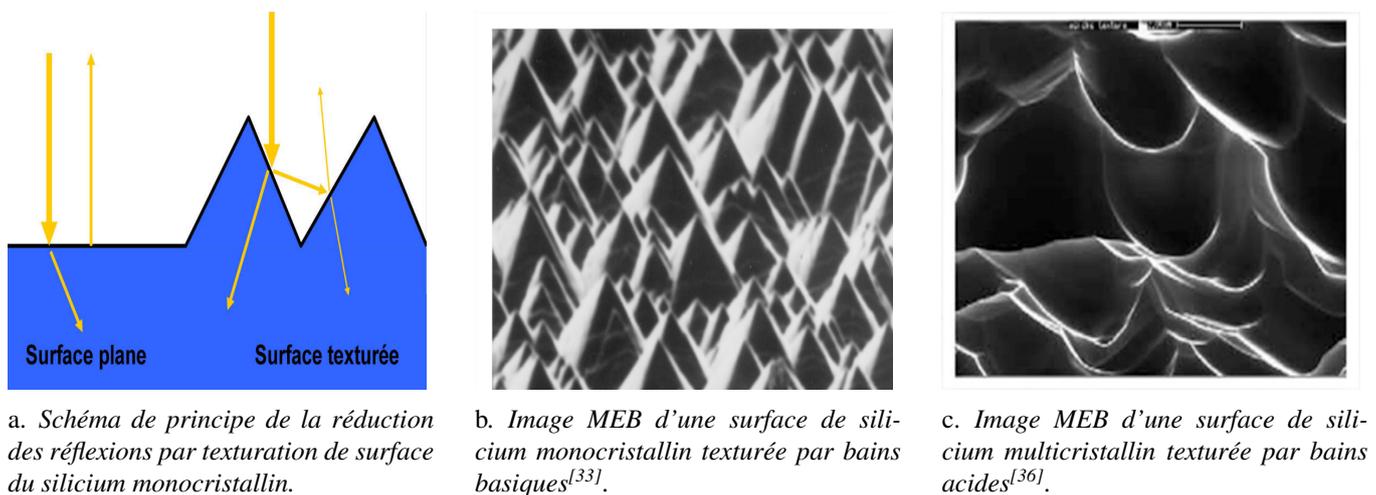


FIGURE I.13: Schéma de principe et images MEB de différentes texturations de surface.

c. Formation de la jonction pn

Après l'étape de texturation, les wafers sont nettoyés grâce à une succession de bains acides permettant de neutraliser les impuretés métalliques ainsi que les déchets basiques restant en surface. Cette étape est nécessaire pour maximiser la longueur de diffusion des porteurs et limiter les recombinaisons^[15]. Une fois que le wafer est propre, l'émetteur et la jonction pn sont créés par dopage et diffusion du phosphore dans le wafer qui contient déjà du bore (ajouté lors de sa fabrication). Cette étape est réalisée grâce à l'un des trois procédés suivants^[7,37] :

- *Dopage par diffusion dans un four en quartz* : les cellules sont d'abord chargées en lots dans un tube en quartz entouré de résistances chauffantes. Elles sont gardées à une température de l'ordre de 800 à 900 °C pendant plusieurs minutes. En même temps, du phosphore est injecté sous forme gazeuse grâce à du POCl₃ liquide porté par un mélange gazeux de N₂ et O₂. Un verre de phosphore P₂O₅ se forme à la surface. Il permet aux atomes de phosphore de diffuser jusqu'à une profondeur d'environ 0,5 μm pour former la jonction pn. Il faut noter que la structure de la cellule résultante est de la forme npn car le dopant diffuse sur toutes les faces durant ce procédé. Cette technologie est actuellement la plus utilisée dans l'industrie.

25. RIE : « Reactive-Ion Etching »

I.3 Procédé standard de fabrication des cellules

- *Dopage par diffusion dans un four convoyeur* : la source dopante (telle que du H_3PO_4 liquide ou du P_2O_5 solide) est déposée sur le wafer par sérigraphie ou par spray. Par la suite, le wafer passe dans un four à convoyeur pour que les atomes de phosphore diffusent et forment la jonction pn.

Comme l'illustre la figure I.14a, dans les deux cas précédents, la création de la jonction pn entraîne l'apparition d'un verre amorphe de P_2O_5 à la surface des wafers, ce qui requiert un nettoyage chimique ultérieur. De plus, ces techniques nécessitent l'emploi d'une forte concentration en dopants, de l'ordre de la limite de solubilité du phosphore dans le silicium (environ $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ entre 850 et 950 °C^[37]). Une telle concentration induit des effets de forts dopages²⁶. Elle conduit également à la création d'une zone morte²⁷ en surface de la cellule. Dans cette dernière, les paires photogénérées ont plus de chances de se recombinaison avec les dopants que d'être collectées par les contacts. Comme ce sont les photons les plus énergétiques qui sont absorbés dans les premiers micromètres de la cellule, les cellules résultantes possèdent généralement une faible réponse dans le bleu et dans l'UV à cause de l'inactivité de cette zone. Ainsi, jusqu'à 30 % de la lumière incidente est perdue. Le courant et la tension sont considérablement réduits.

- *Dopage par implantation ionique* : la source dopante qui est généralement sous forme gazeuse est composée d'ions phosphores qui sont accélérés vers la cellule pour être implantés à la surface de celle-ci. Ce procédé possède de multiples avantages en comparaison des deux premiers^[37,39,40]. Il permet notamment de contrôler très précisément le profil de dopage, réduisant ainsi l'effet néfaste de la zone morte (voir la figure I.14b). De plus, l'étape d'ouverture de la jonction pn est supprimée, car cette dernière est créée sur une seule des faces de la cellule. Comme il n'utilise pas d'autre source que les ions de phosphore, il n'est plus nécessaire de nettoyer la cellule après dopage. Enfin, un avantage non négligeable est la croissance d'une couche d'oxyde thermique (SiO_2) qui améliore la passivation. Issue de la microélectronique, l'implantation ionique a longtemps été considérée comme trop chère et trop lente pour être appliquée à la production industrielle de cellules photovoltaïques. Néanmoins, les récentes avancées des équipementiers permettent à ce procédé d'entrer peu à peu dans les lignes de production, améliorant ainsi la qualité des émetteurs. Les principaux inconvénients de cette technologie sont la nécessité d'un recuit après implantation (pour activer les donneurs et supprimer les défauts structurels dus au bombardement ionique), une possible réduction de l'effet getter (voir le paragraphe g. page 28) due à l'absence du verre de phosphore ainsi qu'une éventuelle implantation d'impuretés non désirées.

Quel que soit le procédé utilisé, l'émetteur est caractérisé par son profil de dopage après la formation de la jonction. Il est défini par la concentration en donneur $N_D(x)$ (ou le dopage) en fonction de l'épaisseur x des atomes dopants. Il peut être mesuré par SIMS²⁸ (mesure de tous les atomes dopants) ou ECV²⁹ (mesure des atomes dopants ionisés). Cependant, il est bien plus pratique de mesurer sa résistance carrée $R_{\square,e}$ (en Ω/\square) à l'aide d'un appareil quatre pointes. Cette dernière est donnée par l'intégration couche à couche des résistances infinitésimales du profil :

$$R_{\square,e} = \frac{1}{\int_0^{x_j} q\mu(x, N_D)N_D(x) dx} \quad [\text{I.19}]$$

où $q \approx 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ est la charge de l'électron. x_j (en m) est la profondeur de la jonction à laquelle la concentration en donneur N_D de l'émetteur est égale à la concentration en accepteur de la base N_A ($\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), $\mu(x, N_D)$ est la mobilité des porteurs de charge (en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) qui dépend de la profondeur dans le silicium, mais aussi de N_D . Dans l'approximation d'un profil de dopage gaussien, $N_D(x)$ peut être

26. Les forts dopages peuvent conduire à un changement de la structure de bandes, à une augmentation des recombinaisons (caractérisée par une décroissance du temps de vie des porteurs et de leur longueur de diffusion) ainsi qu'à une dégénérescence de l'émetteur (le niveau de Fermi passe au-dessus du bas de la bande de conduction)^[38].

27. Connue sous le terme anglais « dead layer ».

28. SIMS : « Secondary Ion Mass Spectrometry ».

29. ECV : « Electrochemical Capacitance-Voltage ».

défini par la relation^[34] :

$$N_D(x) = N_D \exp\left(\frac{-(x - x_p)^2}{x_d^2}\right) \quad [\text{I.20}]$$

où N_D (en m^{-3}) est la concentration de donneur au pic de concentration, x_p (en m) est la profondeur du pic et x_d un facteur de profondeur.

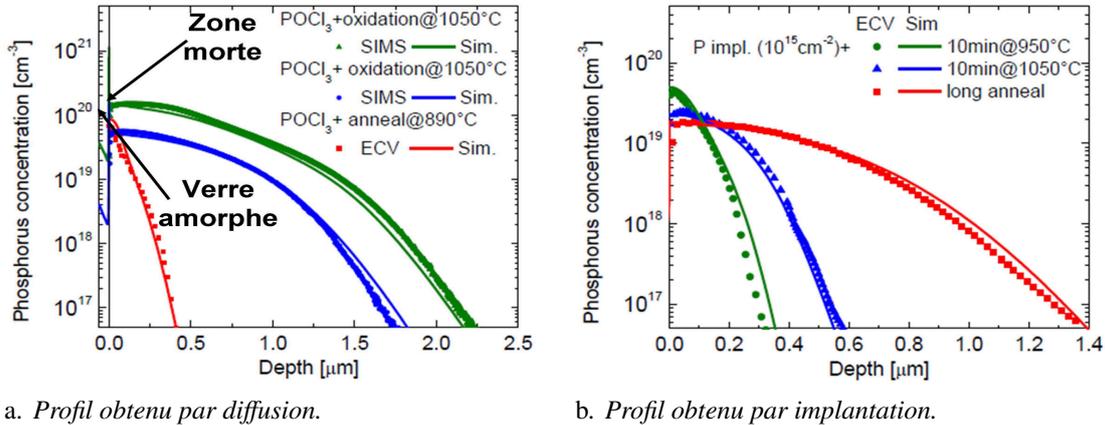


FIGURE I.14: Comparaison des profils de dopage obtenus par diffusion et implantation^[41].

Typiquement, une forte concentration en donneur (faible $R_{\square,e}$) est nécessaire à la formation de contacts ohmiques sur la face avant de la cellule (voir la section I.4 page 30), d'autant plus que les contacts sont localisés sous une grille métallique (contrairement au cas de la face arrière). En contrepartie, l'augmentation du dopage de l'émetteur augmente le taux de recombinaisons (voir le paragraphe 2 page 11). Pour maximiser le rendement, il faut donc trouver un compromis entre des contacts avec de bonnes propriétés électriques et un nombre de recombinaisons limité. À l'échelle industrielle, la difficulté d'obtenir des contacts ohmiques conduit généralement à utiliser un émetteur fortement dopé, caractérisé par une concentration en phosphore N_D d'environ 10^{20} cm^{-3} à la surface et une épaisseur de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ ($R_{\square,e} \approx 65 \Omega/\square$).

Il est néanmoins possible de concilier les deux aspects précédemment discutés en optimisant la prise de contact sur des substrats moins dopés ou en utilisant *un émetteur sélectif*. Ce concept consiste à sur-doper localement l'émetteur sous les contacts^[42]. Dans ce cas, le fort dopage sous la grille métallique permet à la fois d'obtenir une faible résistivité de contact (grâce à la diminution de la barrière de potentiel à l'interface, voir la section I.4 page 30) et de limiter les recombinaisons sous ces derniers (grâce à une passivation par effet de champ, voir le paragraphe e.). D'un autre côté, l'émetteur reste faiblement dopé entre les contacts, ce qui maximise la tension en circuit ouvert grâce à la réduction des recombinaisons^[15].

d. Ouverture de la jonction pn

Après la diffusion, la zone n est également présente sur les bords de la cellule (sauf dans le cas de l'implantation ionique), le haut et le bas de la cellule sont alors connectés. Pour supprimer cette région, les cellules sont gravées à l'aide d'un plasma (CF_4 , SF_6) ou d'un laser.

e. Dépôt de la couche antireflet et de passivation

Pour réduire davantage les pertes optiques, une couche antireflet transparente est déposée sur la face avant. Elle limite les réflexions grâce aux effets d'interférences. En choisissant correctement son épaisseur d_{car} ³⁰ et son indice de réfraction n_{car} , il est possible de créer une onde réfléchie à l'interface couche antireflet/silicium qui sera en opposition de phase avec celle qui est réfléchie à l'interface air/couche antireflet.

30. car : couche antireflet.

I.3 Procédé standard de fabrication des cellules

Ainsi, les interférences destructives obtenues annulent la réflexion du rayon lumineux incident. Les lois de l'optique permettent de calculer simplement l'indice et l'épaisseur optimaux de cette couche :

$$n_{car} = \sqrt{n_0 n_{Si}} \quad [I.21]$$

et

$$d_{car} = \frac{\lambda(2m + 1)}{4n_{car}} \quad [I.22]$$

où n_{car} , n_0 et n_{Si} sont les indices de réfraction de la couche antireflet, de l'air et du silicium. m est un entier positif, généralement égal à 1 (pour limiter l'épaisseur de la couche antireflet), d_{car} (en m) est l'épaisseur de la couche antireflet et λ (en m) est la longueur d'onde. Il est d'usage de fixer cette dernière à 600 nm, car le flux de photons solaires atteint un maximum à cette longueur d'onde. Selon ces équations, l'indice de réfraction de la couche antireflet doit alors être proche de 2 et son épaisseur proche de 75 nm. Ces valeurs sont légèrement modifiées ($n_{car} \approx 2,4$ et $d_{car} \approx 65$ nm) si les calculs prennent en compte l'encapsulation dans le polymère EVA³¹ lors de la mise en module³². Les pertes par réflexion peuvent être encore réduites en utilisant des dispositifs à double couche antireflet^[19,20], mais cette méthode reste coûteuse pour être appliquée aux cellules industrielles.

Grâce à de relativement bonnes propriétés optiques ($n_{SiN} \approx 2,2$ à 633 nm), c'est du nitrure de silicium amorphe hydrogéné a-SiN_x : H (contenant jusqu'à 40 at.% d'hydrogène^[71]) déposé par PECVD³³ à environ 400 °C qui est généralement utilisé. Comme l'illustre la figure I.15, le coefficient de réflexion moyen passe de 37 % pour du silicium monocristallin à moins de 5 % après texturation et dépôt de la couche de nitrure.

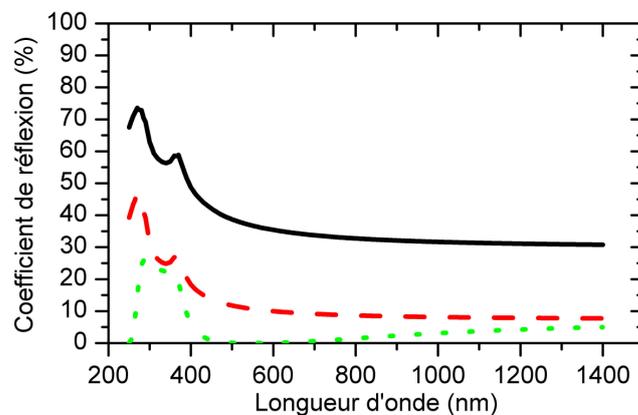


FIGURE I.15: Coefficient de réflexion du silicium monocristallin avant traitement (ligne continue), après texturation (ligne discontinue) et après dépôt de 70 nm de nitrure de silicium (ligne pointillée)^[34,45,46].

Toutefois, l'avantage de ce matériau réside également dans ses propriétés de passivation qui permettent de limiter la vitesse de recombinaison de surface SRV (voir le paragraphe 2 page 11). D'après l'équation [I.7] page 13, il est possible de réduire celle-ci en limitant soit la concentration en porteurs minoritaires, soit le taux de recombinaison (qui dépend de la densité de centres recombinants). Pratiquement, elle est donc réalisée suivant deux mécanismes^[47,48] :

1. *La passivation chimique ou par neutralisation des défauts* : en comblant les liaisons pendantes, grâce aux atomes d'hydrogène, de silicium ou d'azote de la couche de nitrure, les défauts sont passivés. Leur densité diminue et le nombre de recombinaisons est réduit.

31. EVA : Ethylène Vinyle Acétate.

32. Des calculs encore plus complexes peuvent prendre en compte la variation de l'indice de la couche antireflet en fonction de la longueur d'onde ainsi que l'absorption dans la couche antireflet et dans l'encapsulant^[43,44].

33. PECVD : « Plasma- Enhanced Chemical Vapor Deposition ».

2. *La passivation par effet de champ* : la présence de charges fixes positives à proximité de la surface, qui sont dues aux défauts structuraux (défauts K^+) à l'interface de la couche de nitrure^[47,49], conduit à une courbure des bandes qui va repousser les trous et empêcher leur recombinaison avec les électrons. Cette passivation est basée sur le même principe que celle créée par le champ de surface arrière (voir le paragraphe g.).

Pour résumer, une bonne passivation de surface doit présenter une faible densité de liaisons pendantes combinée à une forte densité de charges fixes. Il faut néanmoins noter que le premier mécanisme semble dominant dans le cas d'une passivation par le nitrure de silicium hydrogéné et que ce mécanisme est nettement renforcé par le recuit des cellules^[50] (voir le paragraphe g.).

Enfin, cette couche permet également de passiver les défauts dans le volume de la cellule^[47,51] (principalement dans le cas d'une utilisation sur du silicium multicristallin pour passiver les joints de grains, les dislocations, etc.). Comme ces derniers créent des niveaux dans le gap du silicium, ils favorisent les recombinaisons SRH. Lors du recuit, ces défauts seront passivés chimiquement grâce à la diffusion de l'hydrogène provenant de la couche de nitrure dans le wafer.

f. Dépôts des contacts

Après le dépôt de la couche antireflet par PECVD, les contacts en face avant et en face arrière sont déposés grâce au procédé de sérigraphie. Généralement, des bandes d'argent (1,5 cm de large) sont d'abord imprimées sur la face arrière pour permettre l'interconnexion des cellules lors de la mise en module. Ensuite, une seconde impression permet de déposer une couche épaisse d'aluminium (environ 20 μm) sur la quasi-totalité de l'arrière de la cellule. Elle va permettre l'extraction du courant en face arrière et la formation du BSF lors du recuit final (voir le paragraphe g.). Enfin, c'est au tour des contacts en face avant d'être imprimés grâce à une pâte à base d'argent. Une grille de métallisation optimisée est conçue afin de concilier le passage des photons incidents et la limitation des pertes résistives (voir la section III.6.3 page 116). Pour évaporer les solvants contenus dans les pâtes, chaque impression est séparée de la suivante par une étape de séchage à environ 200 °C. Ils limitent l'effondrement des contacts et évitent une éventuelle contamination de la cellule durant les manipulations ultérieures. Plus d'informations sur le procédé de dépôt, sur la composition des pâtes, etc. sont données tout au long du chapitre II page 45.

g. Recuit thermique rapide

Après le dépôt des contacts par sérigraphie, la cellule subit un traitement thermique avec une montée à haute température (environ 800 °C), qui lui permettra d'obtenir ses propriétés finales. Ce procédé est dénommé RTA³⁴. Il est réalisé dans un four à lampes infrarouges (IR), décomposé en plusieurs zones. Chacune a un rôle distinct (voir le paragraphe 2 page 51). Ce recuit est sûrement l'étape la plus importante du procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque, car il permet^[51-53] :

- ❑ *La formation finale des contacts en face avant* durant laquelle la pâte déposée va graver la couche antireflet pour venir prendre le contact avec l'émetteur. Un frittage de l'argent a également lieu pour fournir au contact sa résistivité finale. Ces mécanismes sont décrits en détail dans la section II.2.2 page 52 du chapitre suivant.
- ❑ *La formation finale du contact en face arrière* par frittage de l'aluminium.
- ❑ *La création d'un BSF* uniforme en face arrière, par formation d'un alliage d'aluminium et de silicium (eutectique AlSi à 577 °C) d'environ 5 μm de profondeur^[54]. L'aluminium étant un atome accepteur pour le silicium, l'alliage fortement dopé p (p^+) va conduire à la formation d'une barrière de potentiel (voir la figure I.16) grâce à la différence de concentration en trous entre le BSF (qui est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3}) et la base (qui est de l'ordre de 10^{16} cm^{-3}). Une jonction pp^+ similaire à la jonction pn est créée^[51]. Comme le fort champ associé est dirigé dans le même sens que celui de la jonction

34. RTA : « Rapid thermal Anneal ».

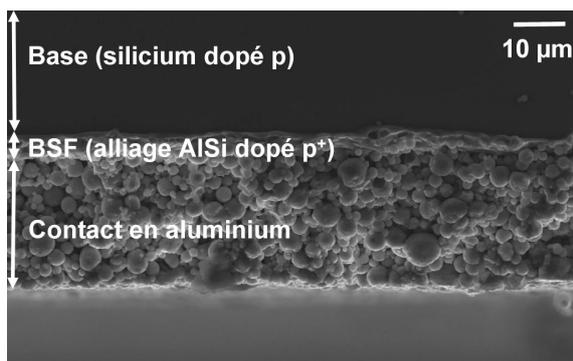
I.3 Procédé standard de fabrication des cellules

pn, il repousse les électrons (porteurs minoritaires) dans la base. Il limite donc les recombinaisons avec les trous atteignant le contact : la face arrière est passivée, I_{sc} augmente grâce à une meilleure extraction des porteurs (photogénérés par des photons ayant une longueur de pénétration importante, c'est-à-dire ceux possédant une grande longueur d'onde) et V_{oc} est également améliorée grâce à la réduction de I_{obs} . L'aluminium joue également le rôle de réflecteur arrière. Il permet aux photons non absorbés d'être réfléchis vers le cœur de la cellule.

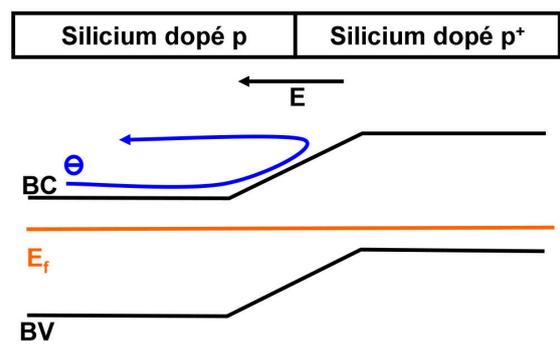
Il faut toutefois souligner que l'utilisation de l'aluminium pour former un BSF reste doublement problématique. D'un côté, il cause une déformation de la cellule^[29-31] (trop grande différence entre son coefficient d'expansion thermique et celui du silicium) qui augmente lorsque l'épaisseur du substrat diminue. Si elle est trop importante, elle a un impact considérable sur le taux de casse. D'un autre côté, même si le BSF permet de repousser les électrons dans la base, il est également responsable de la formation de défauts recombinants en face arrière. Parmi les solutions envisagées pour résoudre ces problèmes, la formation d'un BSF local (réalisé par exemple sur la structure PERL, voir le paragraphe 1 page 72), permettrait également d'améliorer la passivation de la face arrière (dans ce cas la passivation est assurée par une couche d'oxyde telle que l' Al_2O_3). Néanmoins, les procédés nécessaires pour obtenir ce type de structure à faible coût, tels que le procédé LFC³⁵, sont toujours en cours de développement^[55].

- ❑ Une hydrogénation des défauts en volume, notamment des joints de grains du silicium multicristallin, grâce au dégazage de l'hydrogène contenu dans les liaisons N – H et Si – H de la couche antireflet.
- ❑ Une amélioration de la passivation en face avant due à une réduction des dommages créés lors du dépôt par PECVD. Si la couche antireflet n'est pas traitée thermiquement, ces derniers dégradent les performances de la cellule (voir le paragraphe e. page 26).
- ❑ Un effet getter extrinsèque qui vient en complément de l'hydrogénation pour passiver le volume du substrat. Dans ce cas, le taux de recombinaisons diminue car les impuretés migrent dans les zones non fonctionnelles de la cellule (voir^[56-58] pour plus de détails).

À cause du nombre important de mécanismes (et de leur interdépendance) ayant lieu durant cette étape, l'optimisation du RTA reste assez empirique (voir le paragraphe 4 page 68).



a. Image MEB du contact en face arrière.



b. Formation de la barrière de potentiel due au BSF.

FIGURE I.16: Image MEB et schéma des bandes du BSF.

h. Test des cellules

À la fin de la ligne de production, un testeur $I = f(V)$ sous éclairage (avec une densité de puissance de $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ sous les conditions spectrales AM1.5 à 25°C) permet de remonter aux principales caractéristiques électriques des cellules (voir le paragraphe 3 page 18) et de trier celles-ci en fonction de leur rendement (mais aussi de leur couleur) pour la future mise en module.

35. LFC : « Laser Fired Contact ».

I.4. Physique du contact métal/semi-conducteur

Afin de minimiser les pertes résistives lors de l'extraction des électrons photogénérés (voir la section 2 page 20), le contact en face avant (ou en face arrière) doit être *ohmique*. c'est-à-dire qu'il ne doit pas présenter de résistance au passage du courant. Cependant, à cause des contraintes physiques exposées par la suite, il n'est pas toujours aisé d'obtenir ces propriétés. Le but de cette section est de présenter les connaissances actuelles du contact métal/semi-conducteur et de faire un lien avec la métallisation en face avant des cellules photovoltaïques.

I.4.1 Diagramme des bandes d'énergie

1 Le modèle de Schottky

Le contact métal/semi-conducteur a été découvert en 1874 par Braun^[59], mais le premier modèle expliquant son comportement fut donné par Schottky³⁶ en 1938^[60,61]. Plusieurs travaux ont contribué à l'amélioration de ce modèle et des articles détaillés sont disponibles^[59,62,63].

Le travail de sortie représente l'énergie nécessaire pour amener un électron situé sur le niveau de Fermi E_f d'un matériau vers le niveau du vide. Il est défini par :

$$\phi_{M/SC} = NV - E_f(M/SC) \quad [I.23]$$

où $\phi_{M/SC}$, $E_f(M/SC)$ et NV (en eV) sont respectivement le travail de sortie, le niveau de Fermi du matériau considéré et le niveau du vide. Lorsqu'un semi-conducteur est mis au contact d'un métal, plusieurs phénomènes peuvent se produire en fonction de la différence entre le travail de sortie du semi-conducteur ϕ_{SC} et celui du métal ϕ_M .

Si un contact est établi entre un métal possédant un travail de sortie inférieur à celui d'un semi-conducteur de type n ($\phi_M < \phi_{SC}$, voir la figure I.17a), les électrons se trouvant dans le métal vont basculer dans le semi-conducteur jusqu'à ce que les niveaux de Fermi situés de part et d'autre du contact s'équilibrent. Dans ce cas, il y a formation d'un puits quantique et d'une zone d'accumulation d'électrons dus à la courbure de la bande de conduction du semi-conducteur vers le bas (voir la figure I.17b). Le contact est dit *ohmique*, il est caractérisé par une courbe $I = f(V)$ linéaire (voir la figure I.17c). Les électrons pourront circuler librement à l'interface lors de l'application d'une tension.

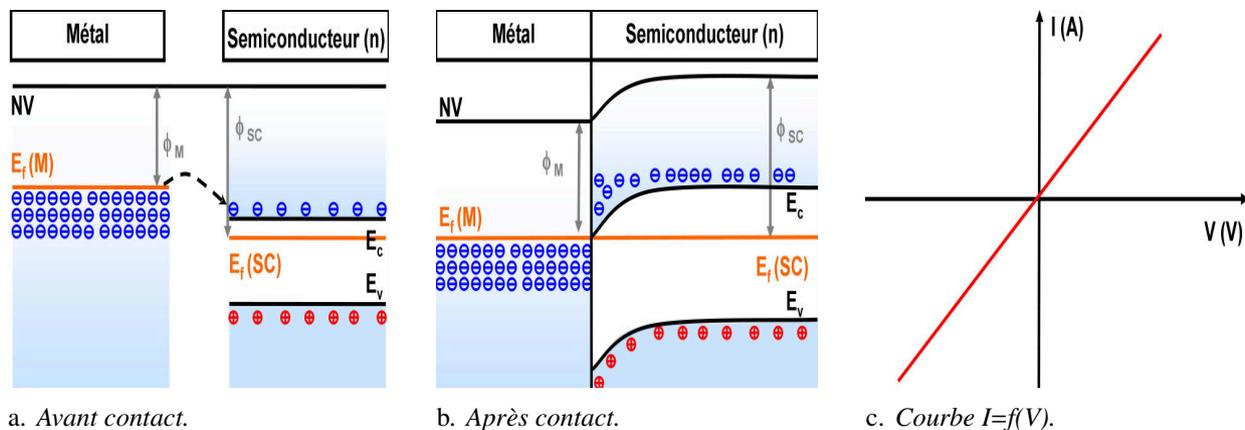


FIGURE I.17: Schéma des bandes et courbe $I=f(V)$ d'un contact ohmique ($\phi_M < \phi_{SC}$).

36. Ce type de jonction est donc souvent nommé barrière Schottky en son honneur.

I.4 Physique du contact métal/semi-conducteur

À l'inverse, si le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semi-conducteur dopé n ($\phi_M > \phi_{SC}$, voir la figure I.18a), ce sont les électrons du semi-conducteur qui vont basculer dans le métal jusqu'à l'équilibre des niveaux de Fermi. Au lieu d'un puits quantique, c'est une barrière de potentiel qui va apparaître à l'interface (voir la figure I.18b). En effet, la concentration d'électrons dans le métal étant plusieurs ordres de grandeur plus élevée que celle dans le semi-conducteur (environ 10^{22} cm^{-3} et 10^{18} à 10^{20} cm^{-3} , respectivement), les électrons provenant de ce dernier ne vont donc pas modifier considérablement la concentration électronique du métal. Au contraire, dans le semi-conducteur, le départ des électrons va épuiser une région proche de sa surface en laissant derrière eux les donneurs ionisés : c'est la *zone de déplétion ou zone de charge d'espace*. Elle est similaire à celle de la jonction pn. L'apparition des donneurs ionisés va conduire à une courbure de la bande de conduction du semi-conducteur vers le haut et à la formation d'une barrière de potentiel à l'interface avec le métal. Elle limitera le mouvement des électrons en direction du semi-conducteur. Dans ce cas, le contact est dit *redresseur*. Il est caractérisé par une non linéarité de la courbe $I = f(V)$ (voir la figure I.18c) qui est due à l'influence des donneurs ionisés de la zone de charge d'espace lors du passage des électrons à l'interface³⁷.

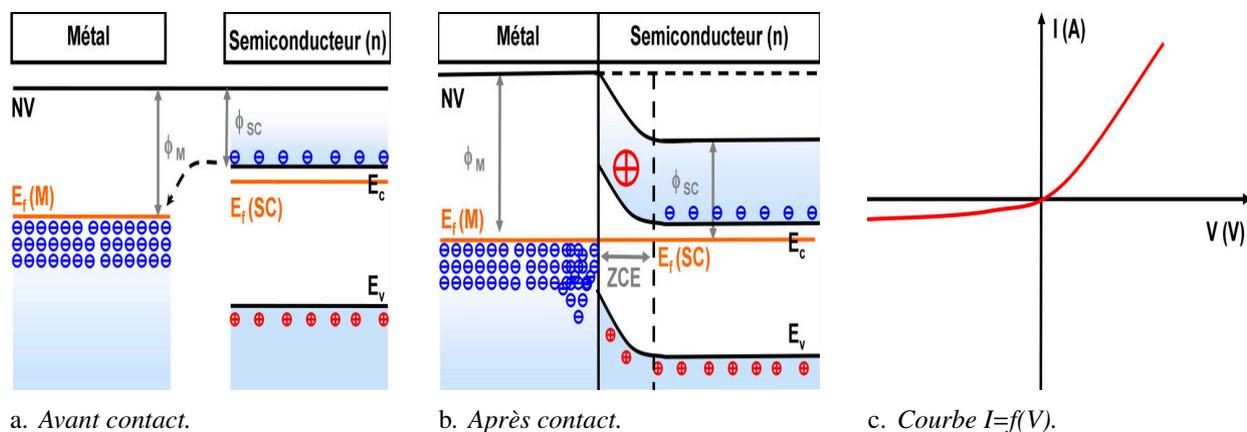


FIGURE I.18: Schéma des bandes et courbe $I=f(V)$ d'un contact redresseur ($\phi_M > \phi_{SC}$).

Dans le cas de la prise de contact en face avant des cellules photovoltaïques, il est important d'obtenir un contact ohmique. En effet, un contact de type redresseur induira des pertes supplémentaires à cause d'une résistance élevée. De plus, la courbure des bandes associée aura pour conséquence de diriger les trous vers l'interface ou de nombreux électrons sont présents dans le métal, ce qui augmentera considérablement les recombinaisons. D'un point de vue technologique, il est néanmoins difficile d'obtenir des contacts ohmiques par le seul choix des matériaux utilisés comme cela va être expliqué tout au long de cette section.

Dans un premier temps, il peut être montré^[59,64] que la courbure de la bande de conduction est donnée par la tension de diffusion V_D ³⁸ :

$$V_D = \phi_M - \phi_{SC} \quad [I.24]$$

où ϕ_M et ϕ_{SC} (en eV) sont les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur. Contrairement au cas du métal, aucun électron n'occupe le niveau de Fermi $E_f(SC)$ du semi-conducteur car il se trouve dans le gap de celui-ci (voir la note 11 page 14). De plus, sa position et la valeur du travail de sortie associé dépendent du dopage. Il est donc préférable d'utiliser l'affinité électronique χ_{SC} du semi-conducteur. En effet, celle-ci est une constante du matériau. Elle est définie comme l'énergie nécessaire pour amener un électron situé

37. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, le comportement est le même (formation d'un contact ohmique ou redresseur) mais les relations entre les travaux de sortie des différents matériaux sont inversées (contact ohmique pour $\phi_M > \phi_{SC}$ et redresseur pour $\phi_M < \phi_{SC}$). Enfin, bien que peu observés en pratique, il existe théoriquement des contacts dits neutres, pour lesquels le travail de sortie du semi-conducteur est égal à celui du métal.

38. La tension de diffusion est également nommée tension interne ou tension « built-in voltage » (V_{bi}).

sur le bas de la bande de conduction vers le niveau du vide (voir la figure I.19) :

$$\chi_{SC} = \phi_{SC} - (E_c(SC) - E_f(SC)) \quad [I.25]$$

où χ_{SC} et $E_c(SC)$ (eV) sont l'affinité électronique et l'énergie du bas de la bande de conduction. Dans ce cas, c'est généralement^[59] l'équation attribuée à Schottky^[61] et implicitement décrite par Mott^[65] qui est utilisée pour décrire l'interface métal/semi-conducteur (voir la figure I.19) :

$$\phi_b = \phi_M - \chi_{SC} \quad [I.26]$$

où ϕ_b (en eV) est la hauteur de la barrière de potentiel perçue par les électrons du métal.

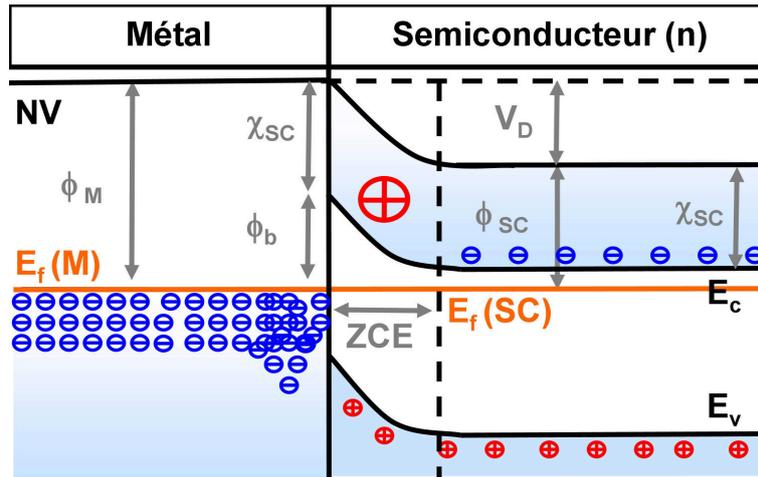


FIGURE I.19: Diagrammes des bandes, représentant les quantités définies précédemment dans le cas d'un métal déposé sur un semi-conducteur type n avec $\phi_M > \chi_{SC}$.

A Effet de la force image

Un modèle plus détaillé doit prendre en compte la réduction de la barrière par *la force image*³⁹. Lorsqu'un électron de charge $-q$ est extrait d'un métal, il subit une force attractive. C'est la force image qui est causée par un réarrangement (dû au départ de l'électron) des porteurs de charge à la surface du métal. L'effet de cette réorganisation est modélisé par une charge image $+q$, symétrique à l'électron par rapport à l'interface métal-vide. L'interaction coulombienne entre l'électron et cette charge fictive va réduire, arrondir et décaler le sommet de la barrière de potentiel. Le même raisonnement reste valide pour l'interface métal/semi-conducteur (voir la figure I.20). La diminution de la barrière de potentiel $\Delta\phi_b$ (en eV) est alors donnée par^[66] :

$$\Delta\phi_b = \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_s}} \quad [I.27]$$

où E est le champ électrique à l'interface défini par :

$$E = \sqrt{\frac{2qN_D \left(V_D - \frac{k_B T}{q} \right)}{\epsilon_s}} \quad [I.28]$$

où V_D est la tension de diffusion :

$$V_D = \phi_b - E_g + E_{f,i}(SC) + \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_D}{n_i} \right) \quad [I.29]$$

39. La force image est également appelée effet Schottky.

I.4 Physique du contact métal/semi-conducteur

En combinant les équations [I.27] et [I.28], la réduction de la hauteur de la barrière due à la force image est donné par :

$$\Delta\phi_b = \left(\frac{q^3 N_D (V_D - \frac{k_B T}{q})}{8\pi^2 \epsilon_s^3} \right)^{\frac{1}{4}} \quad [\text{I.30}]$$

avec :

$q \approx 1,60 \cdot 10^{-19}$ C est la charge de l'électron.

ϵ_s est la permittivité du semi-conducteur ($= 1,05 \cdot 10^{-10}$ F · m⁻¹ pour le silicium).

E est le champ électrique (en V · m⁻¹).

N_D est la densité de donneurs (en m⁻³).

V_D est la tension de diffusion (en V).

$k_B \approx 1,381 \cdot 10^{-23}$ J · K⁻¹ est la constante de Boltzmann.

T est la température (en K).

E_g est le gap du semi-conducteur ($= 1,124$ eV pour le silicium).

$E_{f,i}(SC)$ est la position du niveau de Fermi du semi-conducteur intrinsèque ($= 0,562$ eV pour le silicium).

n_i est densité de porteurs du semi-conducteur intrinsèque ($= 9,65 \cdot 10^9$ cm⁻³ pour le silicium^[67,68]).

Finalement, la hauteur de la barrière de potentiel effective ϕ'_b prenant en compte la correction due à la force image est donnée par :

$$\phi'_b = \phi_b - \Delta\phi_b \quad [\text{I.31}]$$

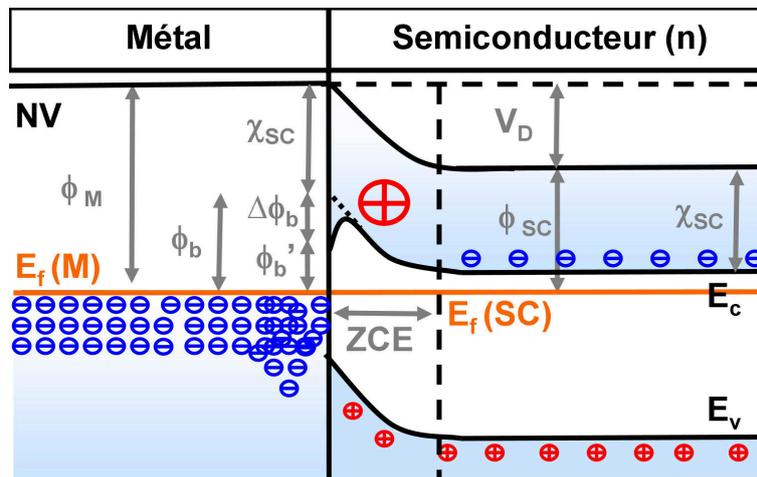


FIGURE I.20: Effet de la force image sur le contact métal/semi-conducteur.

Bien que $\Delta\phi_b$ soit généralement négligé à cause de sa faible valeur par rapport à ϕ_b pour les faibles dopages, son influence devient plus conséquente lorsque des matériaux fortement dopés sont utilisés (dépendance de $\Delta\phi_b$ en fonction⁴⁰ de $N_D^{1/4}$). Ainsi, une réduction de la hauteur de l'ordre de $\Delta\phi_b = 0,2$ eV (pour une concentration en donneur de l'ordre de 10^{20} cm⁻³, typique pour l'émetteur des cellules) peut être espérée pour des barrières de potentiel s'échelonnant entre 0,4 eV et 0,8 eV^[66]. Cet effet entraîne ainsi une diminution non négligeable de la résistivité de contact.

40. Pour être plus précis, $\Delta\phi_b$ dépend de $N_D^{1/4}$, mais aussi de V_D qui varie lui-même en fonction de $\ln(N_D)$.

Cependant, la prise en compte de la force image ne suffit pas à expliquer la faible corrélation entre la théorie et les mesures expérimentales ou encore l'écart entre les mesures faites pour un même métal^[69]. En particulier, la dépendance linéaire théorique de ϕ'_b en fonction du travail de sortie du métal ϕ_M donnée par l'équation [I.26] page 32 (coefficient directeur égal à 1) n'est pas observée expérimentalement comme le démontre la figure I.21. Ceci est dû, entre autres, à l'approximation faite pour obtenir cette équation. Elle stipule que la contribution des dipôles de surface⁴¹ aux quantités ϕ_M et χ_{SC} ne change pas lorsque le contact entre le semi-conducteur et le métal est créé. En d'autres termes, il est assumé que cette contribution reste la même si le métal (ou le semi-conducteur) est au contact du vide ou du semi-conducteur (ou du métal). La section suivante s'intéresse donc à l'influence des effets de surface qui ont un rôle prépondérant sur les propriétés du contact métal/semi-conducteur.

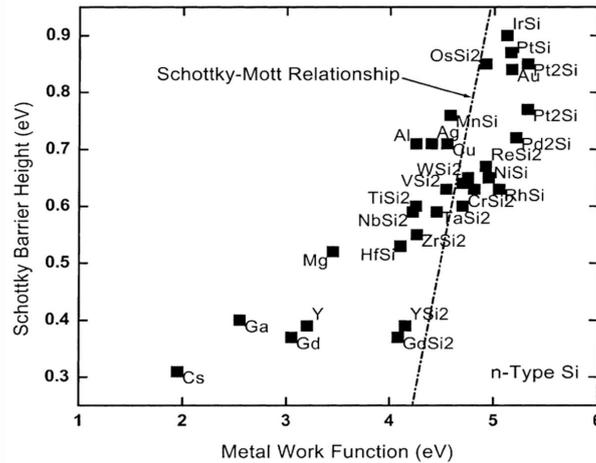


FIGURE I.21: Barrières de potentiel mesurées sur du silicium en fonction du travail de sortie du métal^[63]. La ligne discontinue représente le modèle décrit par l'équation [I.26] page 32.

2 Le modèle de Bardeen

Bien que la formation de la barrière Schottky ne soit pas complètement comprise et qu'il manque encore une explication détaillée^[63], la faible corrélation entre théorie et expérimentation est en partie due à la présence d'effets de surface. En effet, ils provoquent une modification des états (ou des niveaux) électroniques comme l'a d'abord souligné Bardeen^[70] en 1947. Ils peuvent être la conséquence de divers phénomènes :

☐ *Phénomène intrinsèque :*

- ✗ Rupture de la périodicité du réseau cristallin en surface et apparition de liaisons pendantes.

☐ *Phénomènes extrinsèques :*

- ✗ Défauts du matériau (dislocations par exemple) entraînant la création de nouveaux niveaux.
- ✗ Contamination par des éléments étrangers (principalement de l'oxygène issue de l'oxydation) lors de la création du contact.
- ✗ Présence d'une couche interfaciale résultant des réactions éventuelles entre le semi-conducteur et le métal.

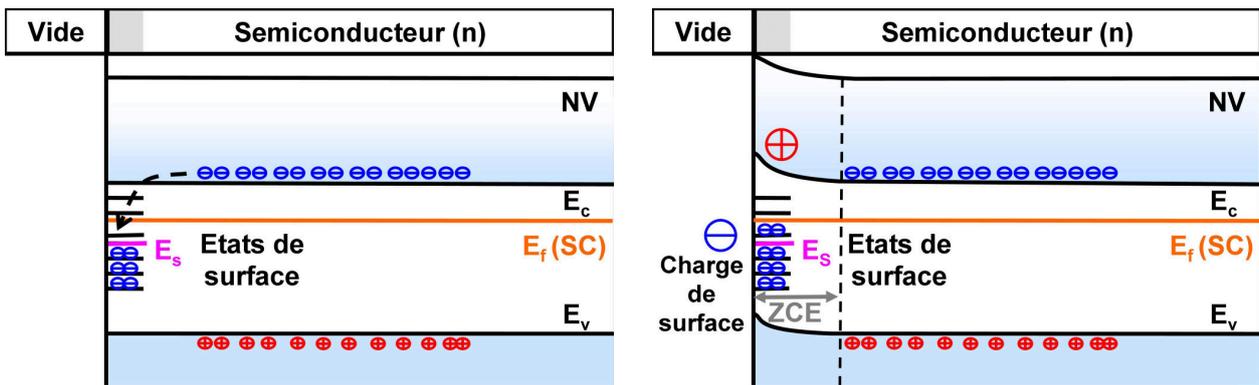
L'origine exacte des effets de surface est une source de débats depuis longtemps et il est probable que tous ces phénomènes puissent contribuer. Leur importance relative dépend du protocole opératoire utilisé lors

41. Les dipôles sont créés par la distorsion du nuage électronique des atomes de surface. En effet, la présence de liaisons atomiques vers le solide (et pas en direction du vide) induit un décalage entre les centres des charges positives et négatives.

I.4 Physique du contact métal/semi-conducteur

de la création du contact (dépôt sous vide sans oxydation, dépôt chimique, etc.). Quoiqu'il en soit, tous conduisent à la formation de nouveaux états électroniques. Par conséquent, ils ont une importance cruciale à l'interface semi-conducteur/métal et une modification de la figure I.20 page 33 est nécessaire pour en rendre compte.

Pour simplifier le problème, il est utile de considérer un semi-conducteur au contact du vide. À l'interface vide/semi-conducteur, les atomes forment des liaisons uniquement en direction du volume. Des *liaisons pendantes* sont formées en surface. Ces dernières peuvent soit donner un électron soit en capturer un. Dans le diagramme des bandes du semi-conducteur, il y aura donc création de niveaux donneurs et accepteurs à la surface (les atomes auxquels il manque une liaison covalente n'ont pas une configuration électronique stable). Ces états électroniques sont caractérisés par un niveau central électriquement neutre E_S (autant de niveaux donneurs que de niveaux accepteurs répartis uniformément autour de E_S).



a. Avant le transfert des électrons vers les états de surface. b. Après le transfert des électrons vers les états de surface.

FIGURE I.22: Création d'une zone de charge d'espace entre la surface et le volume du semi-conducteur à cause des effets de surface.

Comme cela est schématisé sur la figure I.22a, tous les niveaux supérieurs à E_S seront vides et pourront piéger un électron. À l'inverse, tous les niveaux inférieurs à E_S seront occupés et pourront libérer un électron. Le niveau E_S se situant généralement légèrement en dessous du niveau de Fermi du semi-conducteur, c'est un transfert des électrons de la partie massive du semi-conducteur vers sa surface qui a lieu. Comme dans le cas d'un contact métal/semi-conducteur ou d'une jonction pn (voir les paragraphes 1 page 30 et I.2.2 page 14), une zone de déplétion (zone de charge d'espace avec des donneurs ionisés) accompagnée d'une courbure des bandes vers le haut apparaissent. Néanmoins, cette fois-ci ce n'est plus entre deux matériaux différents, mais entre la surface et le volume du semi-conducteur. Finalement, il y a création d'une charge négative en surface compensée par la charge positive de la zone de déplétion⁴² (voir la figure I.22b).

Si maintenant une telle structure est mise en contact avec un métal possédant un faible travail de sortie ϕ_M , les électrons ne basculeront plus directement du métal vers le semi-conducteur (respectivement du semi-conducteur vers le métal si ϕ_M est supérieur ϕ_{SC}) comme cela est schématisé sur la figure I.18 page 31. À la place, ils vont commencer par remplir (respectivement vider) les états électroniques de surface. En effet, les électrons du métal vont basculer dans les états électroniques de surface accepteurs situés au-dessus du niveau de Fermi du semi-conducteur $E_f(SC)$ (voir la figure I.23a). Comme les surfaces sont loin d'être parfaites, la densité de ces états est généralement très grande. Les niveaux discrets vont ainsi former un continuum et les transferts de charges se feront uniquement entre le métal et les états de surface. La position du niveau de Fermi du semi-conducteur $E_f(SC)$ et la courbure des bandes seront à peine modifiées, et ce, quelle que soit la valeur du travail de sortie du métal ϕ_M . Comme l'illustre la figure I.23b, il y a *ancrage ou blocage du niveau de Fermi*⁴³ du semi-conducteur.

42. Si $E_S > E_f$, les mécanismes précédemment cités sont inversés : les électrons quitteront les états de surface pour aller dans le volume du semi-conducteur

43. Plus connu sous le terme « Fermi Level Pinning ».

Pour résumer, un grand nombre d'états électroniques de surface localisés dans en surface du semi-conducteur jouent le rôle de « tampon ». Ils vont permettre l'accumulation ou la libération d'un grand nombre d'électrons sans affecter le niveau de Fermi $E_f(SC)$ du semi-conducteur.

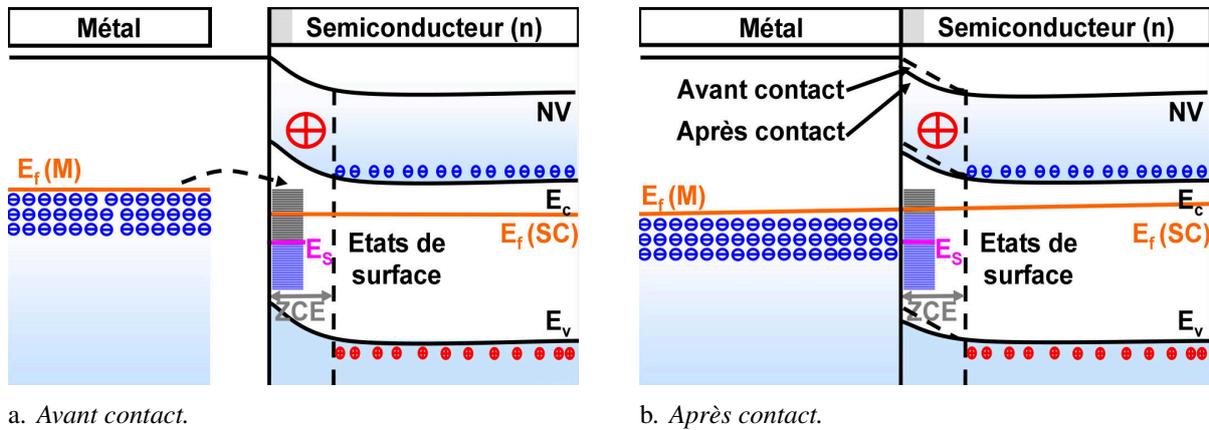


FIGURE I.23: Influence des niveaux électroniques créés par les effets de surface lors de la création du contact métal/semi-conducteur.

Les états d'interface pouvant être dus à d'autres phénomènes que les liaisons pendantes, le modèle de Bardeen suppose également la présence d'une couche interfaciale d'une épaisseur $d_{int.}$ (couche inférieure à la longueur d'onde des électrons -quelques angströms- qui permet leur passage par effet tunnel). Cette dernière peut être une couche d'oxyde natif, une couche de contamination ou encore une couche qui n'est simplement ni du métal ni du semi-conducteur (à l'intérieur de celle-ci, les fonctions d'onde des électrons du semi-conducteur évoluent pour devenir celles du métal). La charge des états d'interface combinée à sa charge image située de l'autre côté de cette couche va alors créer un dipôle d'amplitude Δ_0 (en eV) entre le semi-conducteur et le métal qui va altérer la barrière de potentiel ϕ_b . À cause de toutes ces considérations, l'équation [I.31] page 33 n'est plus valable. Le nouveau diagramme des bandes associé à un tel contact métal/semi-conducteur est schématisé sur la figure I.24.

3 Unification des deux modèles

La théorie Schottky-Mott n'étant pas toujours valide, il faut utiliser l'équation donnée par Cowley et Sze^[71] qui unifie les deux théories (celles de Schottky-Mott et de Bardeen) :

$$\phi'_b = \gamma_d (\phi_M - \chi_{SC}) + (1 - \gamma_d) (E_g - E_S) - \Delta\phi_b \quad [I.32]$$

avec le paramètre γ_d donné par :

$$\gamma_d = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + qd_{int.}D_S} \quad [I.33]$$

où E_S est le niveau d'électronneutralité des états de surface mesuré depuis le haut de la bande de valence en eV, ϵ_i (en $F \cdot m^{-1}$) est la permittivité diélectrique de la couche interfaciale, $d_{int.}$ (en m) est l'épaisseur de la couche interfaciale et D_S (en $eV^{-1} \cdot m^{-2}$) est la densité d'états de surface.

Cette équation permet de déterminer deux cas limites :

1. Il n'y a pas d'état de surface donc $D_S = 0$ et $\gamma_d = 1$. Dans ce cas, l'équation [I.32] donne $\phi'_b = \phi_M - \chi_{SC} - \Delta\phi_b$ qui est l'équation [I.31] page 33 donnée par la *théorie Schottky-Mott*. La barrière de potentiel ϕ'_b dépend alors simplement du travail de sortie du métal ϕ_M , de l'affinité électronique du semi-conducteur χ_{SC} et, en moindre mesure, de la force image $\Delta\phi_b$.

I.4 Physique du contact métal/semi-conducteur

2. À l'inverse si D_S est très élevée et $\gamma_d \rightarrow 0$, l'équation [I.32] donne $\phi'_b = E_g - E_S - \Delta\phi_b$ qui correspond au *modèle de Bardeen*. La barrière de potentiel ϕ'_b dépend alors entièrement des propriétés du semi-conducteur E_g, E_S et, en moindre mesure, de la force image $\Delta\phi_b$.

Le paramètre γ_d est donc d'une importance fondamentale pour connaître l'influence des états de surface sur le comportement du contact métal/semi-conducteur. Kurtin et al.^[72] ont mesuré ce paramètre sur divers semi-conducteurs afin de savoir lesquels étaient plus ou moins modifiés par des états de surface. Dans le cas du silicium γ_d est très faible ($\gamma_d \approx 0,05$), car c'est un matériau plutôt covalent. Le contact silicium/métal est fortement modifié par les états de surface. Le modèle à appliquer se rapproche donc plus du modèle de Bardeen que de celui de Schottky-Mott : le niveau de fermi $E_f(SC)$ du semi-conducteur est ancré par les états de surface et la barrière de potentiel ϕ'_b du contact métal/semi-conducteur est quasi indépendante du travail de sortie du métal ϕ_M . C'est également ce qui explique la dispersion des mesures de la hauteur de la barrière de potentiel pour un même métal sur du silicium.

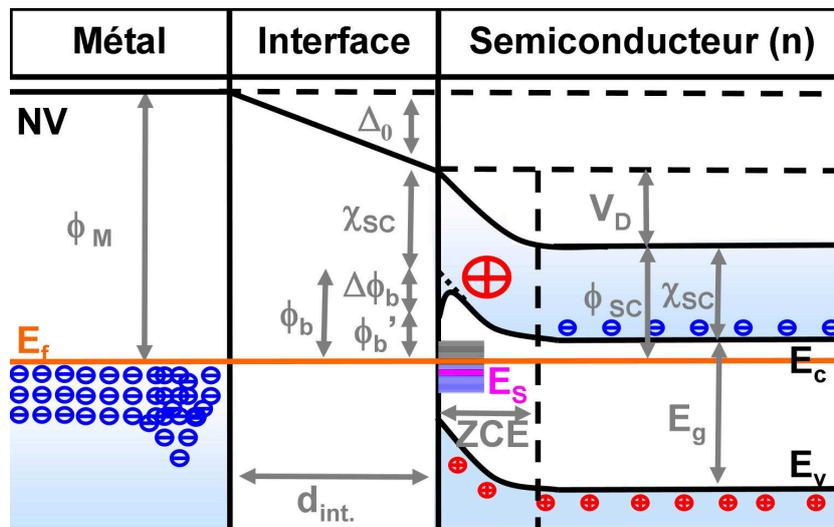


FIGURE I.24: Diagramme des bandes d'un contact métal/semi-conducteur prenant en compte les effets de surface et la présence d'une couche interfaciale.

Dès lors, le problème de la métallisation des cellules photovoltaïques se dessine. En effet, le contact en face avant doit être ohmique (sans barrière de potentiel à l'interface métal/silicium) pour limiter les pertes résistives. Cela devrait être possible en choisissant un métal adapté. Néanmoins, les différentes études sur la barrière Schottky montrent que dans le cas du silicium la hauteur de la barrière de potentiel ϕ'_b est relativement indépendante du métal choisi (voir la figure I.21 page 34). De plus, ce phénomène est amplifié lorsque le contact est fabriqué dans des conditions inadaptées (contamination rapide lors des dépôts sous air tels que la sérigraphie). Pour arriver à produire un contact ohmique, il faut donc passer par une solution alternative : *un fort dopage de l'émetteur*. Mais avant de présenter celle-ci, il faut s'intéresser aux mécanismes de transport au sein du contact métal/semi-conducteur.

I.4.2 Transport du courant

Comme cela a été souligné à la fin de la section précédente, il n'est pas possible de réaliser un contact métal/semi-conducteur ohmique sur une cellule solaire en silicium par le choix du métal. Cependant, la réalisation de contacts peu résistifs reste accessible grâce à la modification du dopage du semi-conducteur. En fonction de ce dernier, certains régimes d'extraction du courant vont être privilégiés. Cette section a pour objectif de présenter brièvement les trois principaux mécanismes de transport des électrons en faisant un lien avec l'obtention pratique d'un contact peu résistif. La théorie sous-jacente et le formalisme mathématique décrit par la suite sont dérivés des références^[66,73-85]

1 Les trois mécanismes de transport des électrons

En fonction du dopage du semi-conducteur, différents mécanismes de transport des électrons peuvent prendre place à l'interface avec le métal. Comme illustré sur la figure I.25, ce sont :

- L'émission thermoïonique ou thermoélectronique (TE)⁴⁴.
- L'effet tunnel assisté thermiquement (TFE)⁴⁵.
- L'effet tunnel (FE)⁴⁶.

Chacun de ces mécanismes peuvent être décrits par une densité de courant j et une résistivité de contact ρ_c indépendantes. Comme cela sera expliqué dans la section II.1 page 45, cette dernière caractérise les pertes électriques lors de l'extraction du courant. Elle est définie par :

$$\rho_c = \left(\frac{\partial V}{\partial j} \right)_{V \rightarrow 0} \quad [\text{I.34}]$$

où ρ_c (en $\Omega \cdot \text{m}^2$) est la résistivité de contact, V (en V) est la tension appliquée et j (en $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) est la densité de courant.

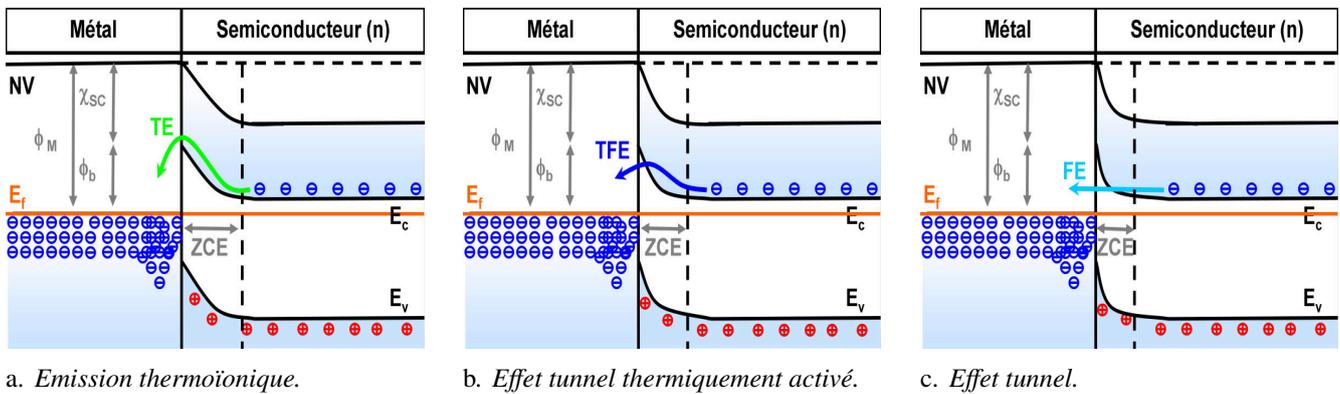


FIGURE I.25: Schémas des trois mécanismes de transport possibles à l'interface d'un contact métal/semi-conducteur (pour simplifier, l'effet de la force image et la présence de la couche interfaciale ne sont plus représentés à partir de cette figure).

A Emission thermoïonique

Comme schématisé sur la figure I.25a, l'émission thermoïonique se manifeste par un transport des électrons jusqu'à la barrière de potentiel ϕ'_b , suivi d'une émission au-dessus de celle-ci. Dans ce cas, seuls les électrons possédant une énergie supérieure à la barrière contribuent au courant^[75]. La densité de courant $j(TE)$ est alors donnée par^[76] :

$$j(TE) = AT^2 \exp\left(-\frac{q\phi'_b}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad [\text{I.35}]$$

avec la *constante de Richardson A* définie par :

$$A = \frac{4\pi q k_B^2 m_0}{h^3} = 1,2 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2} \quad [\text{I.36}]$$

où $h \approx 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ est la constante de Planck et $m_0 \approx 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ est la masse de l'électron.

44. TE : « Thermoionic Emission ».

45. TFE : « Thermoionic Field Emission ».

46. FE : « Field Emission ».

I.4 Physique du contact métal/semi-conducteur

Cependant, la constante de Richardson A décrit le simple cas où un électron thermiquement activé s'échappe vers le vide (« évaporation » des électrons lorsque leur énergie leur permet d'échapper aux forces coulombiennes qui les retiennent). Dans un premier temps, il est nécessaire de remplacer la *constante de Richardson* A par la *constante effective de Richardson* A^* , en utilisant la masse effective de l'électron dans le semi-conducteur m^* . Elle prend en compte le fait que l'interface métal/semi-conducteur diffère de l'interface métal/vide :

$$A^* = \frac{M4\pi qk_B^2 m^*}{h^3} \quad [\text{I.37}]$$

où m^* est la masse effective de l'électron qui traduit les interactions coulombiennes entre celui-ci et le réseau cristallin, M est un facteur qui prend en compte le nombre de minima de la bande de conduction du semi-conducteur^[81,84,85]. Pour le calcul de la constante effective de Richardson du silicium, ces deux paramètres sont $m^* = 0,417m_0$ et $M = 4$ ^[81,84].

Par ailleurs, le décalage du sommet de la barrière dû à la force image (voir la figure I.20 page 33) peut conduire à des phénomènes de diffusion par les phonons optiques et de réflexion quantique lorsque les électrons passent au-dessus de la barrière. Ainsi, il faut remplacer la *constante effective de Richardson* A^* par la *constante effective et modifiée de Richardson* A^{**} ^[86] :

$$A^{**} = \frac{f_P f_Q}{1 + \frac{f_P f_Q v_r}{v_D}} A^* \quad [\text{I.38}]$$

où f_P et f_Q sont les probabilités de passage de la barrière qui tiennent respectivement compte de la diffusion par les phonons optiques et des phénomènes quantiques. v_r et v_D (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) sont les vitesses effectives de recombinaison et de diffusion dans la zone de charge d'espace. Pour du silicium type n, Andrews et Lepselter^[83] ont trouvé $A^{**} = 1,12 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$, alors que Crowell et Sze^[86] ont mesuré $A^{**} = 0,96 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$.

D'après les considérations précédentes, le courant thermoïonique d'un contact métal/semi-conducteur est donné par :

$$j(T E) = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi'_b}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1\right) \quad [\text{I.39}]$$

En utilisant l'équation [I.34], la résistivité de contact peut alors être calculée. Dans ce cas, elle est donnée par :

$$\rho_c(T E) = \frac{k_B}{q A^{**} T} \exp\left(\frac{q\phi'_b}{k_B T}\right) \quad [\text{I.40}]$$

B Effet tunnel activé thermiquement

Comme l'indique la figure I.25b, les électrons ne possédant pas assez d'énergie pour passer par-dessus la barrière peuvent la franchir grâce à l'effet tunnel activé thermiquement. Dans ce cas, ils vont se diriger vers le sommet avant de la traverser là où elle est assez fine pour permettre leur passage par effet tunnel. La résistivité de contact spécifique à l'effet tunnel activé thermiquement $\rho_c(TFE)$ est donnée par^[76] :

$$\rho_c(TFE) = \frac{k_B^2}{q A^{**} T} \frac{\cosh\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right)}{\sqrt{\pi E_{00} (q\phi'_b + E_f)}} \sqrt{\coth\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right)} \exp\left(\frac{q\phi_b}{E_0} + \frac{E_f}{E_0} - \frac{E_f}{k_B T}\right) \quad [\text{I.41}]$$

avec E_0 définie par :

$$E_0 = E_{00} \sqrt{\coth\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right)} \quad [\text{I.42}]$$

où E_{00} (en eV) est une énergie caractéristique liée à la probabilité de passage des électrons par effet tunnel :

$$E_{00} = \frac{qh}{4\pi} \sqrt{\frac{N_D}{\epsilon_S m_t^*}} \quad [\text{I.43}]$$

À noter que l'équation [I.41] est valide si et seulement si :

$$\frac{\cosh\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right)^2}{\sinh\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right)^3} < \frac{2(q\phi'_b + E_f)}{3E_{00}} \quad [\text{I.44}]$$

La masse effective de l'effet tunnel m_t^* diffère généralement de la masse effective présente dans l'équation [I.39]. En effet, c'est la composante de m^* dans la direction du courant qui est utilisée ici^[79,81,84,87]. Pour le silicium, elle varie entre $0,19m_0 < m_t^* < 0,50m_0$ en fonction du dopage^[81]. De plus, comme les phénomènes quantiques pouvant prendre place lors du passage des électrons au-dessus de la barrière n'interviennent plus, c'est la constante effective de Richardson qui est utilisée dans ces équations.

C Effet tunnel

Comme cela est schématisé sur la figure I.25c page 38, si la barrière de potentiel est assez fine à sa base, les électrons ne possédant pas assez d'énergie pour passer par-dessus vont pouvoir la franchir grâce à l'effet tunnel (non activé thermiquement dans ce cas). La résistivité de contact spécifique à l'effet tunnel $\rho_c(FE)$ est donnée par^[76] :

$$\rho_c(FE) = \left[\frac{qA^*T\pi}{k_B \sin(c\pi k_B T)} \exp\left(-\frac{q\phi'_b}{E_{00}}\right) - \frac{qA^*}{ck_B^2} \exp\left(-\frac{q\phi'_b}{E_{00}} - cE_f\right) \right]^{-1} \quad [\text{I.45}]$$

avec c donnée par :

$$c = \frac{1}{2E_{00}} \ln\left(\frac{4q\phi'_b}{E_f}\right) \quad [\text{I.46}]$$

À noter que l'équation [I.45] est valide si et seulement si :

$$1 - ck_B T > k_B T \sqrt{2E_{00}E_f} \quad [\text{I.47}]$$

2 Unification des trois mécanismes

Lors de l'extraction des électrons photogénérés, les trois mécanismes cités précédemment peuvent avoir lieu en même temps, la densité de courant totale $j(\text{tot})$ à l'interface métal/semi-conducteur est alors donnée par (en négligeant le courant de fuite) :

$$j(\text{tot}) = j(TFE) + j(FE) + j(TE) \quad [\text{I.48}]$$

Cependant, un seul de ces mécanismes est généralement prédominant. En observant la dépendance de la résistivité de contact en fonction du dopage (voir les équations [I.40], [I.41] et [I.45]), il faut noter que l'effet tunnel (activé thermiquement ou non) dépend de l'énergie caractéristique E_{00} . Or, cette énergie caractéristique est fonction de la racine du dopage $\sqrt{N_D}$. Par conséquent, plus le dopage augmente plus E_{00} augmente. Au contraire, l'émission thermoionique dépend principalement du facteur $\exp(1/k_B T)$. Ainsi, il est utile de comparer le ratio $\frac{k_B T}{E_{00}}$ qui donnera des informations sur le mécanisme prédominant dans le contact métal/semi-conducteur en fonction du dopage du semi-conducteur :

I.4 Physique du contact métal/semi-conducteur

- Si le semi-conducteur est peu dopé : $\frac{k_B T}{E_{00}} \gg 1$ et l'émission thermoïonique est dominante.
- Si le semi-conducteur est modérément dopé : $\frac{k_B T}{E_{00}} \approx 1$ et l'effet tunnel activé thermiquement est dominant.
- Si le semi-conducteur est très fortement dopé : $\frac{k_B T}{E_{00}} \ll 1$ et l'effet tunnel est dominant.

Partant de ce constat, Varahramyan et Verret^[80] ont développé une méthode mathématique pour unifier les trois mécanismes. En se basant sur la ressemblance des équations [I.40], [I.41] et [I.45], ils ont simplifié l'expression de la résistivité de contact en fonction du dopage. Cette dernière est alors décrite par une seule équation :

$$\rho_c = \bar{b} \frac{k_B}{qA^*T} \exp\left(\frac{q\phi'_b}{E_0}\right) \quad [\text{I.49}]$$

avec \bar{b} la moyenne pondérée de \bar{b}_{TFE} et \bar{b}_{FE} (sur leur domaine de validité respectif, voir les équations [I.44] et [I.47]) qui sont données par :

$$\bar{b}_{TFE} = \frac{k_B T \cosh\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right)}{\sqrt{\pi E_{00} (q\phi'_b + E_f)}} \sqrt{\coth\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{E_f}{E_0} - \frac{E_f}{k_B T}\right)} \quad [\text{I.50}]$$

et

$$\bar{b}_{FE} = \left[\frac{\pi}{\sin(c\pi k_B T)} - \frac{\exp(-cE_f)}{ck_B T} \right]^{-1} \quad [\text{I.51}]$$

Bien qu'initialement développée pour des contacts en titane, cette méthode peut être appliquée pour tous les autres métaux si la hauteur de la barrière de potentiel est connue. Le modèle précédent a ainsi été exploité dans ces travaux pour simuler différents contacts. Il faut noter que c'est la constante effective de Richardson A^* (équation [I.37]) qui a été utilisée tout au long des calculs⁴⁷, négligeant ainsi les phénomènes décrits dans le paragraphe A page 38. De plus, pour prendre en compte les possibles effets de dégénérescence, le niveau de Fermi E_f a été calculé grâce à l'approximation de Joyce-Dixon^[84,88] :

$$E_f = k_B T \left(\ln\left(\frac{n}{N_C}\right) + \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{n}{N_C} - \left(\frac{3}{16} - \frac{\sqrt{3}}{9}\right) \left(\frac{n}{N_C}\right)^2 \right) \quad [\text{I.52}]$$

où n est la densité de porteurs en cm^{-3} (égale à N_D en supposant que tous les donneurs sont ionisés), N_C est la densité d'états dans la bande de conduction^[89] donnée par $N_C = 2,86 \cdot 10^{-19} (T/300)^{1,58} \text{ cm}^{-3}$ pour le silicium.

La figure I.26 montre la comparaison entre la résistivité de contact calculée grâce au modèle décrit par l'équation [I.49] et celle modélisée en utilisant les équations [I.40], [I.41] et [I.45]. Des hauteurs de $\phi_b = 0,78 \text{ eV}$ et de $\phi_b = 0,60 \text{ eV}$ ont été considérées pour modéliser des contacts en argent^[74,90,91] et en nickel^[66,90,92-94]. Dans ce cas, $\bar{b}_{Ag} = 0,293$ et $\bar{b}_{Ni} = 0,318$. Afin de vérifier la validité de cette approche, les courbes générées ont été comparées à des valeurs trouvées dans la littérature^[95,96]. Alors que le modèle montre un très bon accord pour les contacts en nickel, l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques pour l'argent peut s'expliquer d'une part par l'incertitude concernant la valeur de la barrière^[97] et, d'autre part, par le manque de données et leur dispersion. En effet, aucune étude systématique en fonction du dopage n'a été trouvée dans la littérature. Dans les deux cas, la figure I.26 montre que la résistivité de contact chute dès que l'effet tunnel est activé. Cet effet est décuplé par la diminution de la hauteur de la barrière ϕ'_b due à la

47. Comme cette constante n'intervient que dans des termes pré-exponentiels, elle ne modifie pas considérablement les résultats.

force image (voir le paragraphe A page 32). Par conséquent, l'augmentation du dopage du semi-conducteur permet de réduire la résistivité de contact de plusieurs ordres de grandeur.

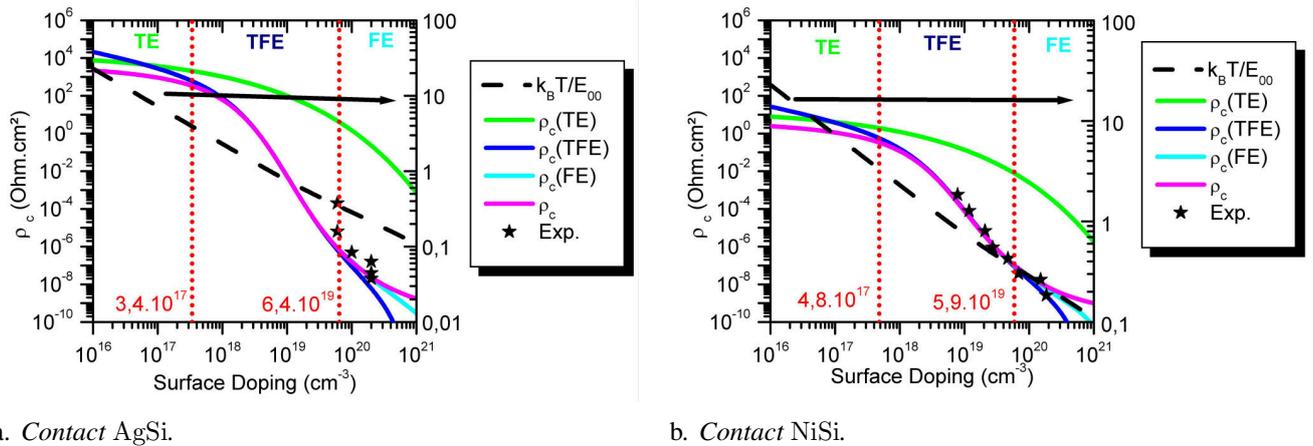


FIGURE I.26: Résistivité de contact théorique ρ_c en fonction du dopage du silicium pour des contacts en argent et en nickel comparé à des points expérimentaux^[95,96]. Le ratio $k_B T/E_{00}$ (ligne discontinue) indique l'importance relative de chacun des mécanismes et les lignes en pointillés délimitent leur domaine de validité.

I.4.3 Conséquences pour les contacts des cellules photovoltaïques

Comme cela a été décrit dans la section 1 page 30, selon la théorie Schottky-Mott, il devrait être possible d'obtenir des contacts ohmiques en choisissant un métal possédant un faible travail de sortie ϕ_M . Cela permettrait théoriquement d'obtenir un transport non résistif des électrons grâce à la création d'une faible barrière de potentiel ou d'une zone d'accumulation à l'interface métal/semi-conducteur. Cependant, en comparant la variation de la barrière de potentiel en fonction du travail de sortie des différents métaux, il s'avère que les résultats expérimentaux s'éloignent de la théorie. En pratique, une barrière de potentiel non négligeable est toujours observée à l'interface du contact. Cette divergence est due à la création de défauts de surface qui créent un continuum de niveaux électroniques dans le gap du semi-conducteur. Comme cela a été expliqué dans la section 2 page 34, ces derniers ont pour conséquence d'ancrer le niveau de Fermi $E_f(SC)$, ce qui se traduit par une quasi-indépendance de la barrière de potentiel ϕ_b' par rapport à ϕ_M . Or, le silicium présentant des liaisons covalentes, il est fortement altéré par les états de surface.

Le modèle à prendre en compte n'est donc plus celui de Schottky-Mott mais celui de Bardeen qui montre que ces états de surface empêchent la réalisation de contacts ohmiques par le simple choix d'un métal adapté. Dans le cas de la métallisation des cellules photovoltaïques industrielles, l'influence de ces états est renforcée par l'utilisation de procédés de dépôt sous air ambiant comme la sérigraphie qui entraîne une oxydation et une contamination rapide de la surface. Ces considérations soulignent la nécessité de trouver une alternative au choix du métal pour obtenir des contacts ohmiques lors de la métallisation des cellules photovoltaïques.

En admettant que la conception de contacts ohmiques par choix du métal ne soit pas une solution réaliste^[66], cette opération se fait grâce à un sur-dopage du silicium. En effet, l'étude des mécanismes de transport au sein du contact métal/semi-conducteur décrite dans la section 1 page 38 montre que les électrons photogénérés peuvent franchir la barrière de potentiel grâce à trois principaux mécanismes : l'émission thermoïonique (TE), l'effet tunnel activé thermiquement (TFE) et l'effet tunnel (FE). L'expression théorique de la résistivité de contact obtenue en unifiant ces trois mécanismes montre que celle-ci diminue fortement lorsque le régime d'effet tunnel est activé. Dans ce cas, les électrons n'ont plus besoin de posséder une grande énergie pour passer la barrière et un plus grand nombre de porteurs seront en mesure de traverser-

I.4 Physique du contact métal/semi-conducteur

ser l'interface semi-conducteur/métal. Comme l'importance relative de ce régime dépend fortement de la concentration en donneurs, il est possible de moduler les propriétés électriques du contact en jouant sur le dopage du matériau. En particulier, un semi-conducteur fortement dopé présentera une faible résistivité de contact.

La figure I.27 résume les conclusions précédentes en présentant la variation de la résistivité de contact en fonction du dopage pour différentes barrières de potentiel (qui représentent la majorité des métaux pouvant être utilisés^[63,66,71,90,94]). D'un côté, si le semi-conducteur est faiblement dopé ($N_D < 4,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), la résistivité de contact dépend fortement de la hauteur de la barrière car les électrons sont extraits par émission thermoïonique. Dans ce cas, il y a une différence de 7 ordres de grandeur entre $\rho_c(\phi_b = 0,5 \text{ eV})$ et $\rho_c(\phi_b = 0,9 \text{ eV})$ pour $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Au contraire, si le semi-conducteur est fortement dopé ($N_D > 6,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), la résistivité du contact est quasi indépendante de la hauteur de la barrière car les électrons sont extraits par effet tunnel. Dans ce cas, il y a une différence de seulement 1 ordre de grandeur entre $\rho_c(\phi_b = 0,5 \text{ eV})$ et $\rho_c(\phi_b = 0,9 \text{ eV})$ pour $N_D = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Entre ces deux cas, la situation est intermédiaire avec une extraction par effet tunnel activé thermiquement.

Dans le domaine photovoltaïque, les industriels utilisent donc des émetteurs fortement dopés pour obtenir des contacts peu résistifs. Typiquement, ils ont une concentration en phosphore de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . De plus, il est alors possible d'utiliser de l'argent comme métal de contact pour sa bonne conductivité (nécessaire pour limiter la résistance de ligne) car le choix du métal n'a alors que peu d'importance sur la résistivité de contact.

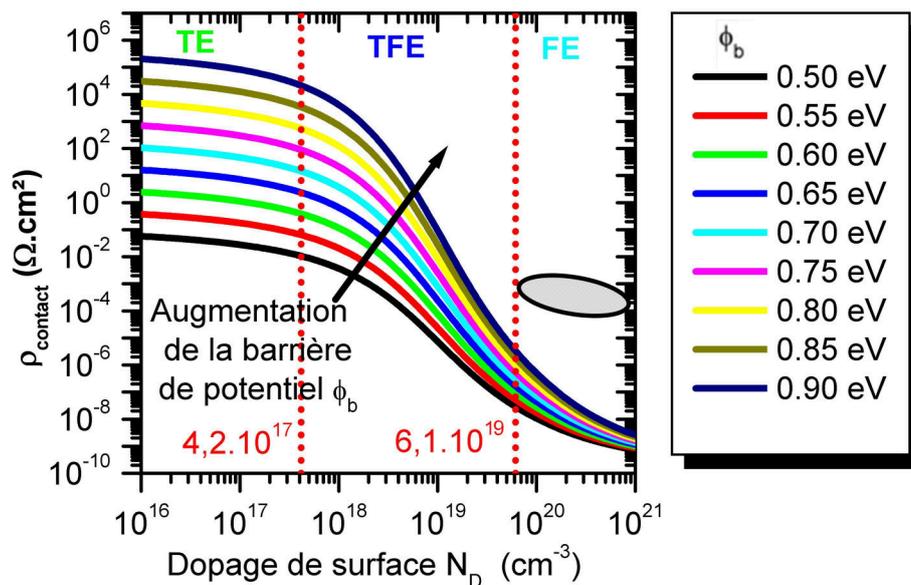


FIGURE I.27: Résistivité d'un contact métal/semi-conducteur sur du silicium type n en fonction du dopage et de la barrière de potentiel calculée grâce à l'équation [I.49] page 41. Les lignes en pointillés délimitent la moyenne du domaine de validité de chacun des mécanismes pour toutes les hauteurs de barrière considérées. La zone grisée représente les valeurs typiques mesurées sur des cellules industrielles (voir le chapitre suivant).

Néanmoins, l'hétérogénéité du contact déposé par sérigraphie entraîne des pertes supplémentaires. Comme cela est représenté par la zone hachurée sur la figure I.27, la résistivité mesurée sur les cellules industrielles est 1000 à 10 000 fois supérieure à celle attendue théoriquement^[91,94,95]. Le chapitre suivant s'intéresse donc à cet aspect clé de la métallisation en face avant. Pour cela, il revient d'une manière plus détaillée sur le procédé standard, la création de la microstructure du contact et ses conséquences ainsi que sur l'influence des différents paramètres du procédé. Par la suite, c'est une revue des différentes solutions alternatives pour limiter les pertes dues à son utilisation qui est exposée.

État de l'art de la métallisation en face avant

II.1. Introduction : définition d'un bon contact

Le premier chapitre a mis l'accent sur la nécessité de limiter les pertes technologiques pour maximiser les performances des cellules photovoltaïques industrielles. Au niveau de la métallisation en face avant, ce sont principalement les pertes électriques, optiques et les recombinaisons surfaciques qui peuvent être réduites. En premier lieu, les contacts doivent donc présenter de faibles résistances de ligne R_l et de contact R_c (en Ω).

La résistance de ligne R_l (le long d'un contact) est donnée par :

$$R_l = \rho_l \frac{l_f}{A_f} = \rho_l \frac{l_f}{F_f w_f h_f} \quad [\text{II.1}]$$

où l_f (en m), h_f (en m) et w_f (en m) sont la longueur, la hauteur et la largeur du contact. Pour des contacts déposés par sérigraphie, la section A_f (en m^2) est calculée grâce au produit $F_f w_f h_f$ où le terme correctif F_f prend en compte la forme caractéristique des lignes (pour d'autres types de contacts A_f peut être différente, voir la section III.6.5 page 121). Enfin, la résistivité de ligne ρ_l (en $\Omega \cdot \text{m}$) traduit la qualité intrinsèque du contact.

En considérant que le courant entre des deux côtés de chaque contact, la résistance de contact R_c (entre un contact et l'émetteur) est définie par^[66,73] :

$$R_c = \frac{\sqrt{\rho_c R_{\square,c}}}{l_f} \coth \left(\frac{w_f}{2} \sqrt{\frac{R_{\square,c}}{\rho_c}} \right) \quad [\text{II.2}]$$

où ρ_c est la résistivité de contact (en $\Omega \cdot \text{m}^2$) et $R_{\square,c}$ est la résistance carrée de la couche sous le contact (en Ω/\square). En règle générale, le contact est relativement large ($w_f > 1,5 \sqrt{\rho_c/R_{\square,c}}$) et le terme de droite tend vers 1. Dans ce cas, l'expression [II.2] peut être approximée par :

$$R_c \approx \frac{\sqrt{\rho_c R_{\square,c}}}{l_f} \quad [\text{II.3}]$$

Sachant que la longueur l_f est généralement fixée par les dimensions de la cellule et la disposition des barres collectrices, les équations [II.1] et [II.3] montrent que pour limiter les pertes électriques, il faut d'abord réduire ρ_l et ρ_c . Ces dernières peuvent donc être vues comme deux facteurs de qualité d'un contact. Typiquement, les contacts des cellules industrielles sont caractérisés par une résistivité de ligne de 2,5 à 3,5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour une résistivité de contact allant de 0,1 à 10 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Selon la première expression,

une autre option est d'augmenter la section A_f . Cependant, les pertes optiques sont proportionnelles à la largeur w_f du contact. Il en est de même pour les recombinaisons qui sont beaucoup moins nombreuses sous la surface passivée de la couche antireflet que sous la grille de métallisation. De plus, la nécessité de trouver un compromis entre les pertes par ombrage et les pertes résistives dans l'émetteur ne permet pas de déposer des contacts très proches si ces derniers sont trop larges. Par conséquent, il est préférable de réduire leur largeur w_f et d'augmenter leur hauteur h_f plutôt que l'inverse. Ainsi, une autre figure de mérite de la métallisation est le ratio $AR = h_f/w_f$ qui s'échelonne entre 0,1 à 0,3 pour les contacts des cellules industrielles. Enfin, il faut noter que la résistance shunt R_{Sh} peut également être affectée (en moindre mesure) lors de l'étape de métallisation. Celle-ci doit être aussi élevée que possible pour limiter les fuites de courant et la perte de puissance associée. Finalement, un contact peut être caractérisé par les quatre figures de mérite précédemment citées comme cela est résumé sur la figure II.1.

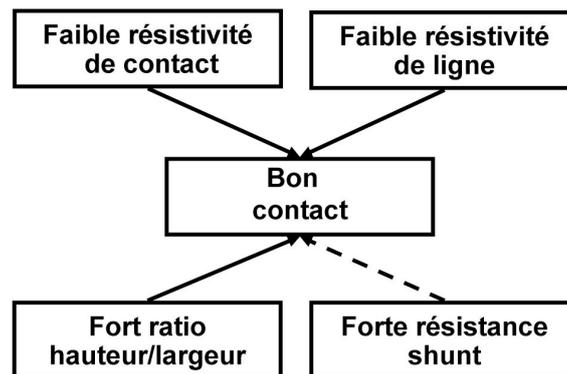


FIGURE II.1: Schéma simplifié d'un bon contact.

Ce chapitre vise à présenter comment ces objectifs sont atteints à l'échelle industrielle. Dans la première section, l'accent est mis plus sur la description technologique du procédé standard de métallisation. Dans un second temps, les principaux résultats des recherches traitant des mécanismes de formation du contact et d'extraction des électrons photogénérés sont exposés. Cette section revient en détail sur la disparité entre la résistivité de contact théorique et celle mesurée expérimentalement (voir la figure I.27 page 43). Dans un troisième temps, c'est une revue des principaux paramètres régissant la qualité de la métallisation qui est présentée. Enfin, la dernière partie de ce chapitre détaille les motivations pour s'affranchir du procédé standard avant d'introduire les principales solutions alternatives. Il se conclue par la formulation des problématiques de cette thèse.

II.2. Le procédé standard de métallisation

Comme cela a été introduit dans le chapitre précédent, la métallisation en face avant des cellules solaires est réalisée grâce au dépôt d'une pâte d'argent qui forme une grille en H. En règle générale, ses dimensions sont optimisées pour trouver un compromis entre les pertes par ombrage et les pertes résistives. Elle est alors composée de 60 à 100 contacts (les « fingers ») qui permettent de récupérer le courant photogénéré et de 2 à 3 barres collectrices (les « busbars ») qui réunissent l'apport individuel de ces derniers. C'est également celles-ci qui permettent l'interconnexion des cellules lors de leur mise en module. L'impression de la grille est réalisée à l'aide d'un procédé utilisé depuis longtemps en microélectronique pour déposer des films conducteurs : *la sérigraphie*. Typiquement, 100 à 200 mg de pâte d'argent sont imprimés à une vitesse d'impression de l'ordre de 0,1 à 0,3 m · s⁻¹. Les dépôts subissent ensuite *un recuit thermique rapide (ou RTA)* afin de donner, entre autres, ses propriétés finales au contact. Après ce traitement à haute température, la largeur des contacts est comprise entre 80 à 120 μm pour une hauteur variant de 10 à 30 μm. Les barres collectrices ont une largeur de 1 à 1,5 mm pour une hauteur de 10 à 20 μm. La section suivante vise à décrire en détail ces deux étapes qui sont actuellement utilisées pour métalliser plus de 90 % des cellules industrielles^[2].

II.2.1 Description technologique

1 La sérigraphie

Grâce à ces nombreux atouts, la sérigraphie est utilisée dans l'industrie photovoltaïque depuis les années 1970^[98] pour déposer les contacts en face avant et en face arrière. Cette technique, considérée comme l'une des plus vieilles méthodes d'impression (déjà connues par les Égyptiens et les Chinois durant l'antiquité), présente les avantages suivants :

- ❑ Simplicité, fiabilité et rapidité du procédé utilisé notamment en microélectronique.
- ❑ Durabilité de l'équipement.
- ❑ Haute cadence de production permettant de métalliser 1000 à 3000 cellules par heure.
- ❑ Faible taux de rejets.
- ❑ Pas de pré-nettoyage de la cellule.

La sérigraphie peut être décomposée en plusieurs phases qui sont schématisées sur la figure II.2 :

- a. *La pré-impression ou phase de remplissage* durant laquelle l'écran est recouvert de la pâte appropriée, ce qui lui permet une mise à température ambiante couplée à une diminution de sa viscosité.
- b. *L'impression ou phase de contact* durant laquelle la pâte est transférée sur la cellule photovoltaïque grâce à la compensation de la distance verticale écran-substrat¹ due à la pression exercée par une racle (en polyuréthane ou en métal). Une nouvelle diminution de la viscosité de la pâte (destruction de sa structure sous l'effet des contraintes de cisaillement engendrées par le passage de la racle) conduit finalement à son écoulement à travers l'écran.
- c. *La post-impression* qui consiste à figer le dépôt grâce au rétablissement de la structure de la pâte (recouvrance) et aux forces d'adhésion qui s'exercent entre celle-ci et le substrat une fois qu'elle a été libérée de l'écran. C'est lors de cette étape que les mécanismes qui conduisent à un affaissement des dépôts prennent place.

Par la suite, la cellule est transférée rapidement dans un four à tapis convoyeur (à environ 200 °C) pour sécher la pâte déposée et éviter son affaissement avant le recuit final.

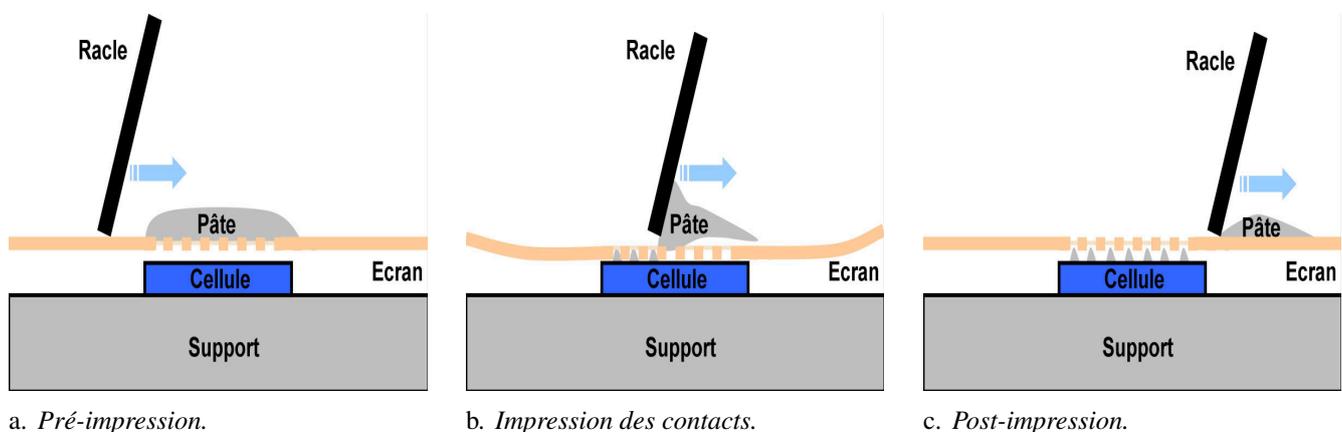


FIGURE II.2: Schéma des trois étapes principales lors de l'impression par sérigraphie.

1. Connus sous les termes distances « snap-off » et « off-contact ».

A Fabrication et spécifications de l'écran

L'écran utilisé pour le dépôt des contacts est constitué d'un cadre en aluminium auquel est fixé un tissage de fils maintenu à une tension élevée^[99]. Cette structure est ensuite imprégnée d'un film photosensible d'une couche d'émulsion (EOM)². Elle va jouer le rôle de joint entre la pâte et le substrat après avoir subi une structuration préalable des motifs par photolithographie³. La structure finale d'un écran est présentée sur la figure II.3 où il est possible d'observer les principaux paramètres caractérisant un écran :

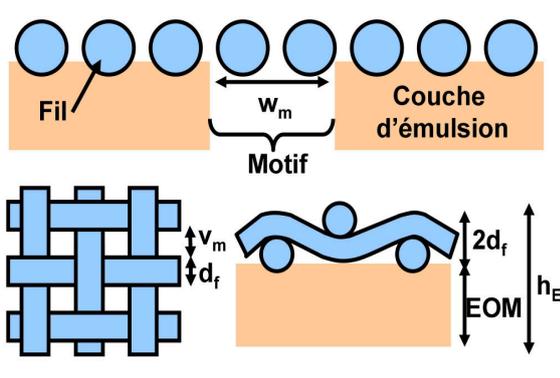
- ❑ *La largeur du motif ou ouverture w_m (en μm). Actuellement, la résolution maximale d'un motif est de l'ordre de $40\ \mu\text{m}$.*
- ❑ *Le diamètre du fil d_f (en μm) et le pas de la maille ou nombre de fils (en fils/in ou en fils/cm). Généralement, 290 à 500 fils/in (114 à 197 fils/cm) de 20 à $40\ \mu\text{m}$ de diamètre en acier inoxydable ou en polyamide.*
- ❑ *Le vide de la maille v_m (en μm). C'est la distance entre deux fils. Elle doit être de l'ordre de 5 fois la taille des plus grosses particules présentes dans la pâte afin d'éviter le colmatage de l'écran, notamment lors de l'utilisation de pâtes métalliques qui ont tendance à s'agglomérer rapidement.*
- ❑ *La fraction ouverte ou transparence de l'écran OA ⁴ (en %). C'est le ratio de la surface ouverte sur la surface totale de l'écran :*

$$OA = \frac{v_m}{(v_m + d_f)^2} \tag{II.4}$$

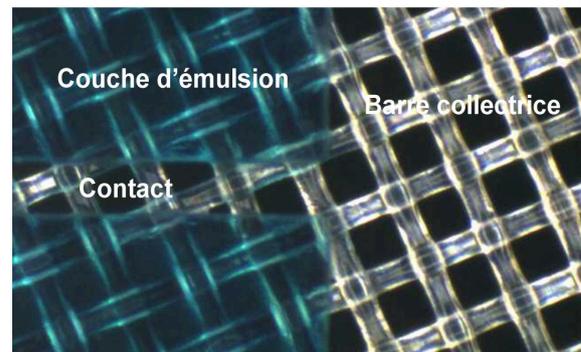
- ❑ *L'épaisseur de l'écran h_E , exprimée en μm qui dépend directement de l'épaisseur de la couche d'émulsion EOM et de celle des fils d_f mais aussi de la fraction ouverte OA . Si les fils sont en acier, elle peut être calculée grâce à l'équation suivante^[99] :*

$$h_E = 2d_f OA + EOM \tag{II.5}$$

Dans le cas contraire, un facteur de correction est introduit pour tenir compte de la compression des fils.



a. Schémas d'un écran.



b. Image d'un écran (avec des fils en polyamide).

FIGURE II.3: Schémas et image d'un écran utilisé pour la sérigraphie des contacts en face avant.

2. EOM : « Emulsion Over Mesh ».
 3. L'exposition de la couche d'émulsion à une lampe UV entraîne une réticulation. Par la suite, un rinçage permet de supprimer la partie non exposée qui correspond aux motifs de l'écran.
 4. OA : « Open Area ».

B Composition et propriétés des pâtes

La pâte de sérigraphie utilisée pour le dépôt de la grille de métallisation en face avant doit remplir un certain nombre de fonctions qui sont entre autres :

- Être facilement imprimable.
- Garantir une bonne résolution et un bon ratio hauteur/largeur des contacts pour limiter l'ombrage de la cellule sans trop augmenter les pertes résistives.
- Permettre la gravure de la couche antireflet lors du recuit.
- Garantir une bonne conductivité de ligne pour limiter les pertes résistives.
- Garantir une bonne adhésion au substrat, nécessaire lors de la mise en module des cellules.
- Garantir une faible résistivité de contact avec le substrat pour minimiser les pertes résistives.
- Être soudable.
- Être stable à long terme.

D'un point de vue rhéologique⁵, une pâte de sérigraphie doit posséder des propriétés particulières^[100-103]. Elle ne doit s'écouler que lorsque la contrainte qui lui est appliquée est supérieure à une valeur critique. Elle doit également être pseudoplastique (ou rhéofluidifiante) et thixotrope afin de satisfaire aux trois étapes de l'impression par sérigraphie. En d'autres termes, sa viscosité doit diminuer lorsque le taux de cisaillement augmente (pseudoplasticité) et elle doit varier au cours du temps (thixotropie)^[104]. En effet, comme schématisé sur la figure II.4, la pâte ne doit pas s'écouler lors de la phase de remplissage. Puis, sa viscosité doit rapidement diminuer (la pâte se fluidifie) sous l'action de la racle durant la phase de contact afin d'être facilement imprimée. Enfin, elle doit vite revenir à son état initial durant la phase de libération^[100] afin d'éviter un fort étalement qui engendrerait des pertes par ombrage supplémentaires pour la cellule.

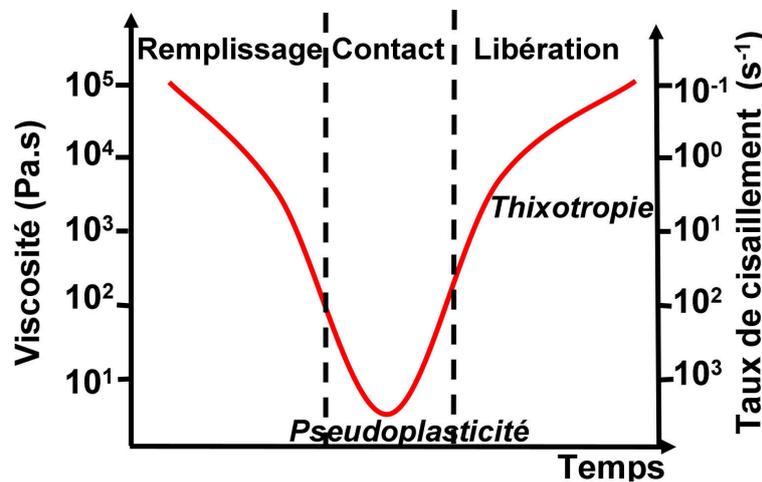


FIGURE II.4: Schéma de l'évolution de la viscosité de la pâte lors des trois étapes de l'impression par sérigraphie^[100].

À cause des contraintes précédemment citées, la pâte de sérigraphie est donc un mélange très complexe de différents constituants permettant d'obtenir de bonnes propriétés rhéologiques, tout en conservant sa fonction première qui est de garantir un bon contact électrique et mécanique avec la cellule. Elle peut être définie comme une suspension de particules dans un mélange de solvants et de liants organiques. Bien que de nombreuses pâtes soient disponibles dans le commerce et que leur composition exacte reste secrète, toutes contiennent cinq ingrédients essentiels présents en plus ou moins grandes quantités :

5. La rhéologie, dont la devise est *panta rei* (tout coule), est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière.

- ❑ 70 à 90 % en masse de poudre de particules d'argent (matériau actif), qui donne sa cohésion à la pâte et régit la conductivité finale du contact. L'argent est utilisé pour sa faible résistivité, $\rho_{Ag} = 1,61 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, qui fait de lui le meilleur conducteur connu. La poudre est composée de particules de différentes tailles (1 à 10 μm) et de différentes formes (lentille, sphérique, etc.). À l'heure actuelle, les fabricants de pâte essaient de limiter la concentration en argent afin de réduire le coût en matière première. En effet, l'argent a vu son prix passer d'environ 150 €/kg en 2000 à plus de 1000 €/kg en 2010. Actuellement, il oscille autour de 500 €/kg^[105].
- ❑ 10 à 25 % en masse de solvant(s) organique(s), du terpinéol en général, qui permet de diluer la pâte et qui agit comme un milieu porteur pour les autres ingrédients. Il permet notamment de jouer sur son imprimabilité.
- ❑ 1 à 5 % en masse de liant(s) organique(s) (ou liant(s) provisoire(s)), de l'éthylcellulose en général, qui assure la cohésion de la pâte entre le dépôt et le séchage. Il s'agit d'un réseau de chaînes moléculaires enchevêtrées permettant aux divers constituants de se mélanger.
- ❑ 2 à 10 % en masse de liant(s) minéral(aux) (ou liant(s) permanent(s)), qui détermine entre autres l'adhésion finale du contact. Le liant minéral est généralement de la poudre de fritte de verre composée de borosilicate de plomb ($\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$) et d'autres oxydes métalliques tels que l'alumine (Al_2O_3) ou l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3).
- ❑ 0 à 2 % en masse de surfactants et d'autres additifs, qui peuvent être ajoutés afin de modifier les propriétés rhéologiques des pâtes^[106], la formation du contact lors du recuit final^[107] ou encore la durée de vie des pâtes.

Par la suite, tous ces composants sont dispersés et mixés à l'aide d'un tricylindre⁶ pour créer une pâte plus ou moins homogène en cassant les agglomérats.

a. La fritte de verre

La fritte de verre, bien que composant minoritaire de la pâte, joue un rôle prépondérant dans la formation du contact comme cela sera expliqué en détail dans la section II.2.2 page 52. Elle influe à la fois sur la résistivité de contact, sur la gravure du silicium et de la couche antireflet, sur le frittage de la poudre d'argent, sur l'adhérence finale du contact, sur la diffusion des impuretés, etc. Ainsi, la composition de cette poudre est la principale différence entre les pâtes de métallisation disponibles commercialement^[108]. Sa recette est gardée secrète, d'autant plus qu'elle est souvent acquise empiriquement à cause de sa grande complexité. Néanmoins, un exemple typique de la composition d'une poudre de fritte de verre est indiqué dans le tableau II.1.

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

TABLE II.1: Exemple de composition des particules de fritte de verre^[109].

6. Procédé « three roll mill ».

II.2 Le procédé standard de métallisation

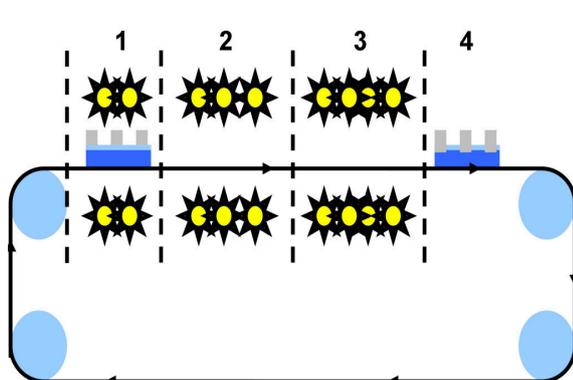
La taille des particules est comparable à celle des particules d'argent (de l'ordre du μm), mais elle peut parfois atteindre plusieurs millimètres^[100]. Parmi les ingrédients, seuls les oxydes de plomb et de bismuth interviennent directement lors de la gravure de la couche antireflet et lors de la création du contact avec l'émetteur. Les autres composés permettent de lier le contact mécaniquement à la cellule et de moduler les propriétés de la fritte de verre. Par exemple, la silice et les oxydes de bore et de phosphore sont connus pour être des formateurs de la structure du verre. Les ingrédients restants sont des modificateurs qui réarrangent les liaisons atomiques au sein du réseau. En modifiant l'agencement microscopique, ils permettent de jouer sur sa durée de vie^[110], mais surtout sur les propriétés thermiques et les propriétés d'écoulement de la fritte de verre en fonction de la température^[111-114]. Selon la concentration relative de chacun des ingrédients, la pâte n'aura donc pas le même comportement lors du recuit (voir la section 2 page 62 pour plus de détails) et la structure finale du contact ne sera pas la même. Enfin, il faut préciser que l'ajout des autres composés permet également à la réaction de gravure de la couche antireflet d'être plus rapide et d'avoir lieu dans une plus grande gamme de températures, ce qui la rend plus contrôlable à l'échelle industrielle^[115] (élargissement de la fenêtre du procédé).

2 Le recuit thermique rapide

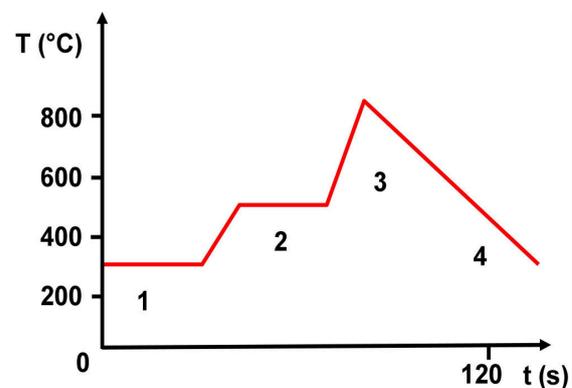
Comme cela a été décrit dans le paragraphe g. page 28, le RTA permet à plusieurs phénomènes importants de prendre place. Néanmoins, l'une de ses principales fonctions reste la formation des contacts en face avant. Comme schématisé sur la figure II.5a, le RTA s'effectue généralement sous air ambiant dans un four en ligne à lampes infrarouges. Le temps de séjour dans le four est de l'ordre de 60 à 120 s, pendant lesquelles la cellule subit une montée en température (environ $800\text{ }^\circ\text{C}$) suivie d'un refroidissement. Le profil de température est schématisé sur la figure II.5b, il peut être décomposé en quatre étapes^[116] :

1. De 0 à $300\text{ }^\circ\text{C}$: évaporation des solvants organiques qui pourraient se vaporiser et induire ainsi une fissuration des contacts (à cause des bulles de gaz) s'ils étaient encore présents par la suite.
2. De 300 à $500\text{ }^\circ\text{C}$: combustion des liants organiques encore présents.
3. De $500\text{ }^\circ\text{C}$ à $700/800\text{ }^\circ\text{C}$: frittage de la poudre d'argent assisté par la fritte de verre devenue liquide, et formation des contacts lors du pic de température qui reste en dessous de la température de l'eutectique AgSi ($835\text{ }^\circ\text{C}$). Contrairement au contact en face arrière, où un alliage AlSi est formé, ici c'est *un contact intime* entre l'Ag et le Si qui est créé.
4. De $700/800\text{ }^\circ\text{C}$ à $0\text{ }^\circ\text{C}$: refroidissement et solidification du contact.

Le pic de température n'est que de quelques secondes, ce qui vaut son nom à cette étape. Les mécanismes régissant la formation de la microstructure des contacts sont détaillés dans la section suivante.



a. Schéma d'un four à lampes infrarouges.



b. Profil de température lors du RTA.

FIGURE II.5: Schéma du four et profil de température utilisés lors du RTA des cellules.

II.2.2 Microstructure du contact : mécanismes de formation des contacts et transport du courant

1 Mécanismes de formation de la microstructure

Globalement, la création du contact lors du recuit final peut être vue comme la superposition de deux mécanismes :

1. *Le frittage de la poudre d'argent* : il va entraîner une densification de la microstructure en présence de la fritte de verre liquide, réduisant alors la résistance entre les particules. Il permet d'obtenir un bon transport des électrons dans le contact, ce qui se traduit par une faible résistivité de ligne à l'échelle macroscopique. En effet, au départ la poudre peut posséder une porosité⁷ de l'ordre de plusieurs dizaines de %. Comme les pores constituent des obstacles au chemin du courant, la densification permettra aux électrons photogénérés de circuler plus librement au sein du contact.
2. *La prise de contact*⁸ : elle va établir le contact (mécanique et électrique) entre l'argent et l'émetteur à travers la couche antireflet. En effet, la couche de SiN_x : H est isolante. Or, la grille de métallisation est directement déposée sur cette dernière. Pour assurer l'extraction des électrons et obtenir une faible résistivité de contact à l'échelle macroscopique, l'argent doit donc être en mesure de traverser cette couche pour venir au contact du silicium lors du RTA.

Bien que la sérigraphie soit utilisée depuis une quarantaine d'années pour métalliser la face avant des cellules solaires, le mécanisme de prise de contact est resté peu compris pendant longtemps. Au contraire, le frittage a été beaucoup plus étudié et il constitue lui même un sujet de recherche^[117-119], notamment pour son implication dans la création de circuits imprimés en microélectronique. Cependant, grâce à l'évolution récente des recherches sur la métallisation des cellules photovoltaïques, plusieurs hypothèses explicitant la prise de contact sont apparues ces dernières années. La section suivante revient d'abord sur le frittage de la poudre d'argent assisté par la fritte de verre liquide, puis elle se focalise sur les principaux modèles nés de ces recherches.

A *Le frittage de la poudre d'argent*

Comme cela a été introduit précédemment, la fritte de verre change d'état durant le RTA. À environ 500/600 °C, elle commence à se transformer et à mouiller progressivement les particules d'argent et la couche antireflet^[111]. Finalement, une suspension de particules d'argent dans de la fritte liquide vient s'étaler sur la cellule. Dans le même temps, la microstructure se densifie. Après refroidissement, le contact est composé de pores et de particules d'argent plus ou moins soudées entre elles et entourées par de la fritte de verre solidifiée. Cette dernière assure le rôle de liant permanent avec la cellule. Comme schématisé sur la figure II.6a, ce mécanisme s'explique par le modèle du *frittage en phase liquide*^[119-121] qui tend à minimiser l'énergie du système. Il peut être divisé en trois étapes qui se recouvrent plus ou moins dans le temps :

1. *Le réarrangement*, durant lequel les particules glissent les unes sur les autres en modifiant l'empilement sous l'effet des forces capillaires et grâce au liquide qui joue un rôle de lubrifiant.
2. *La dissolution-précipitation*, durant laquelle certaines parties des particules se dissolvent, diffusent dans le liquide et viennent précipiter sur des régions plus favorables énergétiquement en entraînant un rapprochement entre les grains.
3. *La coalescence des particules* par murissement d'Ostwald et frittage en phase solide, durant laquelle le système essaiera de favoriser les interfaces solide/solide au dépend des interfaces solide/gaz et solide/liquide (moins favorables énergétiquement).

7. Porosité : ratio du volume des pores sur le volume total.

8. Connue sous le terme anglais « Firing-through process ».

II.2 Le procédé standard de métallisation

La densité du contact augmente rapidement dès la première étape à cause de la réorganisation des particules qui débute dès l'apparition du liquide. Durant la dernière étape, plusieurs mécanismes de transport de matière sont possibles, cependant tous n'entraîneront pas une densification. Il est utile d'avoir recours au modèle des deux sphères reliées par un pont qui est schématisé sur la figure II.6b. Il permet de différencier six mécanismes élémentaires^[122,123] :

☐ *Les mécanismes entraînant une densification par rapprochement des sphères :*

1. Diffusion en volume d'un atome provenant du joint de grain.
2. Diffusion le long d'un joint de grain d'un atome provenant du joint de grain.
3. Diffusion en volume d'une dislocation ou d'une vacance (non représenté).

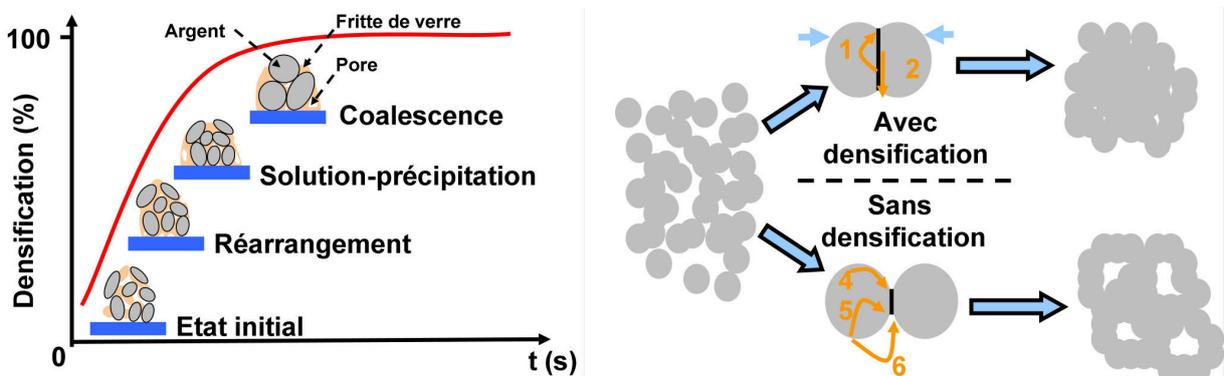
☐ *Les mécanismes n'entraînant pas de densification :*

4. Diffusion en surface d'un atome provenant de la surface.
5. Diffusion en volume d'un atome provenant de la surface.
6. Évaporation d'un atome en surface et condensation sur une autre surface.

En effet, contrairement aux autres, les mécanismes impliquant un transport de la matière en provenance des joints de grains (1 et 2) entraîneront un rapprochement des sphères, une densification et donc une augmentation de la conductivité^[123]. C'est donc ceux-ci qu'il faut privilégier pour fabriquer des contacts avec de bonnes propriétés électriques.

Généralement, il est observé qu'une faible granulométrie favorise la densification via les mécanismes 1 et 2^[122]. Au contraire, les faibles températures favorisent le mécanisme 4. Technologiquement, l'approche retenue pour accéder à des contacts denses et conducteurs est donc d'utiliser un recuit possédant une montée en température relativement rapide. Il faut également souligner que le modèle précédent fait état de deux grains sphériques de taille identique. Or, la poudre argent présente une distribution en taille et en forme des particules. Cette dernière entraînera un grossissement des gros grains au détriment des petits via un rapprochement ou un transport de matière : c'est le murissement d'Ostwald.

Il faut toutefois souligner qu'à cause de la grande variété de mécanismes pouvant intervenir (en même temps) en fonction de la température, de la granulométrie, du matériau, de la viscosité du liquide, etc., la modélisation du frittage est complexe et elle reste assez empirique.



a. Évolution de la densité du contact en fonction du temps lors du frittage en phase liquide.

b. Mécanismes de transport de matière prenant place lors du frittage en phase solide.

FIGURE II.6: Schémas de l'évolution la microstructure du contact lors du frittage en phase liquide et en phase solide.

B La prise de contact

Le mécanisme de prise de contact en face avant a fait l'objet de nombreuses investigations au cours des dernières années, notamment dans le but d'optimiser les paramètres du procédé de métallisation. Lors de l'étude de l'interface du contact, Ballif et al.^[124,125] ont observé par MET⁹ que cette dernière n'est pas homogène, mais que la partie massive du contact est séparée du silicium par une couche de verre inhomogène. Celle-ci est composée d'un mélange d'oxydes et de précipités métalliques provenant, notamment, de la fritte de verre. Comme illustré sur la figure II.7, cette couche recouvre des cristallites d'argent de quelques centaines de nanomètres qui ont pénétré dans le silicium à une profondeur de 100 à 150 nm. Plusieurs hypothèses concernant la création des contacts sont nées suite à ces observations, les deux principaux modèles sont^[126,127] :

- a. Une réaction redox¹⁰ entre le silicium et l'oxyde de plomb^[128] qui est l'ingrédient principal de la fritte de verre (voir le tableau II.1 page 50). Cette réaction est suivie par un transport des particules métalliques vers le silicium et par une recristallisation de l'argent et du plomb.
- b. Une dissolution de l'argent et du silicium dans la fritte liquide, suivie de la recristallisation de l'argent dans le silicium à partir de la fritte saturée en argent.

Plusieurs travaux stipulent que ces deux mécanismes sont possibles^[74,126,129]. Ils sont détaillés dans la section suivante.

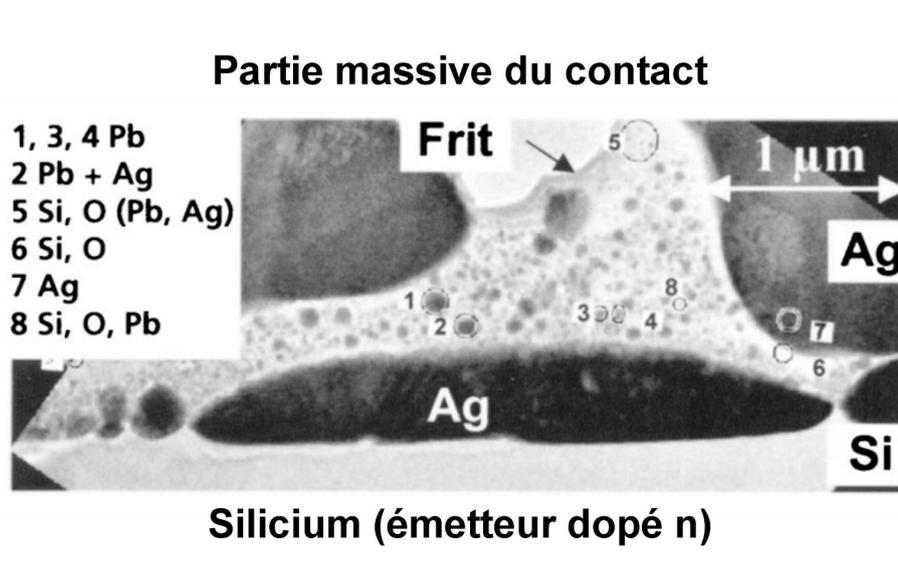


FIGURE II.7: Image MET de l'interface d'un contact^[124].

a. Le modèle de la réaction redox

Ce modèle a été initialement décrit par Schubert^[74,126,130]. Dans celui-ci, il explique la formation du contact de la façon suivante :

☐ De 0 °C à 550 °C :

- ✗ Évaporation/combustion des composés organiques.
- ✗ Début du frittage de la poudre d'argent, assisté par la diminution de la viscosité de la fritte de verre (voir la section précédente).

☐ De 550 °C à 700 °C :

9. MET (ou TEM en anglais) : Microscope Électronique en Transmission.
 10. Redox : Réaction d'oxydoréduction.

II.2 Le procédé standard de métallisation

- ✗ Frittage rapide de l'argent à 580 °C grâce à la fritte de verre liquide.
- ✗ Faible dissolution de l'argent dans la fritte de verre.
- ✗ Début de gravure chimique de la couche antireflet (SiN_x : H) à une température supérieure à 625 °C.

□ De 700 °C à 800 °C :

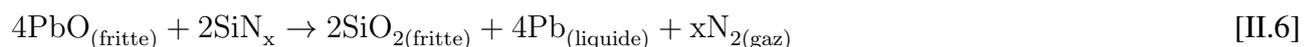
- ✗ Pénétration de SiN_x : H par la fritte de verre liquide.
- ✗ Réaction entre l'oxyde de plomb et le silicium : $2\text{PbO}_{(\text{fritte})} + \text{Si} \rightarrow 2\text{Pb}_{(\text{liquide})} + \text{SiO}_{2(\text{fritte})}$
- ✗ Dissolution de la silice formée dans la fritte.
- ✗ Réaction entre Pb qui est liquide (à partir de 328 °C) et Ag pour former une phase liquide temporaire AgPb (environ 70 m.% d'Ag) qui va réagir avec le Si.
- ✗ Croissance de cristallites d'argent, de forme pyramidale ou en forme de lentille dans certains cas, à partir de la phase AgPb qui dissout le Si. Cette croissance se fait préférentiellement sur les plans <111> du silicium. De plus, les défauts du réseau (mécaniques, atomes étrangers, etc.) semblent jouer le rôle de germe de nucléation (voir la section 1 page 59).

□ De 800 °C à 0 °C :

- ✗ Séparation de l'alliage AgPb, puis formation de précipités métalliques de plomb et d'argent couplée à une possible migration du plomb (vers le contact ou les cristallites).
- ✗ Solidification de la fritte qui assure un bon contact mécanique et encapsule les précipités/cristallites.

Il est important de noter que le contact est créé en dessous de la température de formation de l'eutectique AgSi (835 °C). En effet, même si le RTA peut être paramétré pour atteindre des températures supérieures, celle des cellules dans le four ne dépasse généralement pas les 830 °C^[127,131,132]. Ainsi, la formation de la phase liquide AgPb semble abaisser la température de l'interaction entre l'Ag et le Si.

Les récents travaux d'Horteïs et al.^[94,115,129], sont venus préciser ce modèle grâce à des études par TG-DTA¹¹ couplées à un spectromètre de masse (pour étudier le dégagement de gaz). En observant des mélanges de poudre de fritte de verre et de nitrure de silicium, ils ont montré que l'oxyde de plomb (le composant actif de la fritte de verre) commence à réagir avec la couche antireflet et le silicium à une température d'environ 650 °C selon les deux réactions suivantes :



Dans une autre expérience où ils ont ajouté de l'argent au système précédent, ils ont observé qu'une partie du plomb devient liquide à 325 °C, en accord avec le diagramme de phase. Ce mécanisme est d'abord suivi par la formation de la phase AgPb à 500 °C. Dans un second temps, c'est la réaction entre l'oxyde de plomb et le silicium (réaction [II.7]) qui prend place. Le plomb nouvellement formé peut alors réagir avec l'argent. Durant le refroidissement, la formation des cristallites prend place à 630 °C. Elle est suivie par la formation des précipités métalliques de la couche de verre interfaciale à 300 °C. Cette température étant caractéristique de la formation d'un eutectique AgPb. Des précipités d'argent et de plomb peuvent également être formés.

Grâce à ces études, le mécanisme de formation des cristallites généralement accepté par les spécialistes de la métallisation^[133] est celui schématisé sur la figure II.8. Il faut cependant noter que certaines zones d'ombre demeurent. Par exemple, la recristallisation du silicium dissout par la phase AgPb^[130] et la croissance des cristallites restent à expliquer. De récents travaux basés sur la simulation de la formation des contacts^[134] à l'échelle microscopique semblent toutefois répondre à quelques-unes de ces interrogations.

11. TG-DTA : « Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis ».

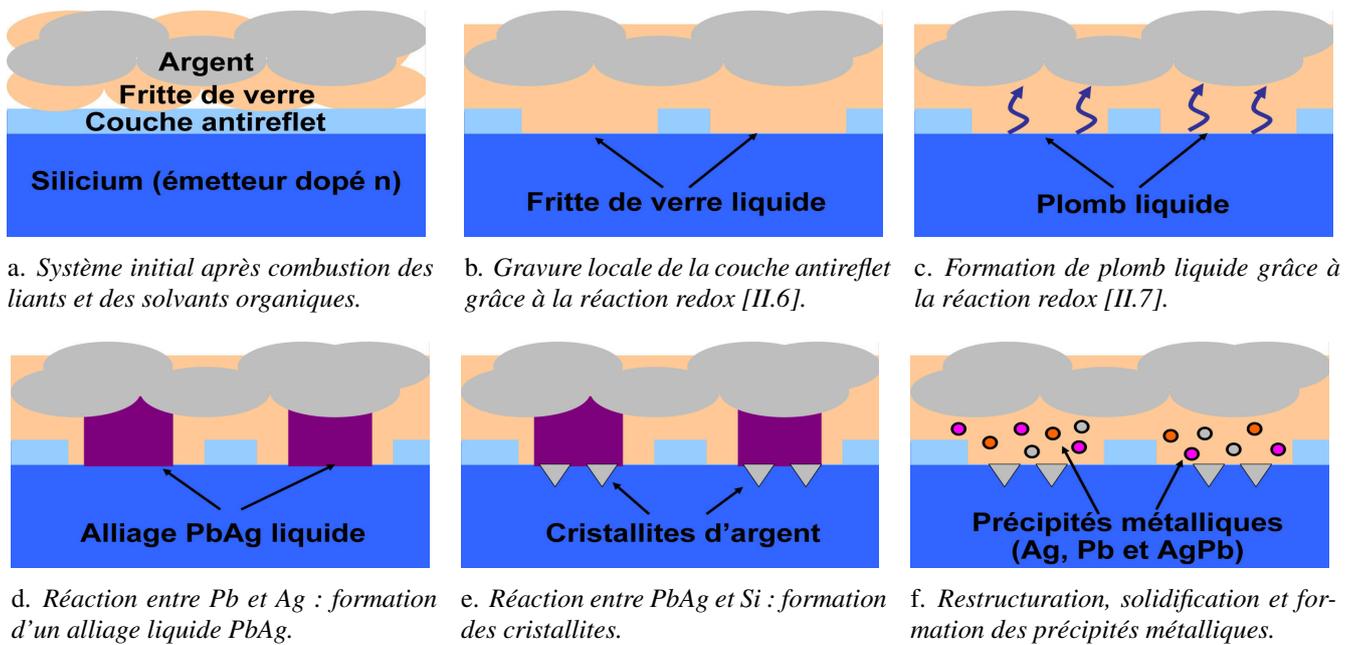


FIGURE II.8: Schémas simplifiés de l'interface du contact lors de la prise de contact en face avant selon le modèle de la réaction redox^[74,130].

b. Le modèle de la dissolution de l'argent

Quelques équipes^[114,135-138] continuent toutefois d'expliquer la formation des cristallites par dissolution de l'argent dans la fritte de verre liquide. Néanmoins, ce modèle paraît contre-intuitif à cause de la longue et faible dissolution de l'argent dans la fritte de verre^[74,129,139] qui serait insuffisante pour expliquer la concentration en cristallites observée sous le contact^[129]. Hong et al.^[136] ont répondu à cette problématique en expliquant que l'oxyde de plomb permettrait d'augmenter la solubilité de l'argent dans la fritte de verre^[114]. Dans leur modèle, ils expliquent la gravure de la couche antireflet et la création des cristallites à l'aide de deux réactions faisant intervenir des ions Ag^+ provenant d'oxydes d'argent dissouts dans la fritte :



Pour conclure, il faut noter que les différentes explications de la formation du contact peuvent très bien s'expliquer par la disparité des protocoles expérimentaux (pâtes, RTA, etc.) utilisés lors des nombreuses études. Quoi qu'il en soit, l'hétérogénéité de l'interface à la fin de la prise de contact influe grandement sur l'extraction des électrons photogénérés, comme cela est expliqué dans la section suivante.

2 Transport du courant dans la microstructure

D'après les considérations précédentes, la microstructure du contact après recuit peut être décrite par l'empilement suivant (de bas en haut, voir la figure II.9) :

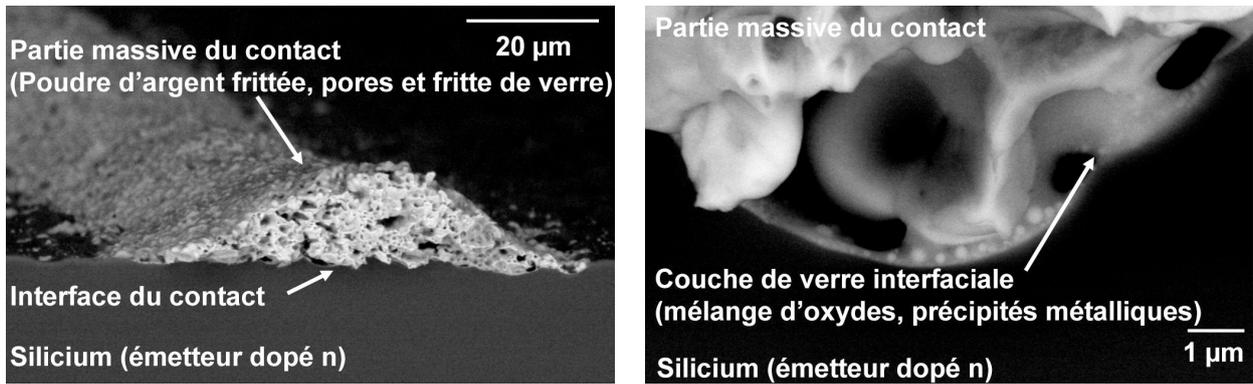
1. *Cristallites en argent*, d'une taille allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres imprégnées dans le silicium.
2. *Couche de verre interfaciale*, d'épaisseur variable (jusqu'à 500 nm sur des cellules aux performances optimales^[74]). C'est un mélange d'oxydes contenant la silice produite lors des réactions redox, dans

II.2 Le procédé standard de métallisation

laquelle des précipités métalliques sont encapsulés. La gravure étant inhomogène, une partie de la couche antireflet reste souvent présente à l'interface.

3. *Partie massive du contact*, poudre d'argent frittée incluse dans une matrice de fritte de verre. Généralement, des pores subsistent après recuit.

Ainsi, l'interface du contact est loin d'être homogène comme celle d'un simple contact métal/semi-conducteur décrit dans la section I.4 page 30, c'est ce qui explique la disparité entre la résistivité de contact théorique et les mesures faites sur les cellules industrielles (voir la figure I.27 page 43).



a. Image MEB de la microstructure finale du contact.

b. Zoom à l'interface (aucune cristallite n'est visible ici).

FIGURE II.9: Images MEB de la structure finale d'un contact sérigraphié.

La couche d'oxydes ayant une résistivité supérieure à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^{[91]}$, elle empêche, théoriquement, tout mécanisme de conduction électronique. Cependant, son épaisseur peut varier de quelques dixièmes à quelques centaines de nanomètres. Elle peut même être inexistante à certains endroits. Dans ce cas, il y a une connexion directe entre la poudre d'argent frittée et les cristallites. Horteis et al.^[129] ont examiné l'interface des contacts après un décapage dans de l'acide nitrique. Comme la couche de verre protège les autres, seules les cristallites présentant un contact direct avec la poudre d'argent frittée peuvent être dissoutes. Grâce à ces expériences, ils ont montré qu'une très faible partie d'entre elles présentait un contact direct avec la partie massive des lignes, ce qui suffit à expliquer la forte résistivité de contact mesurée sur les cellules industrielles.

D'autres travaux^[74,95,124,140] ont confirmé ces résultats en comparant la résistivité macroscopique ρ_c du contact et la résistivité microscopique $\rho_{c,micro}$ entre une cristallite et le silicium. La première peut être mesurée par TLM¹². La seconde peut être obtenue directement par CAFM¹³ ou MEB. Grâce à des observations de l'interface du contact, elle peut également être calculée grâce à la relation suivante^[95] :

$$\rho_c = \frac{\rho_{c,micro}}{\%p_{c,tot} \%p_{c,dir}} \quad [\text{II.10}]$$

où $\%p_{c,tot}$ (en %) et $\%p_{c,dir}$ (en %) sont la fraction du contact couverte par des cristallites et la fraction de celles présentant un contact direct avec la poudre d'argent frittée. Pour un dopage classique de l'émetteur ($N_D \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), la résistivité macroscopique ρ_c est de l'ordre de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, alors que la résistivité microscopique $\rho_{c,micro}$ est de l'ordre^[95] de $10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ (cette dernière est donc en accord avec la valeur théorique rapportée sur la figure I.26 page 42). Ces travaux ont ainsi expliqué la disparité entre ρ_c et $\rho_{c,micro}$ par l'hétérogénéité de la microstructure. En considérant que 10 % du contact est recouvert par des cristallites^[124] ($\%p_{c,tot}$), une connexion directe entre le contact et seulement 0,1 % de celles-ci ($\%p_{c,dir}$) suffit à expliquer la différence d'ordre de grandeur soulignée sur la figure I.27 page 43. Par ailleurs, cette observation permet

12. TLM : « Transfer Length Model » ou « Transmission Line Method » (voir la section III.4.2 page 106).

13. CAFM : « Conductive Atomic Force Microscope ».

d'exclure tous les mécanismes de transport n'incluant pas les cristallites. Dans ce cas, il est supposé que les cristallites jouent le rôle de contacts métal/semi-conducteur ohmiques, mais isolés.

D'autres chemins de conduction sont toutefois envisageables pour expliquer l'extraction des électrons photogénérés et la différence entre $\rho_{c,micro}$ et ρ_c . En effet, de nombreuses autres équipes^[42,74,124,126,129,139,141-145] ont également étudié les mécanismes de conduction à l'interface du contact. La plupart de ces travaux sont basés sur une corrélation entre la mesure de la résistivité de contact macroscopique et des observations de l'interface des contacts en fonction de la température du recuit (voir la section 4 page 68). D'après ces derniers, les électrons photogénérés peuvent rejoindre le contact par trois chemins qui sont :

- ❑ Un contact direct entre une cristallite et la poudre d'argent frittée.
- ❑ Un effet tunnel à travers la couche d'oxydes, là où elle est assez mince pour le permettre.
- ❑ Une succession d'effets tunnel via les précipités métalliques contenus dans la couche d'oxydes. Ces derniers peuvent, en plus, modifier sa conductivité^[146].

Prudenziati et al.^[139] ont ainsi suggéré que l'épaisseur et la concentration en précipités métalliques de la couche de verre changeaient en fonction de la température du RTA. Après un recuit à faible température, la couche interfaciale est fine mais contient peu de précipités, la résistivité de contact est donc assez grande. À l'inverse, si la température durant le recuit est trop élevée, la couche d'oxydes contient beaucoup de précipités métalliques, mais son épaisseur est trop importante pour obtenir une faible résistivité de contact. Entre ces deux cas se trouve la température optimale de recuit qui donne le meilleur compromis entre la concentration en précipités et l'épaisseur de la couche de verre. La probabilité de passage des électrons par effet tunnel est alors accrue et la résistivité de contact est réduite. Grupp et al.^[141] ont également observé une modification de la résistivité du contact en fonction du profil de température du RTA. Ils ont expliqué leurs résultats en faisant l'hypothèse d'une variation de la probabilité de l'effet tunnel à travers la couche de verre (entre les cristallites et le contact), mais eux ne considèrent pas les précipités métalliques dans leur modèle.

Selon plusieurs études^[74,124,126,142,144,145], les deux derniers mécanismes semblent les plus probables. Selon d'autres équipes^[147,148], c'est le premier qui est majoritaire. En fait, il semblerait que tous participent effectivement à l'extraction des électrons photogénérés. La contribution relative de chacun d'entre eux dépend alors de la structure finale du contact (concentration en précipités, épaisseur de la couche d'oxyde, etc.), de la composition de la pâte, du profil de température du RTA, du dopage de l'émetteur, etc.

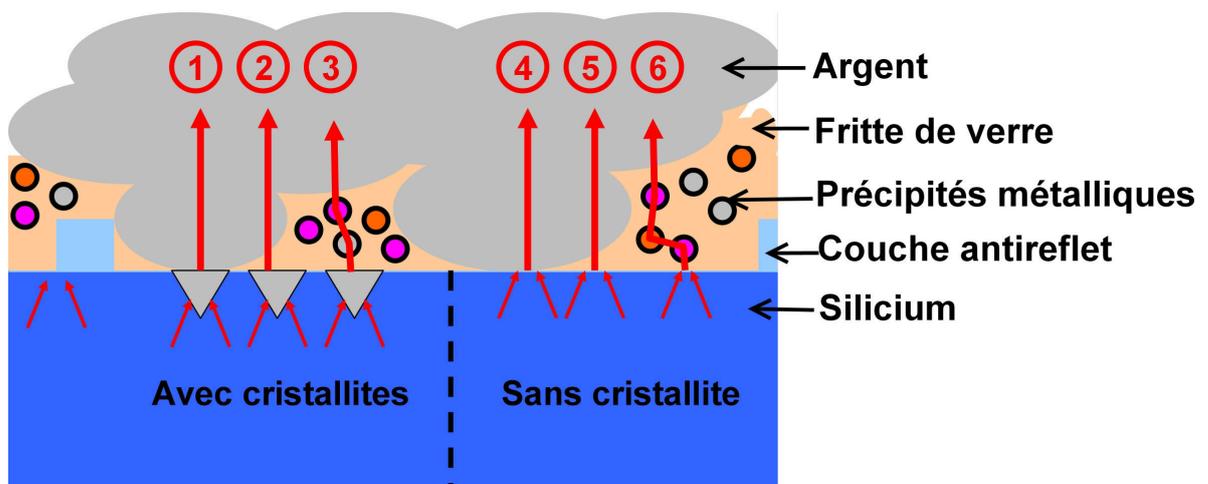


FIGURE II.10: Schéma des différents mécanismes de conduction à l'interface d'un contact en face avant.

Jusqu'à présent, il a été considéré que tous les électrons passaient par les cristallites, ce qui est généralement admis dans la communauté photovoltaïque^[133,149]. Cependant, il faut noter que certains groupes nuancent cette hypothèse. En effet, Ionkin et al.^[150] et d'autres équipes^[127,151,152] ont remis en cause ce mo-

II.2 Le procédé standard de métallisation

dèle en constatant que leurs meilleures cellules présentaient moins de cristallites que les autres. Cheng et al.^[152] expliquent que le courant est alors extrait grâce à un transport des électrons entre le silicium (sans passer par des cristallites) et le contact via une couche interfaciale contenant une forte concentration en précipités métalliques. Plus généralement, il est probable que les trois mécanismes cités précédemment puissent également avoir lieu sans les cristallites. Selon les travaux de Cabrera et al.^[147], cette théorie serait valide bien que le mécanisme d'extraction principal soit celui associé au passage des électrons dans les cristallites. À l'inverse, Cooper et al.^[153] ont récemment suggéré que la présence d'une fine couche de verre interfaciale (chargée ou non en précipités métalliques) était suffisante pour obtenir une faible résistivité de contact sur des cellules fortement dopées. La présence de cristallites deviendrait nécessaire uniquement lorsque le dopage de l'émetteur diminue.

Pour résumer, il est probable que tous les mécanismes décrits précédemment puissent intervenir à l'interface du contact. Comme cela est schématisé sur la figure II.10, il est possible de les classer selon la présence ou non des cristallites :

- *Mécanismes faisant intervenir les cristallites* : dans ce cas les électrons rejoignent une cristallite par effet tunnel (voir le paragraphe I.4.3 page 42). Par la suite, ils peuvent rejoindre la partie massive du contact grâce à :
 1. Un contact direct entre une cristallite et la poudre d'argent frittée.
 2. Un effet tunnel à travers la couche de verre, là où elle est assez mince pour le permettre.
 3. Une succession d'effets tunnel via les précipités métalliques contenus dans la couche de verre.
- *Mécanismes ne faisant pas intervenir les cristallites* : dans ce cas les électrons passent directement de l'émetteur à la partie massive du contact grâce à :
 4. Un effet tunnel entre l'émetteur et la poudre d'argent frittée.
 5. Un effet tunnel à travers la couche de verre, là où elle est assez mince pour le permettre.
 6. Une succession d'effets tunnel via les précipités métalliques contenus dans la couche de verre.

À l'heure actuelle, aucun consensus concernant le mécanisme prédominant n'a été trouvé^[149] et beaucoup de travaux montrent des résultats partiellement contradictoires. Comme pour l'explication du mécanisme de prise de contact, la disparité des protocoles opératoires (pâtes, profil du RTA, etc.) explique probablement la dispersion des modèles.

Enfin, il faut souligner que tous ces mécanismes ont lieu non pas sous la totalité du contact, mais uniquement à des points localisés. En d'autres termes, il y a *une surface effective de contact*. Par conséquent, la taille, le nombre et la distribution des cristallites, mais aussi l'épaisseur, la concentration en précipités et l'homogénéité de la couche de verre interfaciale, etc., jouent potentiellement un rôle important sur les propriétés électriques du contact.

II.2.3 Revue de l'influence des principaux paramètres

La section précédente a montré que la métallisation en face avant est relativement complexe. Ces dernières années, de nombreux travaux se sont focalisés sur l'étude des différents paramètres pouvant jouer un rôle sur la qualité des contacts. La section suivante propose un résumé de ces derniers.

1 Influence du silicium

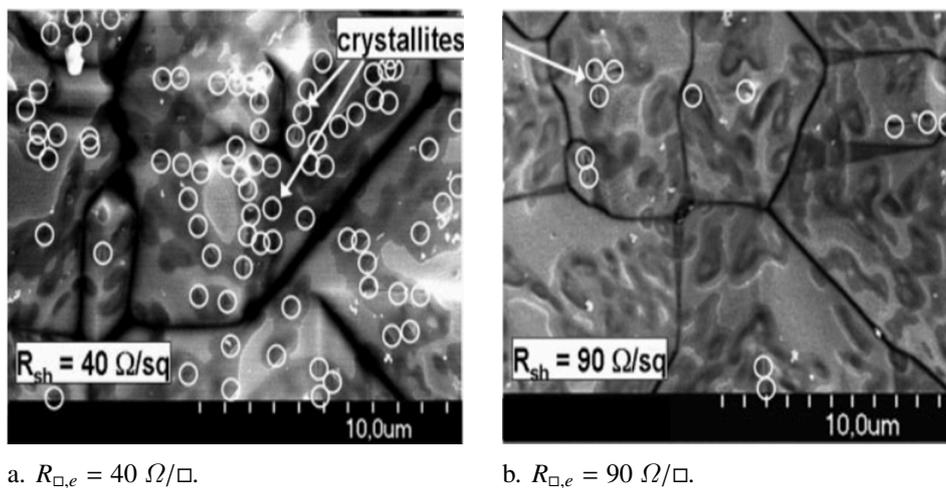
A Dopage du silicium

Comme cela a été évoqué au cours des sections I.4 page 30 et II.2.2 page 52, la concentration en dopants est importante pour obtenir des contacts ohmiques lors de la prise de contact en face avant. Plus précisément,

deux phénomènes sont à prendre en compte :

- Elle influe sur le mécanisme d'extraction des électrons : si le dopage est trop faible, la probabilité de passage des électrons photogénérés par effet tunnel est réduite. Il y a donc une augmentation de la résistivité du contact (voir la figure I.27 page 43).
- Elle influe sur la densité de cristallites : selon les travaux de Schubert^[74,154], les défauts en surface de l'émetteur tels que les atomes de phosphore semblent servir de germes de nucléation pour la croissance des cristallites. Comme l'illustre la figure II.11, ces résultats semblent être confirmés par d'autres équipes^[143,155]. Bhushan et al.^[127] ont également observé (grâce à une étude SIMS) que la concentration en phosphore sous la surface du contact était plus faible que sous le reste de la cellule, ce qui peut s'interpréter par une consommation du phosphore lors de la formation du contact. Par conséquent, si le dopage diminue, la densité de cristallites est réduite. Comme les cristallites sont censées jouer le rôle de contacts métal/semi-conducteur ohmiques et isolés (voir la section 2 page 56), la diminution de leur concentration peut conduire à une hausse de la résistivité du contact (voir la relation [II.10] page 57).

La combinaison de ces deux effets explique probablement la difficulté à obtenir une faible résistivité de contact sur un émetteur faiblement dopé ($N_D \leq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Des pâtes adaptées à ce type de substrat^[156] permettent néanmoins d'améliorer sensiblement les résultats. Dans ce cas, le rendement des cellules est augmenté par réduction des recombinaisons (voir la section 2 page 20).



a. $R_{\square,e} = 40 \Omega/\square$.

b. $R_{\square,e} = 90 \Omega/\square$.

FIGURE II.11: Diminution de la densité de cristallites (identifiées par les cercles blancs) lorsque la résistance carrée de l'émetteur passe de $R_{\square,e} = 40 \Omega/\square$ à $R_{\square,e} = 90 \Omega/\square$ ^[143].

B Cristallinité du silicium

a. Cas du silicium monocristallin

L'orientation des plans cristallins du silicium semble jouer un rôle sur la forme et la densité des cristallites. Khadilkar et al.^[157] ont montré que sur du silicium $\langle 111 \rangle$, les cristallites étaient plus nombreuses et avaient une forme de lentille, alors que sur du silicium $\langle 100 \rangle$ elles étaient moins nombreuses et en forme de pyramide inversée (voir la figure II.12). Selon eux, la différence de forme s'explique par la précipitation préférentielle de l'argent sur le silicium $\langle 111 \rangle$. Ce phénomène serait renforcé par le fait que la gravure du silicium $\langle 100 \rangle$ lors de la réaction redox [II.7] page 55 est anisotrope et rapide alors qu'elle est isotrope et lente sur du silicium $\langle 111 \rangle$ (ce qui s'explique par des différences au niveau du taux d'oxydation de ces deux matériaux^[108]). Intuitivement, il est préférable d'obtenir des cristallites en forme de lentille, car celles-ci pénètrent moins profondément dans l'émetteur. Dans le cas contraire, la jonction peut être endommagée,

II.2 Le procédé standard de métallisation

ce qui va dégrader la résistance de shunt R_{Sh} . Khadilkar et al.^[157] ont rapporté une profondeur de pénétration d'environ 60 nm pour les cristallites en forme de lentille (silicium $\langle 111 \rangle$) contre 120 nm pour celles en forme de pyramide (silicium $\langle 100 \rangle$). De plus, la forte densité de cristallites pour le silicium $\langle 111 \rangle$, qui se traduit par une multiplication des contacts microscopiques, peut être un avantage pour diminuer la résistance de contact. Ainsi, Cheek et al.^[108] ont trouvé systématiquement une R_c inférieure dans le cas du silicium $\langle 111 \rangle$. Cependant, il faut noter que des résultats plus récents^[143] n'ont pas montré de fortes différences entre les caractéristiques des cellules réalisées sur chacun des deux types de silicium.

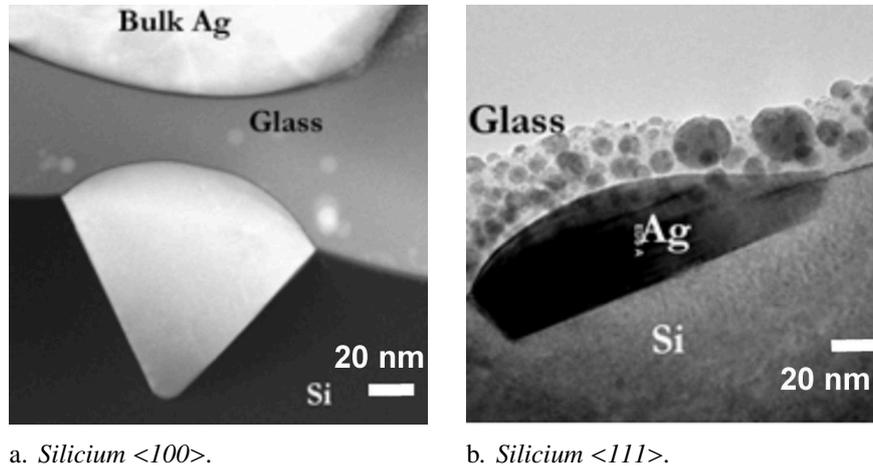


FIGURE II.12: Image MET montrant l'évolution de la forme des cristallites en fonction de l'orientation des plans cristallins du silicium^[157].

b. Cas du silicium polycristallin

Contrairement au silicium monocristallin, le silicium polycristallin est composé de plusieurs cristaux possédant diverses orientations. Cette différence influe sur la formation des cristallites. En se basant sur les expériences de Khadilkar et al.^[157], Schubert^[74] a montré que sur du silicium polycristallin, la forme des cristallites dépendait de l'orientation des cristaux. Un autre point différenciant le silicium polycristallin du monocristallin est la présence de joints de grains. Cheek et al.^[108] ont expliqué qu'il était nécessaire d'avoir moins de fritte de verre dans une pâte optimisée pour les échantillons polycristallins pour limiter la gravure des joints de grains. Dans le cas contraire, les impuretés contenues dans ceux-ci sont libérées. Elles peuvent alors créer des centres recombinants ou encore endommager la jonction et causer un shunt de la cellule.

C Texturation du silicium

La plupart des recherches traitant de la formation du contact ont été faites sur des surfaces planes de silicium. Or, dans l'industrie, les surfaces utilisées sont texturées (voir la section b. page 23). Dans le cas du silicium monocristallin, Pysch et al.^[143] ont montré que le modèle de formation du contact s'appliquait également à des surfaces texturées (pyramides aléatoires). Différentes formes de cristallites peuvent alors être observées en fonction de l'orientation des plans cristallins. En simulant la création des cristallites, ils ont également montré que les différences de forme sont bien dues (en partie) à un taux de gravure qui dépend de l'orientation du silicium. Récemment, les travaux de Cabrera et al.^[147,148] ont montré que la texturation avait même un impact bénéfique sur la résistivité de contact. Ils l'expliquent, notamment, par une nucléation facilitée des cristallites combinée à l'absence de fritte de verre au sommet des pyramides, ce qui permet de multiplier le nombre de contacts directs avec la poudre d'argent frittée. Ces résultats ont été corroborés par Hoenig et al.^[158] qui ont montré une accumulation de la fritte de verre entre les pyramides.

Enfin, à l'échelle macroscopique, la texturation de surface a aussi un effet sur le ratio AR des contacts (l'affaissement des contacts dépend de la morphologie de la surface).

2 Influence de la pâte

A Composition des pâtes

a. Concentration en fritte de verre

Pour réaliser des circuits imprimés dans l'industrie microélectronique, la pâte de sérigraphie est directement déposée sur un substrat, contrairement au cas de la métallisation des cellules photovoltaïques où la pâte doit en plus graver la couche antireflet. Cependant, depuis longtemps les industriels de ce secteur utilisent également de la fritte de verre pour lier le dépôt au substrat et faciliter le frittage (voir le paragraphe A page 52). Chung et al.^[159] ont étudié l'impact de concentration en fritte de verre sur la microstructure et la conductivité d'un film d'argent après recuit. Comme cela est schématisé sur la figure II.13, ils ont conclu que cette dernière avait une grande influence sur les propriétés électriques du film :

- Avec moins de 5 vol.% de fritte de verre* : la structure résultante est relativement poreuse, ce qui entrave le transport des électrons.
- Avec 10 vol.% de fritte* : la phase liquide permet un réarrangement et un grossissement des grains rapide, la microstructure résultante est dense et homogène. Il y a une augmentation de l'aire de contact entre les particules d'argent, ce qui permet d'obtenir une forte conductivité électrique.
- Avec 20 vol.% de fritte* : la microstructure résultante présente toujours une grande aire de contact entre les grains, mais la fritte de verre excessive est poussée en dehors des zones de contact entre les particules d'argent. Le film déposé n'est plus assez homogène pour assurer de bonnes propriétés électriques.
- Avec 30 vol.% de fritte* : le transport des électrons est perturbé par la grande quantité de verre. Le contact entre les particules peut être rompu et la conductivité électrique diminue fortement.

Plus récemment, Rane et al.^[160] ont observé le même type de comportement en faisant varier la quantité de fritte de verre dans leur pâte.

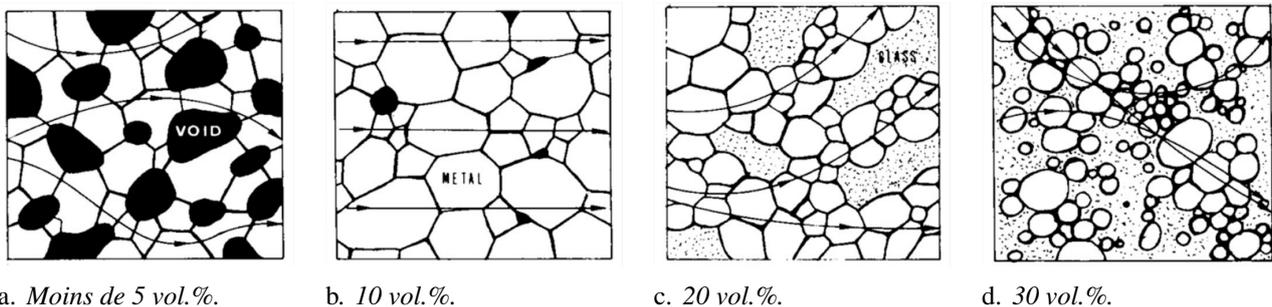


FIGURE II.13: Schéma représentant l'évolution de la microstructure d'un film d'argent sérigraphié et recuit en fonction de la quantité de fritte de verre contenue dans la pâte^[159].

Au niveau de la prise de contact, une trop grande concentration de fritte de verre entraînera inévitablement un épaississement de la couche d'oxydes interfaciale^[108], ce qui est préjudiciable pour obtenir une faible résistivité de contact. Au contraire, une trop faible quantité de fritte ne permettra pas de graver la couche antireflet. Comme expliqué précédemment, dans le cas du silicium polycristallin, il faut réduire la concentration en fritte de verre pour éviter une contamination des impuretés présentes dans les joints de grains.

b. Chimie et propriétés thermophysiques de la fritte de verre

Les principales propriétés de la fritte de verre qui sont pertinentes pour la prise de contact en face avant sont sa viscosité en fonction de la température, sa température de transition vitreuse T_g et sa réactivité. Généralement, plus T_g est faible, plus la fritte de verre est fluide (à une même température), et plus sa réactivité est élevée. Ces caractéristiques sont donc toutes interdépendantes. Elles sont liées à la chimie de la fritte de verre et à la concentration relative de chacun de ses constituants (voir le paragraphe B page 49). Il est donc possible d'obtenir les propriétés désirées en manipulant cette dernière^[74,112,161].

Khadilkar et al.^[157] ont comparé des pâtes possédant différentes viscosités à la température du recuit. Dans un premier temps, ils ont utilisé seulement de la fritte de verre qu'ils ont fait réagir avec un wafer de silicium. Ils ont noté que plus celle-ci était fluide, plus la concentration en précipités métalliques à l'interface augmentait. Par la suite, ils ont utilisé des pâtes complètes pour créer des contacts. Ils ont observé que plus la viscosité de la fritte diminuait, plus la densité de cristallites augmentait. Ces résultats peuvent être expliqués par une augmentation de la réactivité de la fritte, mais aussi par une possible hausse de la mobilité des particules d'argent lorsque sa fluidité augmente.

Hilali et al.^[107] ont fait varier la T_g de différentes pâtes afin d'observer son importance sur la qualité du contact. Après l'étude de l'interface du contact et des propriétés de la cellule, ils ont confirmé les résultats précédents. Selon eux, lorsque la T_g diminue, la fritte de verre devient liquide plus tôt lors du RTA puis s'écoule plus facilement. Ainsi, la densité de cristallites augmente grâce à une plus grande durée d'interaction entre la fritte de verre, l'argent et la cellule. Comme l'illustre la figure II.14, ils ont également noté que dans ce cas, la couche de verre interfaciale a tendance à s'épaissir et à dégrader la résistance de contact. À l'inverse, si la T_g augmente, la couche interfaciale s'amincit et la densité de cristallites diminue. Or, comme le courant photogénéré est censé être majoritairement extrait par les cristallites pour rejoindre ensuite le contact (voir la section 2 page 56), il est préférable d'obtenir une faible couche d'oxyde et beaucoup de cristallites. Cela est possible en choisissant une fritte de verre ayant une T_g intermédiaire, mais assez élevée.

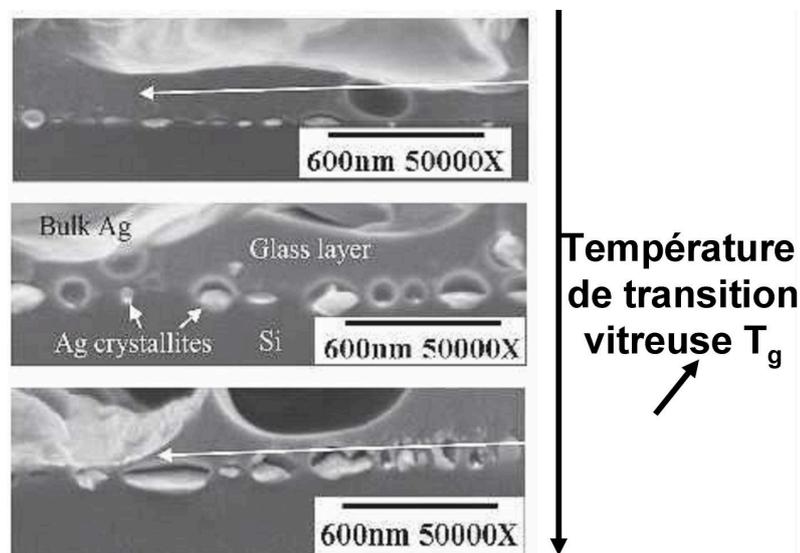


FIGURE II.14: Influence de la température de transition vitreuse T_g de la fritte de verre sur la microstructure du contact^[107]. À noter que cette figure n'est pas représentative de l'évolution de la densité de cristallites.

Zhang et al.^[112] ont complété les résultats précédents en prenant en compte l'influence de la viscosité sur le frittage de la poudre d'argent. Ils ont utilisé le modèle de Ruschau¹⁴ pour expliquer leurs observations :

- Une fritte de verre peu fluide, ayant une T_g et une viscosité élevées, conduit à une faible épaisseur de

14. Ce modèle décrit la résistance d'un film composite grâce à deux sphères conductrices isolées par une couche isolante^[162,163]. Dans le cas de la métallisation des cellules, les sphères peuvent être assimilées aux cristallites et aux particules d'argent de la poudre frittée. La couche isolante représente la couche de verre.

la couche d'oxydes entre le contact et le silicium, ce qui améliore la résistivité de contact. Cependant, la quantité d'oxydes dans la poudre d'argent frittée est assez importante, ce qui entraîne une hausse de la résistivité de ligne (voir la figure II.13 page 62).

- *Une fritte de verre plus fluide*, ayant une T_g et une viscosité plus faibles, conduit à une couche interfaciale plus épaisse, car le verre entre les particules d'argent s'écoule plus facilement. Dans ce cas, la résistivité de contact augmente. Cependant, la quantité d'oxydes au sein de la partie massive du contact diminue, ce qui améliore la résistivité de ligne.
- *Une fritte de verre trop fluide*, ayant une T_g et une viscosité trop faibles, conduit à une couche interfaciale trop épaisse, la résistivité de contact augmente de nouveau. Dans ce cas, elle n'est plus compensée par la bonne conduction au sein du contact.

Selon leur étude, il faut donc trouver un compromis entre le frittage de la poudre d'argent et la prise de contact. Néanmoins, tous ces résultats sont à pondérer avec les récents travaux de Eberstein et al.^[113] qui ont comparé des pâtes contenant de la fritte de verre présentant soit les mêmes propriétés thermiques, soit la même réactivité. Ils suggèrent que c'est cette dernière qui influence le plus les propriétés finales du contact.

Il faut également noter que la fritte de verre a une influence sur la résistance shunt^[42,111,156,164-167]. En effet, si la fritte est trop agressive, la gravure de l'émetteur sera trop prononcée et les impuretés (principalement de l'argent) pourront diffuser jusqu'à la jonction. De plus, les cristallites peuvent devenir trop grosses. Dans les deux cas, la résistance shunt va diminuer à cause d'un endommagement de la jonction. Concernant la taille des particules de fritte, il a été rapporté par Jeon et al.^[168] que de petites particules (diamètre inférieur à 2 μm) permettaient d'obtenir des cellules photovoltaïques de meilleure qualité grâce à l'augmentation de la résistance de shunt. Selon eux, de grosses particules favorisent la gravure de la couche antireflet et de l'émetteur, ce qui entraîne une contamination de la jonction.

c. Type de fritte de verre

Sur le marché, il existe un grand nombre de pâtes pour la métallisation en face avant. Elles sont pour la plupart basées sur une formulation se rapprochant de celle donnée dans le tableau II.1 page 50. Cependant, deux autres grands types existent, il s'agit :

- *Des pâtes permettant un sur-dopage local de l'émetteur (émetteur sélectif)* : celles-ci contiennent généralement une concentration importante d'oxyde de phosphore P_2O_5 en plus de la fritte de verre classique. Le phosphore est censé diffuser à l'intérieur de l'émetteur lors du recuit, ce qui permettrait d'améliorer la résistivité de contact (augmentation de la probabilité d'extraction des électrons par effet tunnel, voir la figure I.27 page 43). L'usage de ce type de pâte a été rapporté par plusieurs équipes^[169-171]. La principale différence avec une pâte classique est la nécessité de recuire les contacts à plus haute température. Cependant, comme la diffusion de l'argent dans le silicium est supérieure à celle du phosphore^[172], elle peut entraîner un shunt de la jonction à cause de l'apport d'une grande quantité d'impuretés au sein de la jonction. C'est pour cette raison que peu de pâtes sont basées sur ces compositions.
- *Des pâtes sans plomb* : elles sont constituées de fritte de verre ne contenant pas de plomb afin de répondre à la directive RoHS¹⁵. Grâce à ses travaux sur la formation de la microstructure du contact (voir la section II.2.2 page 52), Schubert^[74] a conclu que l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 était l'oxyde métallique le plus prometteur pour se substituer à l'oxyde de plomb (similitudes entre les diagrammes de phase AgPb et AgBi). De plus, il a confirmé que ce dernier pouvait graver le silicium grâce à une

15. RoHS (« directive on the Restriction of the use of certain Hazardous Substances »)^[173] : directive qui vise notamment à limiter la concentration en plomb (il est nocif, dangereux pour l'environnement, peut causer un risque d'infertilité, présente des effets cumulatifs, il est très toxique pour les organismes aquatiques, il est confirmé comme cancérigène pour les animaux, etc.) à 0,1 m.% dans les produits électroniques. Pour l'instant le secteur photovoltaïque est épargné par ces mesures, mais cela devrait changer prochainement.

II.2 Le procédé standard de métallisation

réaction redox ($3\text{Si} + 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 4\text{Bi}$)^[174]. Il a obtenu des cellules photovoltaïques avec un rendement équivalent à celui des cellules métallisées grâce à une formulation classique^[74]. D'autres travaux^[167,168,175-179] ont également rapporté des résultats comparables en utilisant des pâtes avec et sans plomb. Néanmoins, des hausses de la résistivité de contact et/ou de la résistance shunt ont également été rapportées^[168,176]. L'oxyde de zinc ZnO peut également remplacer l'oxyde de plomb, mais la fritte de verre basée sur celui-ci présente une faible adhérence sur le silicium. Selon les spécialistes de la métallisation^[133], ces pâtes sont toujours en développement, car elles restent moins performantes que celles à base de plomb à l'échelle industrielle. Néanmoins, le gap entre les deux pourrait se fermer durant les années à venir.

Enfin, des travaux récents^[180,181] ont démontré qu'il était possible de remplacer la fritte de verre par un verre métallique (une poudre de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$). Il est rapporté que l'usage d'un tel matériau permet d'améliorer le contact grâce à une couche interfaciale beaucoup plus fine, mais aussi grâce à la résistivité du verre métallique qui est inférieure à celle de la fritte de verre ($2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ contre $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$). Grâce à la formation potentielle d'un eutectique SiCuAg, le silicium semble moins attaqué lors de la prise de contact et les cristallites formées sont plus nombreuses, plus petites (10 à 50 nm) et moins profondes (20 à 30 nm) que dans le cas de l'utilisation de fritte de verre classique.

d. Granulométrie de la poudre d'argent

Concernant le mécanisme de frittage de la poudre d'argent, plus la distribution granulométrique est faible et resserrée (faible dispersion de petites particules), plus la densification de la couche sera favorisée (voir la section A page 52) et plus la conductivité du dépôt sera élevée. À l'inverse, une large et irrégulière distribution de grosses particules entraînera un frittage plus aléatoire et des performances électriques dégradées. L'influence de la taille et de la granulométrie des particules sur la conductivité des films d'argent a été traitée plus en détail par plusieurs équipes^[106,160,182-184]. Par exemple, Rane et al.^[160,183] ont comparé des poudres traitées avec et sans surfactant¹⁶. Ils ont constaté que l'ajout de surfactants entraînait une dispersion de la poudre, la taille des agglomérats passant de $1/2 \mu\text{m}$ (sans surfactant) à 100/200 nm. Après recuit, la morphologie des films est améliorée.

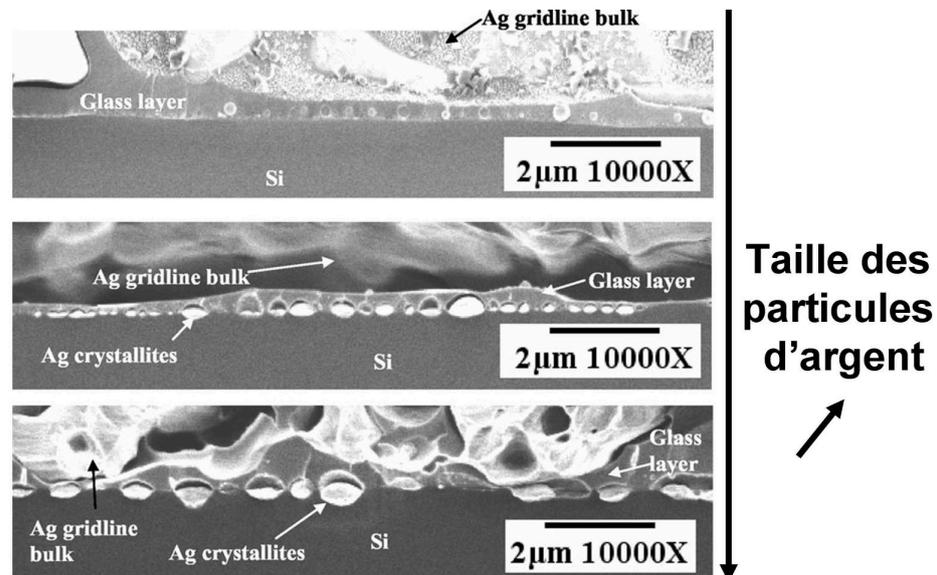


FIGURE II.15: Influence de la taille des particules d'argent sur la microstructure du contact^[185].

Dans le cadre de la métallisation des cellules photovoltaïques, Hilali et al.^[185] ont fait varier la taille moyenne des particules d'argent de leur pâte de $0,1 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$. Comme l'illustre la figure II.15, ils ont

16. Surfactant (« Surface-active agent ») : composé modifiant la tension superficielle entre deux surfaces, qui sont ici les particules d'argent et les composés organiques.

expliqué leurs résultats par une compétition entre le mécanisme de prise de contact et celui de frittage des particules :

- ❑ *Les plus petites particules favorisent un frittage rapide au détriment de la prise de contact* : la conductivité du contact est améliorée, mais peu de cristallites et de précipités sont présents à l'interface. De plus, le frittage entraîne une évolution rapide du contact. La libération de la fritte de verre est facilitée, augmentant ainsi l'épaisseur de la couche interfaciale. Les deux phénomènes conduisent à une dégradation de la résistivité de contact.
- ❑ *À l'inverse de grosses particules favorisent la prise de contact au détriment du frittage* : la quantité d'argent disponible pour la prise de contact est plus importante. La résistivité de contact est réduite car la concentration en cristallites et en précipités augmente. De plus, la fritte de verre reste piégée dans la partie massive du contact, ce qui affine la couche interfaciale et la rend moins uniforme. Une nouvelle fois, la qualité du contact devrait être améliorée car de nouvelles connexions directes entre les cristallites et la poudre d'argent frittée sont créées et la probabilité de l'effet tunnel à travers la couche d'oxydes augmente. Cependant, si les cristallites sont trop grosses, elles pénètrent trop profondément dans l'émetteur et produisent un shunt de la jonction. Finalement, les performances globales de la cellule sont dégradées.
- ❑ *Des particules de taille intermédiaire permettent d'obtenir un compromis entre les deux* : il est alors possible de combiner une forte densité de cristallites/précipités, une faible épaisseur de la couche d'oxydes et un contact assez dense, tout en évitant le shunt de la jonction.

Concernant la forme des particules, une poudre irrégulière sera plus favorable au mécanisme de frittage, car le nombre de contacts entre les particules est augmenté (meilleure accommodation de forme). Pour ce qui est de la prise de contact, Hilali et al.^[185] ont constaté qu'à taille égale, des particules non sphériques donnaient de meilleurs résultats. Cependant, la réduction de la taille des particules sphériques leur a permis de retrouver des propriétés comparables. Par conséquent, la forme des particules ne semble pas jouer un rôle déterminant sur la prise de contact.

B Solvants, liants et additifs

Peu d'équipes se sont intéressées à l'influence du solvant, du liant ou encore des additifs autres que les surfactants. Hilali et al.^[107] rapportent l'utilisation de promoteurs de cristallisation censés augmenter le nombre de sites de nucléation disponibles durant la prise de contact. Comme l'illustre la figure II.16, ces additifs permettent d'accroître la concentration en précipités/cristallites et de réduire leur taille. Cheek et al.^[108] précisent que les frites contiennent généralement des modificateurs qui permettent de contrôler les propriétés thermiques et la réactivité de la fritte (voir également le paragraphe B page 49). Selon Schubert^[74] et Hilali^[144], ces derniers peuvent être des cations métalliques tels que Ge, Bi, Li, Cd, In. La composition étant élaborée empiriquement, elle est gardée secrète à cause de la complexité des interactions. Enfin, les récents travaux de Mikeska et al.^[186] rapportent l'utilisation d'un additif permettant de réduire l'épaisseur et d'accroître l'homogénéité de la couche de verre interfaciale.

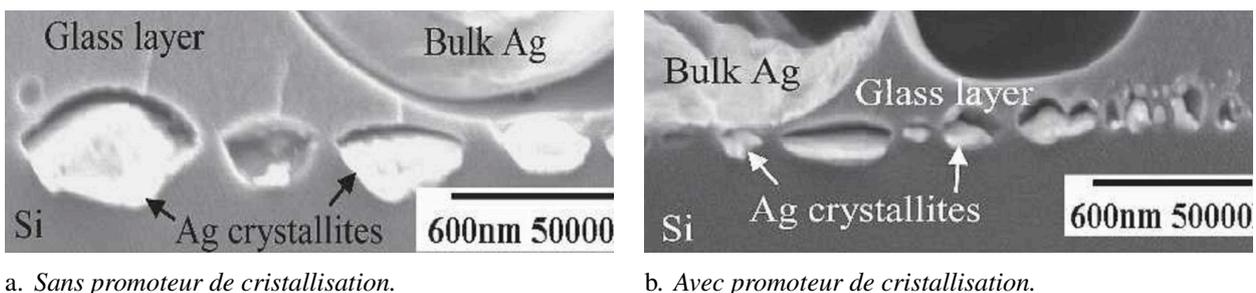


FIGURE II.16: Influence de l'ajout d'un promoteur de cristallisation sur la microstructure du contact^[107].

C Rhéologie des pâtes

La rhéologie de la pâte régit ses propriétés durant son impression. C'est également un paramètre déterminant qui gouverne la forme finale du contact, en particulier son aptitude à donner un bon ratio AR . Cependant, une imprimabilité élevée (facilité avec laquelle la pâte traverse l'écran) nécessite des contraintes opposées à celles nécessaires pour obtenir un bon ratio AR . En effet, une pâte présentant une faible viscosité sera facile à imprimer, mais les lignes déposées s'élargiront beaucoup après le dépôt, car elles auront tendance à s'affaisser (sous l'effet de la gravité et surtout des forces de surface). À l'inverse, une pâte évitant son propre effondrement aura une plus grande viscosité, ce qui la rendra difficile à imprimer et pourra même conduire à un colmatage de l'écran ou à une interruption de certains contacts. Ainsi, le contrôle des propriétés rhéologiques des pâtes apparaît crucial pour l'optimisation de la métallisation en face avant, mais il est souvent difficile de les modifier, car elle dépendent du mélange complexe des différents constituants et de leurs propriétés intrinsèques^[101,187]. Par exemple, le comportement pseudoplastique peut être dû à la diminution des forces (électrostatiques ou de Van Der Waals) entre les particules lorsqu'une contrainte est appliquée, tout comme il peut être dû au déroulement des chaînes moléculaires du liant. De même, la granulométrie de la poudre d'argent ou encore la concentration en particules solides sont connues pour avoir un rôle plus ou moins important sur la rhéologie d'une pâte^[106,160,182-184,188]. Malgré son importance, peu de travaux^[100-103] ont traité de la rhéologie dans le cadre de la métallisation en face avant des cellules.

Grâce à plusieurs tests, Hoornstra et al.^[100] ont montré qu'il était possible d'évaluer le comportement des pâtes durant l'impression. Dans un premier temps, ils ont mesuré la viscosité des pâtes commerciales en appliquant une rampe de taux de cisaillement. Ils ont d'abord conclu que toutes les pâtes étaient thixotrope (voir la section 1 page 47). D'autre part, ils ont montré que plus leur viscosité était faible, plus elles étaient faciles à imprimer. Cependant, selon eux, ces expériences ne permettent pas de qualifier l'affaissement des pâtes après l'impression (et le ratio AR des futurs contacts) car le protocole expérimental n'est pas représentatif du procédé de dépôt. Dans un second temps, ils ont donc étudié leur comportement en fonction du temps lors d'un test qui simule le procédé de sérigraphie. Ils ont appliqué différentes contraintes de cisaillement qui représentent les trois étapes décrites sur la figure II.2 page 47. De plus, grâce à l'utilisation du mode oscillatoire de leur rhéomètre, ils ont pu évaluer le comportement viscoélastique des pâtes en mesurant plusieurs grandeurs tels que les modules visqueux et élastique ou encore l'angle de phase (voir la section III.2.2 page 99). Grâce à ces tests, ils ont pu prévoir l'imprimabilité des pâtes, mais aussi le ratio AR des contacts.

Cette méthodologie a récemment été reprise par Hsu et al.^[103] qui ont montré que les propriétés rhéologiques étaient essentiellement dues à la présence du liant organique. Neidert et al.^[102] ont également simulé le procédé de sérigraphie à l'aide d'un rhéomètre. Cependant, ces derniers ont préféré mesurer la viscosité à la place des propriétés viscoélastiques. Des différences au niveau de l'amplitude et du temps de recouvrance leur ont néanmoins permis de savoir laquelle allait présenter un bon ratio.

Enfin, il faut noter que de nombreux autres travaux^[187,189-199] ont porté sur les propriétés rhéologiques des pâtes de sérigraphie. Néanmoins, la plupart d'entre elles ont été réalisées pour des applications plus ou moins éloignées du secteur photovoltaïque (impression de piles à combustible, de circuits imprimés, etc.) où les problématiques et les échelles sont significativement différentes.

3 Influence des paramètres d'impression

Bien que certains travaux se soient concentrés sur une modélisation avancée du procédé de sérigraphie dans un cadre général^[200,201], l'optimisation de celui-ci reste assez empirique à cause du nombre important de facteurs pouvant influencer la qualité de l'impression^[202,203]. Dans le secteur photovoltaïque, peu de travaux^[99,204-206] ont concerné cet aspect clé de la métallisation. En règle générale, l'optimisation du procédé se fait en étudiant les variations du ratio AR et de l'uniformité des contacts en fonction de chacun des

paramètres. Des exemples de cette méthode sont donnés par Buzby et Dobie^[99] ou encore par Falcon et Hobby^[204]. Ces travaux stipulent que l'épaisseur de la couche d'émulsion, le tissage des fils ou encore la largeur des motifs ont une grande importance sur les dépôts. Ainsi, les caractéristiques de l'écran (voir le paragraphe A page 48) ont un impact très marqué sur les impressions alors que les autres paramètres peuvent être utilisées pour un réglage plus fin du procédé^[204]. Parmi ces derniers, les plus importants sont :

- ❑ *La dureté de la racle* : si elle est trop faible, la pâte a tendance à se déposer sur les bords des motifs. Au contraire, si la dureté est trop grande, la racle ne s'adapte pas du tout à la rugosité du substrat, ce qui entraîne un dépôt non uniforme. De plus, le risque de casse de la cellule augmente.
- ❑ *La pression appliquée par la racle* : si elle est trop faible, la pâte n'est pas transférée totalement. Si elle est trop grande, la pâte colle à la racle, le risque de casse du wafer augmente et la couche d'émulsion peut être compressée, réduisant ainsi la durée de vie de l'écran.
- ❑ *La vitesse d'impression* : si elle est trop faible, la viscosité de la pâte ne diminue pas assez vite et le transfert n'est pas complet. À l'inverse, si la vitesse est trop importante, les motifs n'ont pas le temps de se remplir. Entre ces deux cas, la vitesse optimale, assez élevée, permet de produire des motifs épais. Néanmoins, la vitesse d'impression est souvent imposée par la cadence de la ligne de production.
- ❑ *La distance entre l'écran et la cellule* : si elle est trop grande, l'écran et les ouvertures sont déformés, ce qui réduit la résolution. Si cette distance est trop faible, la pâte ne se détache pas de l'écran. Une fois de plus, il faut trouver un compromis.

Pour compléter, le tableau II.2 résume l'influence des paramètres d'impression sur la qualité des dépôts dans un cadre assez général.

Paramètre	Variation	Épaisseur déposée	Définition du motif	Collage de l'écran	Manque de dépôts
Nombre de fils	+	- - -	+++	+	+++
EOM	+	+++	+++	-	-
Tension de l'écran	+	+	+	- - -	
Dureté de la racle	+	-	+++		+
Angle de la racle	+	- - -	- - -		+++
Distance écran-substrat	+	-	-	- - -	+
Pression de la racle	+	- - -	+	+	+
Vitesse de la racle	+	+++	- - -	+++	+++

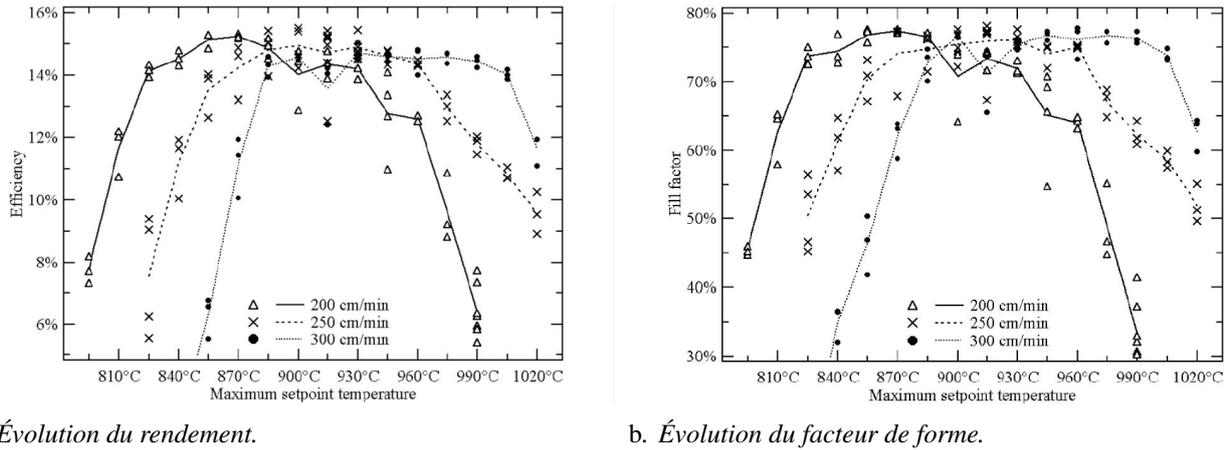
TABLE II.2: Effets des principaux paramètres régissant la qualité d'un dépôt par sérigraphie^[203].

4 Influence du recuit thermique rapide

Comme souligné dans les sections g. page 28 et 2 page 51, le RTA est l'une des étapes les plus importantes du procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque à cause du nombre important de mécanismes (et de leur interdépendance) prenant place durant celui-ci. Pour cette même raison, l'optimisation des paramètres est souvent empirique. Cela est illustré sur la figure II.17 par les travaux de Olaisen et al.^[132]. Durant leur étude, ils ont mesuré les principales caractéristiques des cellules en fonction du profil de température et de la vitesse du convoyeur afin de déterminer les conditions optimales de recuit.

Des travaux plus spécifiques se sont intéressés à l'influence des paramètres du RTA sur chacun des mécanismes prenant place lors de ce dernier, notamment la formation des contacts en face avant. Concernant le frittage de la poudre d'argent, il faut rappeler que les hautes températures favorisent la densification (voir

II.2 Le procédé standard de métallisation



a. Évolution du rendement.

b. Évolution du facteur de forme.

FIGURE II.17: Exemple d'optimisation du RTA par mesures des principales caractéristiques de la cellule en fonction de la température de recuit et de la vitesse du convoyeur^[132].

la section A page 52), elles permettent donc d'obtenir une couche présentant une meilleure conductivité. Prudenziati et al.^[139] ont ainsi montré que la densification de l'argent devenait effective qu'à partir de 600 °C. En dessous, la résistivité de ligne reste élevée, puis elle décroît progressivement lorsque la température augmente avant de devenir constante. Ces résultats sont à mettre en parallèle avec le changement de phase de la fritte de verre qui permet la densification rapide du contact.

En ce qui concerne le mécanisme de prise de contact, il est important de noter que pour un même profil de température, la pâte utilisée a une influence significative sur les caractéristiques d'une cellule. Khadilkar et al.^[164] ont par exemple montré qu'en modifiant seulement la chimie de la fritte de verre, ils obtenaient des variations de 5 % du rendement. L'optimisation du RTA est donc assez sensible à la pâte utilisée. L'un des paramètres les plus importants est le pic de température du recuit. Bien que son influence dépend du protocole expérimental (voir la section II.2.2 page 52), quelques généralités peuvent être listées à partir des travaux de Prudenziati et al.^[139] et de Young et al.^[128] :

- ❑ *Si la température est trop faible* : la couche antireflet n'est pas ou peu gravée, ce qui empêche l'établissement d'un bon contact. La couche interfaciale est fine, mais contient peu de précipités. La résistivité de contact est élevée.
- ❑ *Si la température est trop élevée* : la réactivité de la fritte de verre est décuplée. L'amélioration de la résistivité de contact due à l'augmentation de la concentration en précipités et cristallites est contrebalancée par une couche interfaciale trop épaisse. Dans le même temps, la fritte de verre attaque profondément l'émetteur. Plus la profondeur du contact est élevée, moins le dopage de la zone de contact correspondante est important (voir la figure I.14 page 26). Ainsi, la probabilité d'extraction des électrons par effet tunnel est réduite et la résistivité de contact augmente (voir la figure I.27 page 43). De plus, la diffusion potentielle de l'argent dans la jonction peut entraîner une réduction de la résistance shunt à cause d'un contact direct entre la base et l'argent^[207].
- ❑ *Si la température est optimale* : la couche antireflet est complètement gravée et l'émetteur n'est que faiblement attaqué. Le meilleur compromis entre l'épaisseur de la couche interfaciale et sa concentration en précipités est atteint. La jonction n'est pas endommagée et le contact est idéal.

Ces observations ont été confirmées expérimentalement et complétées par plusieurs équipes^[74,141,142,185]. Par exemple, Schubert^[74] et Grupp et al.^[141] ont corrélé la hausse de la résistivité de contact observée sur les cellules recuites à très hautes températures avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxydes interfaciale qui réduit la probabilité de passage des électrons par effet tunnel. Selon eux, l'élévation de la température entraîne une plus forte gravure du silicium et de la couche antireflet, ce qui conduit finalement à l'épaississement de la couche de verre. Dans le même temps, l'accélération des réactions redox [II.7]

et [II.6] page 55 entraîne une augmentation de la quantité de plomb libérée. Par conséquent, l'élévation de la température se traduit également par une modification de la croissance des cristallites et des précipités. Dans les travaux de Hilali et al.^[142,185], il est apparent que plus la température du recuit est élevée, plus la taille et le nombre de cristallites et de précipités augmentent. Bien que dans un premier temps, ces observations paraissent bénéfiques pour le contact, elles sont à nuancer avec l'épaississement de la couche interfaciale et le shunt de la jonction. En effet, dans ces mêmes travaux Hilali et al. ont montré qu'en augmentant la température du RTA de 750 °C à 835 °C, les cristallites passent d'une taille de 100 nm à 1000 nm. Par conséquent, elles pénètrent trop profondément dans l'émetteur et elles contaminent la jonction. Finalement, les performances de la cellule sont détériorées.

La variation de l'épaisseur de la couche interfaciale explique également l'effet du temps de séjour dans la zone du pic de température. Cooper et al.^[52,53] ont expliqué que plus ce dernier augmentait, plus la couche interfaciale s'épaississait et plus la résistivité de contact augmentait. Dans, ces travaux, ils ont également montré que la contamination de la jonction était plus forte pour un long temps de séjour.

Enfin, parmi les autres paramètres du RTA qui n'ont pas été détaillés dans cette section, il faut noter :

- ❑ *Qu'avant le pic de température* : l'évaporation et la combustion des matériaux organiques doivent être complètes afin d'éviter un dégagement de gaz qui entraînerait la formation de craquelures. Cependant, une trop longue durée de cette étape peut aussi dégrader le contact à cause d'une possible oxydation des composants^[131].
- ❑ *Qu'après le pic de température* : la vitesse de refroidissement ou encore le débit d'oxygène dans le four peuvent influencer la résistance de contact en modifiant l'épaisseur de la couche d'oxydes interfaciale et la croissance des précipités et des cristallites^[74,141,158,208].
- ❑ *Qu'un second recuit sous hydrogène* : peut améliorer les caractéristiques des contacts^[74,129,144,209]. Généralement, il dure une dizaine de minutes et se fait à plus faible température (environ 400 °C). D'autres travaux^[210] ont toutefois montré que ce second recuit pouvait également avoir une influence négative sur la résistivité de contact.

Pour conclure ce paragraphe, il faut retenir que les paramètres optimaux du RTA sont liés à la pâte utilisée, mais que ce dernier doit généralement être rapide avec une température relativement élevée pour obtenir un bon contact.

5 Résumé

Cette section a montré que les propriétés des contacts dépendent de nombreux facteurs qui sont répertoriés sur la figure II.18. Il est possible de différencier les paramètres « secondaires » (pâte, recuit, silicium et paramètres du procédé d'impression) des paramètres « primaires » (densité de cristallites, épaisseur de la couche de verre interfaciale, porosité de la poudre d'argent après frittage, etc.). Comme l'illustre la figure II.18, c'est ces derniers qui affectent directement les figures de mérite de la métallisation et le rendement final de la cellule. Néanmoins, ils dépendent directement des paramètres secondaires et de leurs interactions. En particulier, la pâte a un rôle clé sur les propriétés électriques du contact. À l'échelle industrielle, ce sont donc les résistivités de ligne et de contact ainsi que la résistance shunt qui dictent le choix de cette dernière. Cependant, le ratio AR doit également être maximisé pour réduire le taux d'ombrage et minimiser les pertes résistives et les recombinaisons surfaciques. D'un point de vue économique, il est évident qu'il est préférable de limiter la masse de pâte déposée, mais il est également important de maximiser l'uniformité des dépôts. En effet, la plus petite section d'un contact agit comme un goulot d'étranglement pour les électrons^[211,212]. Si les contacts présentent de trop fortes variations de hauteur et de largeur, la majorité de l'argent déposé ne servira à rien. Les principaux axes de levier pour jouer à la fois sur le ratio AR et sur la consommation de pâte sont le choix des paramètres d'impression et les propriétés rhéologiques de la pâte. Jusqu'à présent, relativement peu d'études ont traité de ces deux aspects.

II.3 Solutions alternatives au procédé standard

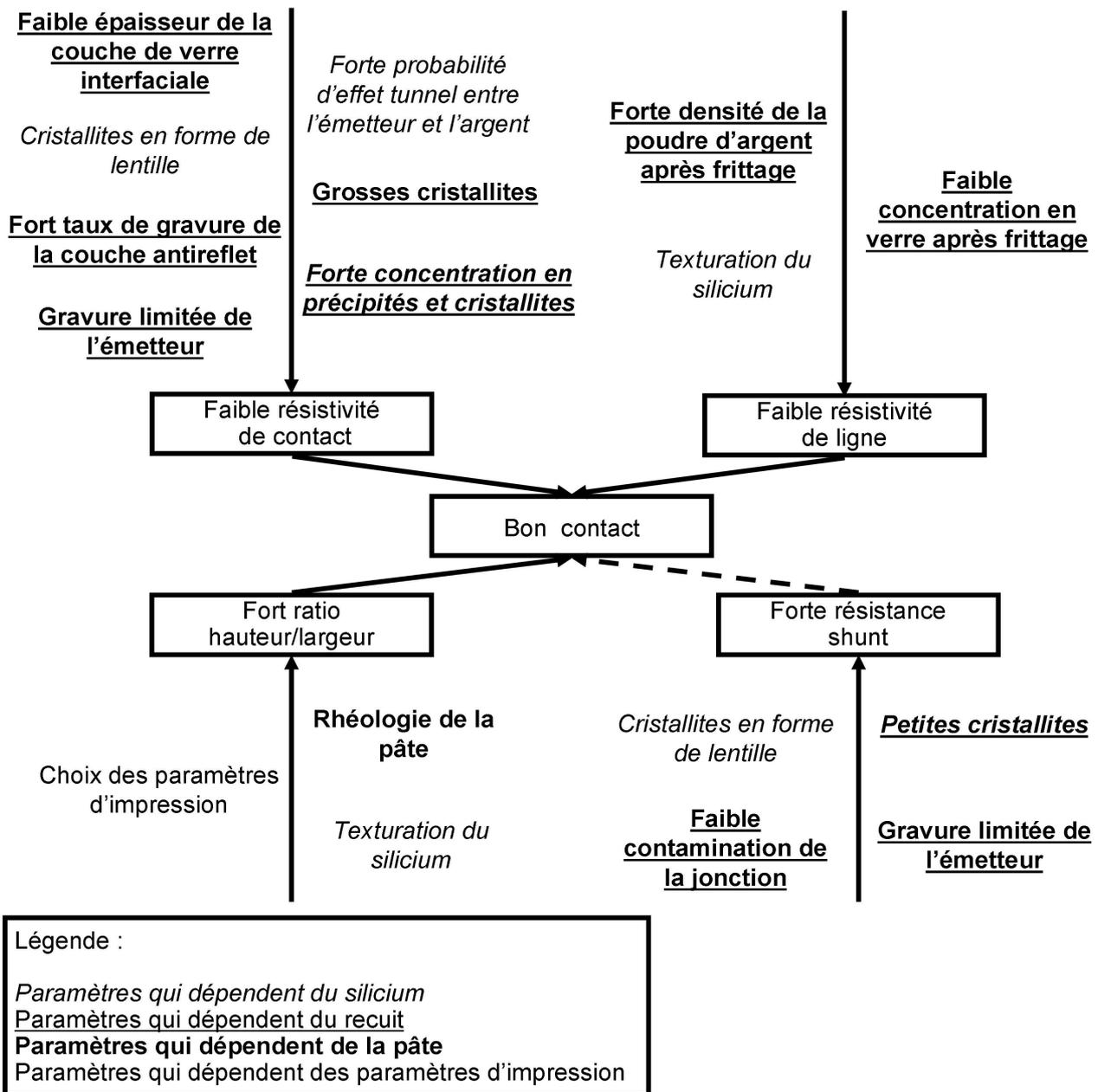


FIGURE II.18: Schéma simplifié des paramètres qui affectent les figures de mérite d'un contact.

II.3. Solutions alternatives au procédé standard

II.3.1 Motivations

Comme cela a été souligné dans la section II.2 page 46, la métallisation des cellules industrielles est réalisée par sérigraphie depuis plus de 40 ans principalement pour sa simplicité de mise en œuvre et sa robustesse. En contrepartie, elle présente des désavantages significatifs vis-à-vis des autres techniques de métallisation qui sont généralement restreintes à la confection des cellules à haut rendement (fabriquées à l'échelle du laboratoire ou destinées à l'industrie spatiale) à cause de leur coût prohibitif. Le paragraphe 1 propose donc une comparaison entre la métallisation de ces dernières et celle des cellules industrielles.

1 Comparaison avec les cellules à haut rendement

En 1999, Zhao et al.^[19,20] ont réalisé une cellule PERL avec un rendement de 25 %. Ce dernier étant à seulement quelques pour cent de la limite théorique Shockley-Queisser (voir le paragraphe I.2.4 page 19). Aujourd'hui, elle détient encore le record en terme d'efficacité^[10].

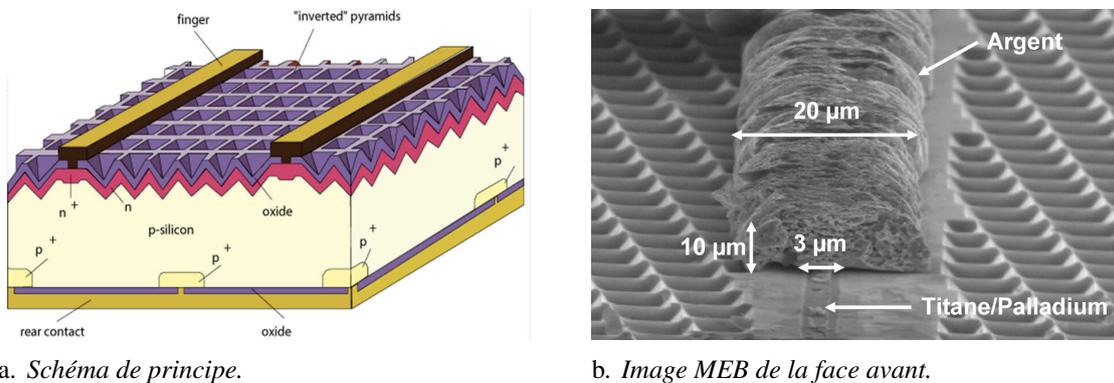


FIGURE II.19: Structure d'une cellule PERL et image MEB de sa face avant^[11].

Comme l'illustre la figure II.19a, cette cellule présente de nombreuses différences avec une cellule industrielle. Elle dispose d'une passivation de l'émetteur de haute qualité et d'un dopage local sous les contacts en face arrière qui lui valent son nom. L'obtention d'un tel rendement est également due à :

- ❑ L'utilisation de silicium très pur (FZ-Si) qui limite les recombinaisons SRH.
- ❑ Un émetteur faiblement dopé qui minimise les recombinaisons et supprime la zone morte en surface.
- ❑ Un sur-dopage de l'émetteur sous les contacts (émetteur sélectif) qui diminue la résistivité de contact.
- ❑ Une texturation avancée qui limite les pertes optiques.
- ❑ Un empilement de couches antireflets de haute qualité qui réduit les pertes optiques.

Ces techniques, qui sont pour la plupart issues de la microélectronique, ne sont pas envisageables dans des environnements de production de masse à cause de leur coût relativement élevé, du temps et du nombre d'étapes de fabrication. La cadence de production est de quelques cellules par heure, alors que les procédés industriels permettent de fabriquer 1000 à 3000 cellules par heure. Tout l'enjeu de la recherche dans le secteur photovoltaïque est donc de tendre vers cette structure quasi idéale en utilisant des procédés beaucoup plus rentables.

Au niveau de la face avant, la métallisation d'une cellule PERL diffère considérablement d'une cellule industrielle comme l'atteste la figure II.19b. En général, les contacts sont déposés grâce à une structuration par photolithographie¹⁷, suivie d'une évaporation sous vide de titane et de palladium et d'une croissance électrolytique d'argent. Ce procédé permet de réduire toutes les pertes grâce à la résolution élevée de la photolithographie et aux propriétés des métaux déposés par évaporation et électrolyse. Le titane permet de diminuer la résistivité de contact grâce à une faible hauteur de la barrière de potentiel avec le silicium ($\phi_b \approx 0,6$ eV contre $\phi_b \approx 0,8$ eV pour l'argent, voir la figure I.27 page 43), l'argent permet de diminuer la résistance de ligne grâce à sa faible résistivité ($\rho_{Ag} = 1,61 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) et le palladium joue le double rôle de barrière à la diffusion et de promoteur d'adhérence. Les dimensions réduites des dépôts limitent les recombinaisons et les pertes optiques. En comparaison de cette structure avancée, l'utilisation de contacts déposés par sérigraphie engendre donc de nombreuses pertes^[23,42,73,213,214] :

- ❑ La faible ratio hauteur/largeur des contacts ($10 \mu\text{m}/100 \mu\text{m} = 0,1$ contre $10 \mu\text{m}/20 \mu\text{m} = 0,5$) génère des pertes relativement élevées (optiques, résistives et par recombinaisons).

17. Photolithographie : dépôt d'une résine photosensible suivi d'une insolation à travers un masque représentant les motifs désirés et d'un rinçage des aires illuminées. Après le dépôt métallique, la résine excédentaire est décapée.

II.3 Solutions alternatives au procédé standard

- ❑ *Les contacts plus larges* (80 à 120 μm) augmentent non seulement le taux d'ombrage de la cellule (6 à 10 % contre moins de 4 %), mais aussi les recombinaisons de surface.
- ❑ *L'éloignement entre les contacts* cause des pertes résistives supplémentaires au sein de l'émetteur. En effet, grâce au fort ratio AR des contacts déposés par photolithographie, il est possible de multiplier leur nombre sans trop augmenter le taux d'ombrage. Ainsi, les pertes dues à la conduction latérale au sein de l'émetteur sont réduites, même si la résistance carrée de ce dernier est plus importante dans le cas des cellules à haut rendement.
- ❑ *L'inhomogénéité de la microstructure des contacts* entraîne une hausse des résistivités de ligne et de contact et une détérioration de la résistance shunt.
- ❑ *La non-uniformité de la forme des contacts* limite la résistance de ligne. En effet, toute la pâte déposée au-dessus de la hauteur minimale de la ligne est inutile.
- ❑ *Les contacts moins réfléchissants* induisent des pertes optiques supplémentaires (voir le paragraphe b. page 81).
- ❑ *La haute température de recuit des contacts* augmente (indirectement) les recombinaisons. En effet, le pic de température à la fin du procédé standard (700 à 900 °C) empêche l'emploi des couches de passivation (telles que le silicium amorphe) qui présentent de meilleures propriétés que le nitrure de silicium. Ces dernières peuvent être utilisées sur les cellules à haut rendement pour lesquelles la température de recuit est de l'ordre de 300 à 400 °C.

Par conséquent, l'utilisation de la sérigraphie affecte les quatre figures de mérite (ρ_l , ρ_c , ratio AR et R_{sh}) de la métallisation. Le tableau II.3 montre que la combinaison de tous ces facteurs de perte conduit à une chute considérable du rendement de la cellule, de l'ordre de 1 à 2 %.

Type de pertes	Caractéristiques	Cellule à haut rendement	Cellule industrielle (Al-BSF)	ΔFF (%)	Δj_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\Delta \eta$ (%)
Pertes par recombinaisons	Vitesse de recombinaison en face avant ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	9000	150 000		-0,6	-0,4
	Résistance carrée de l'émetteur (Ω/\square)	100 à 120	40 à 60		-0,3	-0,3
Pertes résistives	Résistivité de contact ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	< 0,01	0,1 à 10	-1		-0,2
	Résistivité de ligne ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	1,7 à 2	2,5 à 3,5	-1		-0,2
	Espacement des contacts (mm)	0,8 à 1,5	1,5 à 2,5	-0,4		-0,1
Pertes optiques	Taux d'ombrage (%)	2 à 4	6 à 10		-1,1	-0,5
Total (estimations)				-2/-3	-2/-3	-1/-2

TABLE II.3: Comparaison entre les cellules industrielles et les cellules à haut rendement et estimations des pertes^[42,73,214].

2 Aspect économique

Comme cela a été souligné dans le paragraphe I.1.2 page 6, la figure de mérite générale de l'énergie photovoltaïque n'est pas le rendement, mais le LCOE qui est exprimé en \$/W (ou €/W). Plus le rendement est élevé, plus le nombre de watts produit par un module ou par cellule augmente (voir l'équation [I.18] page 18). Ainsi, le coût de l'électricité photovoltaïque est inversement proportionnel au rendement des cellules (ou des modules). En d'autres termes, il faut augmenter ce dernier pour tendre vers la parité réseau. Or, la section précédente a montré que le procédé standard de métallisation induisait de nombreuses pertes qui se répercutent sur les performances des cellules et augmentent ainsi le coût final de l'énergie solaire. Par ailleurs, les contacts industriels sont basés sur une utilisation massive d'argent (plus de 7 % de sa consommation mondiale est dû à l'industrie photovoltaïque^[5]) qui augmente le coût de fabrication des cellules. Ainsi, l'utilisation du procédé standard a un double impact négatif sur le développement du secteur.

Pour un industriel, le prix de vente par watt p_W des wafers, des cellules ou des modules est fixé par le marché. Il est également exprimé en €/W. Plus le rendement est important, plus le nombre de watts N_W et le prix de vente P_V (en €) par composant sont conséquents. Cependant, il est nécessaire de prendre en compte les coûts de production qui dépendent notamment des technologies et des matériaux choisis. Son objectif est donc de maximiser la valeur ajoutée VA (en €) :

$$VA = P_V - CoO = p_W N_W - CoO \quad [\text{II.11}]$$

où CoO ¹⁸ (en €) est le coût de fabrication par composant^[215-217] :

$$CoO = \frac{C_F + C_V + C_Y}{L + TPT + Y_C + U_P} \quad [\text{II.12}]$$

où le numérateur et le dénominateur traduisent respectivement :

- *Le coût total de l'équipement* : C_F (en €), C_V (en €) et C_Y (en €) traduisent respectivement les coûts fixes (coût initial de l'équipement), les coûts variables (consommables, main d'œuvre, maintenance, etc.) et ceux associés à une mauvaise utilisation de l'équipement (produit de la probabilité de panne par le coût du composant).
- *Le nombre total de composants produits* : L (en s), TPT ¹⁹ (en s^{-1}), Y_C (en %) et U (en %) correspondent respectivement à la durée de vie de l'équipement, à la cadence de production, au pourcentage de bons composants produits et au ratio du temps de production sur le temps total de disponibilité de l'équipement.

En négligeant tous les autres coûts, le CoO peut être réduit à celui de la matière première C_{MP} nécessaire pour fabriquer un composant :

$$C_{MP} = c_{MP} m_{MP} \quad [\text{II.13}]$$

où c_{MP} et m_{MP} sont le coût par gramme et la masse de matière première nécessaire pour produire un composant. Dans ce cas, l'équation [II.11] se simplifie à^[5,218] :

$$VA = P_V - C_{MP} = p_W N_W - c_{MP} m_{MP} \quad [\text{II.14}]$$

Pour voir l'influence de chacune d'entre elles, il est possible de diviser ce calcul par étape de fabrication.

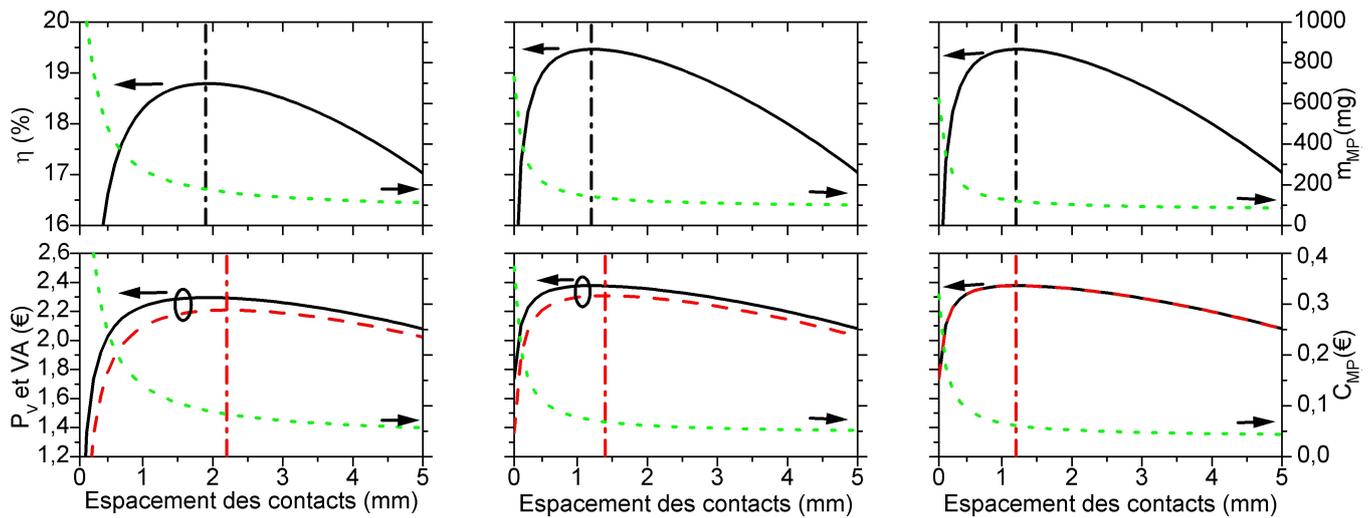
La figure II.20a illustre l'impact du coût en matière première sur la valeur ajoutée de l'étape de métallisation en fonction de l'espacement des contacts pour une cellule industrielle. Un prix de vente par watt de

18. CoO : « Cost of Ownership ». Pour s'affranchir du prix de vente par watt, le CoO peut également être divisé par le nombre de watts N_W .

19. TPT : « Throughput ».

II.3 Solutions alternatives au procédé standard

0,51 €/W (0,70 \$/W)^[2] a été assumé. Le coût en matière première a été réduit à celui de l'argent déposé sur la face avant en considérant qu'il s'échangeait à 0,51 €/g (700 \$/kg)^[105]. Dans ce cas, le rendement et le prix de vente atteignent un maximum pour un espacement de 1,93 mm. Cependant, la consommation en argent n'est pas négligeable et il devient évident qu'il faudrait trouver un compromis entre le coût en matière première et le prix de vente de la cellule. Pour maximiser la valeur ajoutée, un espacement de 2,22 mm permettrait de réduire la consommation d'argent de 177 mg à 163 mg par cellule. Au final, les deux optimums ne coïncident pas et il serait préférable pour l'industriel de réduire la masse d'argent déposée au détriment des performances des cellules²⁰.



a. Contacts des cellules industriels en argent. b. Contacts des cellules à haut rendement en argent. c. Contacts des cellules à haut rendement en cuivre (C_{MP} a été multipliée par 1000 dans ce cas).

FIGURE II.20: Simulations montrant l'impact de l'espacement entre différents types de contacts sur le rendement et la masse en matière première (en haut) et sur le prix de vente, le coût en matière première et la valeur ajoutée (en bas) d'une cellule industrielle. Une largeur de $90\ \mu\text{m}$ pour une hauteur de $20\ \mu\text{m}$ ont été assumées pour les contacts industriels ($\rho_c=5\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $\rho_l=3\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $F_f=0,57$, $F_m=0,85$), et de $30\ \mu\text{m}$ par $10\ \mu\text{m}$ (contacts semi-circulaires, $w_c=10\ \mu\text{m}$, $\rho_c=0,01\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $\rho_l=1,7\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $F_m=1$) pour ceux des cellules à haut rendement (voir le tableau II.3 page 73). Les droites verticales représentent l'espacement optimal pour maximiser le rendement (en haut) et la valeur ajoutée (en bas). Voir la section III.6 page 112 pour plus d'informations sur les simulations.

En supposant maintenant qu'un procédé permette de déposer des contacts similaires à ceux des cellules à haut rendement sans augmenter les coûts connexes, ni réduire la cadence de production produites (voir l'équation [II.12]), la figure II.20b montre qu'il serait possible d'augmenter le rendement et le prix de vente. En effet, leurs meilleures propriétés électriques et l'augmentation du ratio AR réduisent les pertes électriques et optiques. Grâce à leur plus faible largeur, il est également possible de réduire l'espacement entre ces derniers pour limiter les pertes dans l'émetteur et augmenter de nouveau les performances des cellules. Pour maximiser le rendement, l'espacement optimal passe à 1,22 mm. Dans le même temps, la consommation en argent est réduite à 141 mg. Le coût en matière première est réduit de 20 %, la valeur ajoutée augmente de 5 % et se rapproche du prix de vente. Cependant, la distance entre les contacts permettant de maximiser cette dernière est toujours décalée, elle est de 1,41 mm pour une masse d'argent de 133 mg. L'industriel devrait toujours vendre des cellules avec des performances réduites.

20. En pratique, les cellules présentant un rendement élevé sont plus faciles à vendre. Par conséquent, la distance entre les contacts reste souvent optimisée pour obtenir les meilleures performances, ce qui augmente le manque à gagner pour l'industriel.

En regardant de nouveau l'équation [II.14], les autres axes de leviers pour augmenter VA sont le coût par gramme de matière première c_{MP} et le prix de vente par watt p_W des cellules. Néanmoins, ce dernier est fixé par le marché et il est prévu qu'il continue à chuter avec la croissance du secteur photovoltaïque (voir l'introduction générale et le paragraphe I.1.2 page 6). Pour les mêmes raisons, le coût de l'argent va surement augmenter les prochaines années^[5]. La seule variable restante est donc le type de métal déposé. En assumant que les propriétés des contacts à haut rendement puissent être conservées en utilisant du cuivre à la place de l'argent, c_{MP} serait divisé par mille. Il passerait à $5,1 \cdot 10^{-3}$ €/g (7 \$/kg)^[105] sans que le prix de vente soit affecté. Dans ce cas, la figure II.20c montre que le coût en matière première devient négligeable. La valeur ajoutée est alors égale au prix de vente et un espacement 1,22 mm permet de maximiser les deux. L'industriel pourrait alors vendre des cellules avec des performances maximales sans tenir compte du coût en matière première. Le gain sur la valeur ajoutée par rapport au premier cas serait de l'ordre de 8 %.

II.3.2 Revue des principales solutions

Sur la base des observations de la section précédente, de nombreux travaux ont été réalisés pour comprendre et optimiser le procédé standard de métallisation (voir les sections II.2.2 page 52 et II.2.3 page 59). À l'heure actuelle, la qualité des contacts déposés par sérigraphie tend toutefois vers une asymptote. De plus, l'amélioration du procédé à l'échelle industrielle est compliquée. D'une part, il y a un nombre important de paramètres qui affectent la qualité de la métallisation (voir la figure II.18 page 71). D'autre part, l'optimisation de chacune des figures de mérite n'est pas séparée dans le temps. Ces dernières années des solutions de remplacement ont donc été développées pour se rapprocher des contacts des cellules à haut rendement sans augmenter les coûts de production (ou même en les réduisant). Pour atteindre cet objectif, il est possible de jouer sur les quatre figures de mérite de la figure II.1 page 46.

1 Procédés dérivés de la sérigraphie

Les recherches ont d'abord concerné l'amélioration du ratio AR des contacts et la diminution de la masse de pâte utilisée. Plusieurs options ont vu le jour, toutes sont dérivées de la sérigraphie. Elles reprennent également le mécanisme de formation du contact du procédé standard. En d'autres termes, la prise de contact et le frittage de la poudre d'argent se font simultanément grâce à l'usage d'une pâte contenant de la fritte de verre. Parmi ces avancées, les trois principales sont :

- *La double sérigraphie.*
- *La sérigraphie à pâte thermofusible.*
- *Le dépôt par pochoir.*

La suite de cette section présente brièvement chacune d'entre elles. Il faut toutefois noter que d'autres solutions, telles que l'impression par seringue sous pression²¹ sont également en développement^[219-224].

A *La double sérigraphie*

Comme son nom l'indique, la double sérigraphie²² consiste en une succession de deux impressions permettant d'atteindre un ratio hauteur/largeur relativement élevé. Il est alors avantageux de réduire la largeur initiale des contacts. Dans ce cas, les caractéristiques de l'écran doivent être changé (la largeur des motifs, le nombre et le diamètre des fils, l'épaisseur de la couche d'émulsion, etc.) pour limiter le volume de pâte utilisé durant la première impression^[204,225]. Grâce à ce procédé, Falcon et al.^[204] ont par

21. Connue sous le terme anglais « dispensing printing ».

22. Connue sous les termes anglais « double printing » ou « print on print ».

II.3 Solutions alternatives au procédé standard

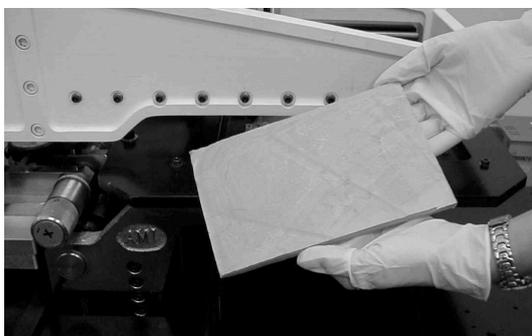
exemple montré une augmentation du ratio AR de $25\ \mu\text{m}/79\ \mu\text{m} = 0,31$ pour une simple impression à $35\ \mu\text{m}/80\ \mu\text{m} = 0,44$ pour une double impression. Le rendement moyen des cellules augmente de 0,2 %.

Comme le soulignent les résultats de Galiazzo et al.^[226], un autre avantage de cette technologie est la possibilité de différencier les pâtes utilisées lors des deux impressions. Dans ce cas, la première impression permet d'optimiser la résistivité de contact et la seconde permet d'améliorer la conductivité des dépôts grâce à une pâte contenant moins de fritte de verre. Les barres collectrices sont généralement imprimées durant la seconde étape, car il n'est pas nécessaire d'avoir une prise de contact sous ces dernières (dans ce cas, la passivation de l'émetteur est même améliorée). De plus, leurs travaux montrent que la double sérigraphie peut se révéler utile pour uniformiser la hauteur des contacts, ce qui permet de réduire les pertes résistives et de diminuer la quantité de pâte utilisée (-30 % dans leur cas). En effet, toute la section des contacts est alors utile au transport du courant.

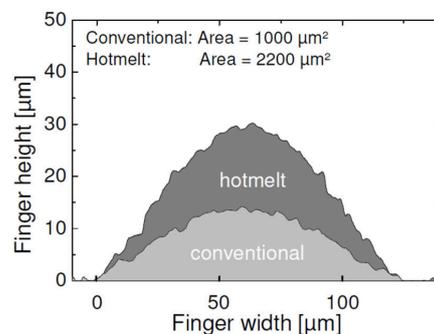
À l'échelle industrielle, il faut noter que cette technologie nécessite une seconde tête d'impression et des moyens d'alignement sophistiqués, ainsi qu'une étape de séchage supplémentaire entre les deux dépôts^[227]. De plus, il faut prendre en compte des problèmes tels que la différence de vitesse de dégradation (par perte de tension) des écrans lors des dépôts^[204,228,229]. Après une certaine durée d'utilisation, ils causent souvent un mauvais alignement entre les impressions. Les avantages de la double sérigraphie sont alors perdus, et les cellules métallisées peuvent être de moins bonne qualité que des cellules classiques. Néanmoins, de récents travaux^[230] ont démontré que l'usage de ce procédé en production permettait d'obtenir des résultats constants sur plus de 30 000 cellules.

B La sérigraphie à pâte thermofusible

La sérigraphie à pâte thermofusible²³ diffère de la sérigraphie classique par la pâte utilisée. Les solvants, les liants et la concentration massique en argent sont modifiés^[231] pour permettre à la pâte d'être solide à température ambiante (voir la figure II.21a) et liquide à plus haute température. Généralement, un solvant à longue chaîne carbonée est ajouté. La longueur de cette dernière permet de moduler le point de fusion de la pâte qui se situe alors entre 40 et 80 °C. Il suffit d'utiliser un écran et une racle chauffés pour procéder au dépôt. Grâce à cette méthode, l'étalement des contacts est limité par la solidification rapide du dépôt au contact de la cellule. Ainsi, le ratio AR des contacts est augmenté comme l'illustre la figure II.21b. Il est aussi intéressant de noter que ce procédé permet, théoriquement, de s'affranchir des étapes de séchage, et qu'une pâte solide à température ambiante est moins sensible au protocole opératoire (moins de contamination)^[231,232].



a. Pâte thermofusible à température ambiante^[231].



b. Comparaison des ratios AR obtenus avec deux types de pâte^[233].

FIGURE II.21: Photographie d'une pâte thermofusible à température ambiante et augmentation du ratio hauteur/largeur obtenu grâce à ce type de pâte.

23. Connue sous le terme anglais « hotmelt paste ».

Les équipements d'impression doivent toutefois être modifiés ou remplacés. Selon certains groupes^[232], le prix de ces modifications reste inférieur à celui des installations nécessaires à la double sérigraphie pour des performances quasi similaires, ce qui rendrait cette alternative plus avantageuse.

C Le dépôt par pochoir

Le dépôt par pochoir²⁴ diffère de la sérigraphie d'abord par la structure de l'écran. À la place d'être composé de fils et d'une couche d'émulsion, il est ici formé d'une feuille métallique structurée, ce qui permet d'obtenir une meilleure résolution des motifs (<50 µm) et une meilleure libération de la pâte (jusqu'à 100 % de fraction ouverte pour un pochoir contre environ 60 % pour un écran classique). Grâce à ces modifications, une pâte qui s'étale moins peut être imprimée. Finalement, le ratio hauteur/largeur des contacts est augmenté. De plus, l'absence de fils sur l'écran permet de réduire la consommation de pâte grâce à une meilleure uniformité des dépôts (celle-ci étant utilisée plus efficacement)^[234,235].

La fabrication de l'écran peut se faire par laser sur de l'acier inoxydable, par électroformage de nickel, par gravure chimique de nickel ou encore par une combinaison de ces techniques^[236]. En général, les pochoirs électroformés sont préférés pour leur meilleur état de surface^[237]. Cependant, le design de la grille de métallisation (en particulier, le besoin d'obtenir de longues lignes étroites) rend sa fabrication difficile. Si le design en H est préservé, il est nécessaire de relier certaines zones du pochoir grâce à des ponts métalliques pour qu'il garde sa cohérence au niveau des barres collectrices. Ces derniers peuvent conduire à des discontinuités lors du dépôt. Deux options sont envisageables pour les éviter :

- ❑ Il est possible d'utiliser une succession de deux impressions²⁵. La première permet l'impression des contacts et la seconde permet le dépôt des barres collectrices (un écran classique peut être utilisé pour ces dernières). Comme pour la double sérigraphie, cette option requiert des moyens d'alignement sophistiqués.
- ❑ L'autre solution est illustrée sur la figure II.22. Elle nécessite l'utilisation d'un pochoir à double niveau. La première couche est composée de ponts qui assurent la cohérence du pochoir entre les différentes parties, alors que la couche inférieure est comparable à une couche d'émulsion classique.

Hoornstra et al.^[238] ont montré que les deux options permettaient d'améliorer le ratio *AR* des contacts. À l'heure actuelle, les principaux freins au déploiement massif de ce procédé restent le prix élevé des écrans et les incertitudes quant à leur durée de vie.

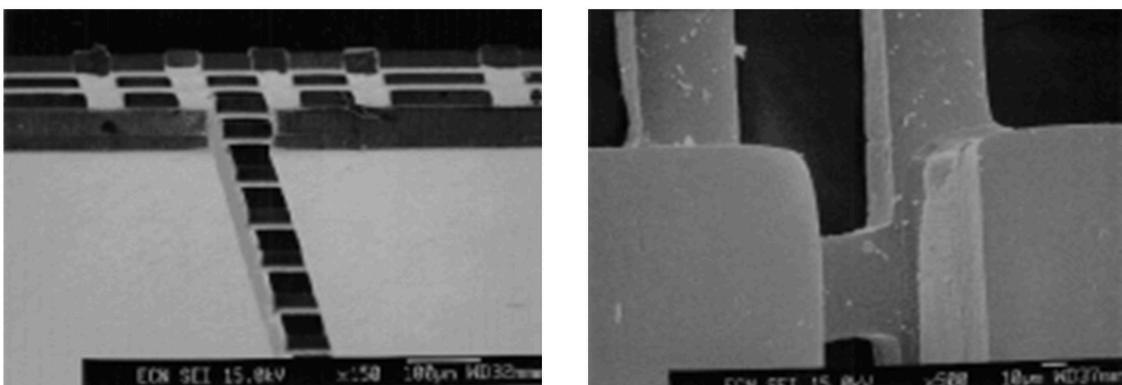


FIGURE II.22: Images MEB d'un écran pochoir à double niveau^[239].

24. Connue sous le terme anglais « stencil printing ».

25. Connue sous le terme anglais « dual print ».

2 Le concept double couche

Les procédés présentés dans la section précédente augmentent considérablement le ratio AR des contacts. Toutefois, ils ne permettent pas d'améliorer significativement les autres figures de mérite de la métallisation (ρ_c , ρ_l , et R_{Sh}). De plus, l'utilisation de pâte basée sur un autre métal que l'argent ne semble pas envisageable à l'heure actuelle^[240,241], ce qui limite les avantages économiques de ces solutions (voir la section 2 page 74). C'est pour ces raisons que des procédés plus innovants ont été développés. L'approche la plus prometteuse est illustrée sur la figure II.23, c'est le *concept double couche* (ou « *seed and plate* ») qui se décompose en deux étapes :

- ❑ *Dépôt d'une couche d'accroche* (la « *seed layer* ») : elle permet d'optimiser la résistivité de contact, la résistance shunt et l'adhérence du contact, mais aussi de limiter sa largeur. Si la couche antireflet n'a pas été ouverte au préalable, elle doit être gravée grâce à ce premier dépôt.
- ❑ *Dépôt d'une couche électrode* (la « *plate layer* » ou « *conductive layer* ») : elle permet d'épaissir le premier dépôt pour optimiser la résistivité de ligne et le ratio hauteur/largeur du contact (bien que la croissance soit isotrope la plupart du temps). De plus, la quantité de métal utilisée peut être contrôlée de façon très précise durant cette étape.

Grâce à cette approche il est possible de s'affranchir de la majeure partie des pertes relatives à la sérigraphie et de séparer temporellement l'optimisation des figures de mérite de la métallisation. En d'autres termes, elle permet de se rapprocher des contacts des cellules à haut rendement. En outre, il est possible de réduire considérablement la quantité de matière première utilisée grâce aux meilleures propriétés électriques des dépôts.

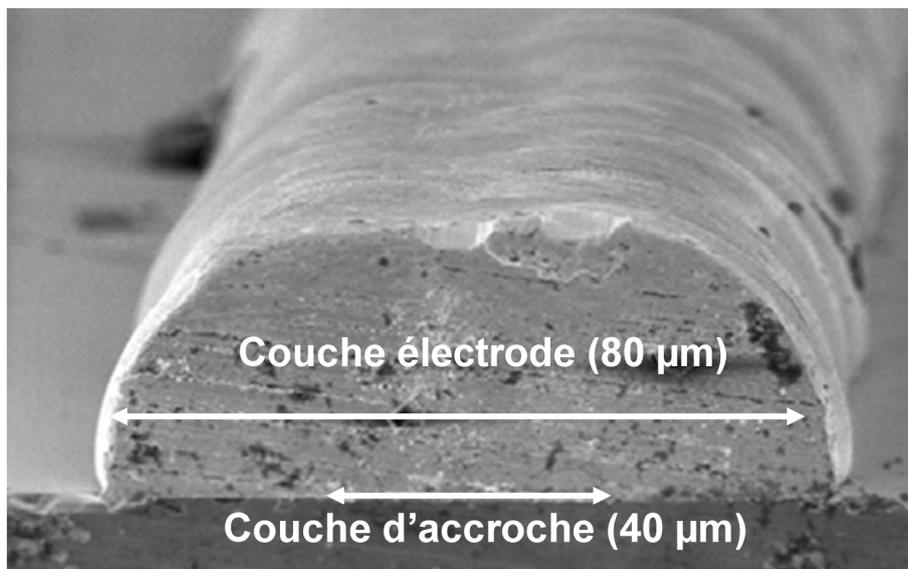


FIGURE II.23: Image MEB d'un contact en argent déposé grâce au concept double couche^[242].

Concernant le choix des matériaux, la majeure partie des recherches se sont d'abord concentrées sur un mécanisme de prise de contact similaire à celui du procédé classique. Dans ce cas, une encre ou une pâte à base d'argent et de fritte verre est déposée puis recuite grâce à un RTA. La première couche est ensuite épaissie grâce à un dépôt électrolytique d'argent. Un contact dense, constitué de métal quasi pur, est alors obtenu, ce qui permet d'améliorer sa conductivité et de réduire la consommation d'argent (de l'ordre de -30% si la résistivité de ligne passe de $3\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à $2\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$)^[243].

Par la suite, les recherches ont concerné le remplacement de l'argent de la couche conductrice par l'empilement nickel/cuivre/étain (ou nickel/cuivre/argent). Dans ce cas, le nickel est utilisé pour éviter la diffusion du cuivre dans l'émetteur^[244-247], car ce dernier est un fort centre recombinant pour le silicium^[248,249]. Cependant, son utilisation permet de maintenir une faible résistivité de ligne ($\rho_{Cu} = 1,68\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$) à

moindres frais (voir la figure II.20 page 75). Enfin, la sur-couche d'étain (ou d'argent) protège l'empilement contre l'oxydation qui pourrait dégrader ses propriétés électriques (contrairement à l'argent, le cuivre s'oxyde rapidement et son oxyde est très isolant). En tenant compte du prix des équipements, ce schéma de métallisation permettrait de réduire d'environ 30 à 50 % le CoO de l'étape de métallisation^[4,250].

Pour réduire davantage le coût en matière première et limiter les pertes causées par l'interface des contacts classiques (couche de verre, cristallites parsemées, etc.), les derniers travaux se concentrent sur le développement de contacts plus homogènes. Dans ce cas, la couche antireflet doit être ouverte localement lors d'une étape supplémentaire. Comme l'argent ne peut pas être utilisé sans fritte de verre à cause de sa faible adhérence sur le silicium (absence d'alliage), c'est du nickel qui est choisi dans la majeure partie des cas. Ce dernier est ensuite recuit pour former un silicide de nickel²⁶ qui va assurer l'adhésion du contact sur l'émetteur.

Théoriquement, l'utilisation d'un alliage de nickel-silicium permet également de réduire la résistivité de contact grâce à la diminution de la barrière de potentiel à l'interface du contact (voir la figure I.27 page 43). De plus, dans ce cas le courant passe par une couche homogène et non plus par des cristallites isolées. Le recuit peut également se faire à plus faible température, ce qui est censé diminuer le taux de casse et permettre l'usage d'une meilleure couche de passivation. Enfin, le nickel peut jouer le rôle de couche barrière à la diffusion du métal servant au dépôt de la couche électrode. La meilleure solution est alors l'empilement des métaux suivants :

- *Un silicide de nickel* ($< 0,1 \mu\text{m}$) qui joue les rôles de couche d'accroche et de promoteur d'adhérence.
- *Du nickel* (1 à $2 \mu\text{m}$) qui joue le rôle de couche barrière à la diffusion du cuivre dans l'émetteur.
- *Du cuivre* (10 à $20 \mu\text{m}$) qui joue le rôle de couche électrode, il permet d'augmenter conductivité du contact à un coût bien inférieur à celui de l'argent.
- *De l'étain ou de l'argent* (0,1 à $2 \mu\text{m}$) qui empêche l'oxydation du cuivre et permet la soudure des barres collectrices lors de la mise en module.

D'un point de vue économique, l'utilisation de métaux abondants et peu chers permet de contrebalancer l'augmentation du coût des procédés utilisés^[4,250,251].

Généralement, la couche électrode est obtenue à l'aide de bains électrolytiques. Pour le dépôt de la couche d'accroche, plusieurs techniques peuvent être envisagées. Dans un premier temps, les recherches se sont focalisées sur l'épaississement de contacts déposés par sérigraphie. Par la suite, d'autres procédés ont été développés pour améliorer le ratio AR . Dans ce cas, le critère principal de sélection est la largeur du dépôt initial. La couche d'accroche doit être la plus étroite possible à cause de la croissance isotrope de la couche conductrice. En outre, les empilements argent/argent et argent/nickel/cuivre/étain (ou argent/nickel/cuivre/argent) requièrent généralement une pâte ou une encre contenant de la fritte de verre. Au contraire, l'empilement nickel/cuivre/étain (ou nickel/cuivre/argent) nécessite l'ouverture préalable de la couche antireflet.

Dans la suite de cette section, un aperçu des travaux sur le concept double couche est donné. Dans un premier temps (et contrairement à l'ordre des dépôts), c'est la formation de couche électrode qui est décrite, puis c'est les principaux procédés de dépôt de la couche d'accroche et les résultats associés qui sont détaillés.

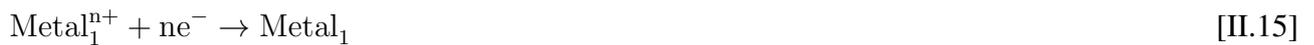
26. Plus précisément, trois phases (silicides) peuvent être formés en fonction de la température du recuit. Le monosilicide de nickel NiSi , dont la formation a lieu entre 350 et 700 °C, est généralement préféré pour sa plus faible résistivité de contact (plus faible barrière de potentiel)^[66,90,92-94].

A Dépôt de la couche électrode

La couche électrode est déposée par épaissement de la couche d'accroche dans le but d'optimiser la conductivité et le ratio AR du contact. Les trois principaux procédés utilisés^[252] sont les dépôts électrolytique, autocatalytique et le procédé LIP²⁷.

a. Dépôts électrolytique et autocatalytique

Les dépôts électrolytique (ou électrodéposition) et autocatalytique (ou électroless) consistent à placer la cellule photovoltaïque dans un bain contenant des ions métalliques en solution. Ces derniers viennent alors former une couche métallique sur le contact grâce à une réaction de réduction par des électrons :



La principale différence entre les deux types de dépôt est la source d'électrons :

- *Lors du procédé électrolytique*, c'est une source de courant qui fournit les électrons nécessaires.
- *Lors du procédé autocatalytique*, les électrons sont fournis par une réaction redox du type :
Reducteur \rightarrow Oxydant + ne^- .

En règle générale, le dépôt électrolytique permet d'augmenter la vitesse de dépôt et de réduire la contamination du film déposé. Selon, l'application désirée, l'un ou l'autre de ces procédés est choisi. L'ajustement des paramètres (la composition du bain, la température, le contrôle du courant, etc.) est alors crucial afin d'obtenir le dépôt souhaité. Toutefois, ces deux procédés sont peu employés pour le dépôt de la couche électrode. En effet, le procédé LIP est rencontré bien plus fréquemment dans la littérature.

b. Dépôt par LIP

Comme cela est schématisé sur la figure II.24, le procédé LIP est dérivé du dépôt électrolytique. Cependant, dans ce cas, la cellule est irradiée pour exploiter l'effet photovoltaïque. Cela permet d'éviter une connexion de la grille de métallisation en face avant. Le choix du voltage appliqué à la solution est alors très important pour neutraliser le potentiel de la face arrière et s'affranchir d'une contamination de cette dernière (voir la section III.3.3 page 103). De même, les autres paramètres du procédé, tels que la puissance et la longueur d'onde d'illumination ou encore le pH de la solution, sont de première importance^[253,254]. Lors du dépôt, les cations en solution sont produits par une électrode d'argent, puis ils sont attirés par l'émetteur qui se polarise négativement grâce aux paires électrons-trous générées par irradiation. En règle général, la cellule est connectée en face arrière²⁸.

Le procédé LIP permet un dépôt de métal assez rapide de l'ordre de $1 \mu\text{m}/\text{min}$, il peut donc être utilisé en ligne. Il a d'abord été développé pour épaissir les contacts des cellules photovoltaïques à haut rendement (voir le paragraphe 1 page 72). Aujourd'hui, des équipements industriels sont déjà sur le marché^[252,255-259]. Les principaux avantages vis-à-vis des solutions exposées dans le paragraphe précédent sont^[252,259] :

- *L'absence de connexion en face avant* qui est un facteur de choix critique lorsqu'il s'agit de déposer des lignes de quelques dizaines de micromètres.
- *Une distribution homogène du potentiel* qui résulte en un dépôt uniforme sur tous les contacts de la cellule. En effet, lors du procédé électrolytique classique, l'épaisseur du métal diminue avec la distance par rapport au point d'injection du courant.
- *Une plus grande stabilité des bains* qui nécessitent moins d'entretien (contrôle du pH, de la concentration, etc.).

27. LIP : « Light Induced Plating ».

28. D'autres configurations existent, la face arrière peut être non connectée et être protégée ou non par un vernis.

- ❑ Une réduction des dépôts parasites (là où il n'y a pas de contacts) qui limite la dégradation de la résistance shunt et l'augmentation du taux d'ombrage.

Bien qu'il soit connu depuis longtemps, l'implantation de ce procédé dans des lignes industrielles a été ralenti à cause des limitations suivantes :

- ❑ La présence de cyanure d'argent ($KAg(CN)_2$) dans les solutions électrolytiques induit des risques de santé et ternit l'image verte de l'industrie photovoltaïque. Néanmoins, de récents travaux^[243] ont montré qu'il était possible d'obtenir des résultats comparables en utilisant d'autres bains.
- ❑ La présence d'un dépôt indésirable sur la face arrière peut être à l'origine de 30 à 50 % du coût en matière première^[260]. Ce dernier étant favorisé par la structure poreuse de l'aluminium. Comme le font certains équipements industriels, il est possible d'éviter ces pertes en effectuant une dissolution en continu du dépôt indésirable ou en évitant de tremper la face arrière dans le bain électrolytique^[259].
- ❑ La présence d'un second dépôt parasite²⁹ détériore la face avant de la cellule. Il a lieu entre les contacts, sur les parties non métalliques. En plus d'impacter l'esthétique de la cellule, il peut augmenter le taux d'ombrage, réduire la résistance shunt et augmenter les recombinaisons surfaciques^[252]. En général, il se forme au niveau des défauts (trous, cracks, impuretés, etc.) de la couche antireflet^[261,262]. La solution la plus simple pour limiter son impact est donc d'améliorer la qualité de la couche de nitrure en optimisant ses conditions de dépôt^[252,263]. Il est également possible d'appliquer un prétraitement de surface adéquat^[261,264], de modifier la texturation ou encore de déposer une double couche antireflet^[262]. Quelle que soit la solution choisie, la manipulation des cellules entre les différentes étapes de fabrication devient cruciale pour limiter davantage le nombre de défauts.

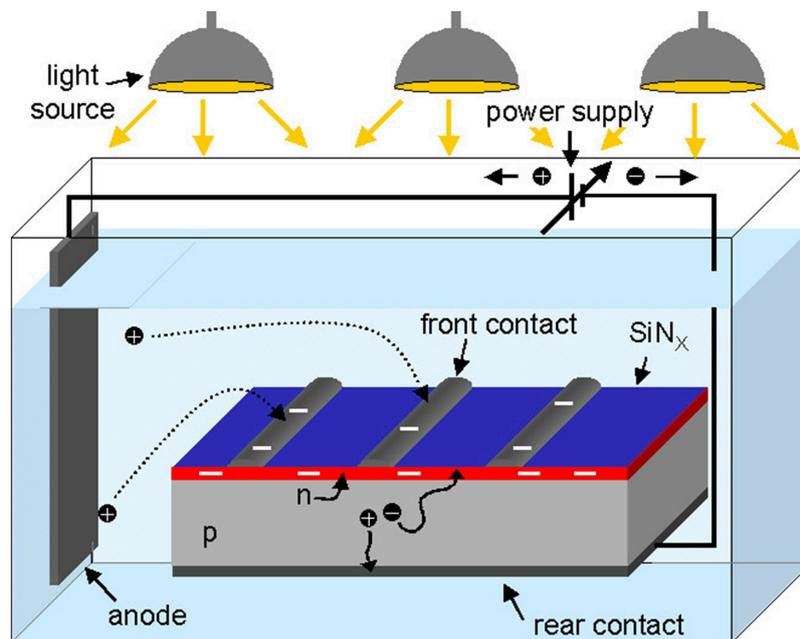


FIGURE II.24: Schéma de principe du procédé LIP^[265].

Les premières expériences^[143,255,265] sur des cellules photovoltaïques industrielles ont été réalisées sur des contacts sérigraphiés. La densité plus élevée de la couche LIP^[265], permet d'obtenir une résistivité de ligne de l'ordre de $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, proche de celle de l'argent pur ($1,61 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) et inférieure à celle d'un contact classique (environ $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$). Comme l'illustre la figure II.25, l'épaississement d'un contact déposé par sérigraphie peut également avoir des conséquences bénéfiques sur la résistivité de contact grâce à l'amélioration de l'interface avec l'émetteur. En effet, l'argent va pénétrer dans la porosité du premier dépôt jusqu'à atteindre le silicium. Il est également possible que les produits contenus dans le bain conduisent à

29. Connu sous les termes anglais « background plating », « ghost plating » ou « over plating ».

II.3 Solutions alternatives au procédé standard

une gravure de la couche de verre^[143,266–268]. Cette dernière est alors amincie, ce qui augmente la probabilité de l'effet tunnel. En outre, la nature isotrope du dépôt va entraîner une croissance latérale du contact. La combinaison de ces mécanismes permet finalement de créer de nouveaux chemins pour l'extraction des électrons^[143,266,267,269].

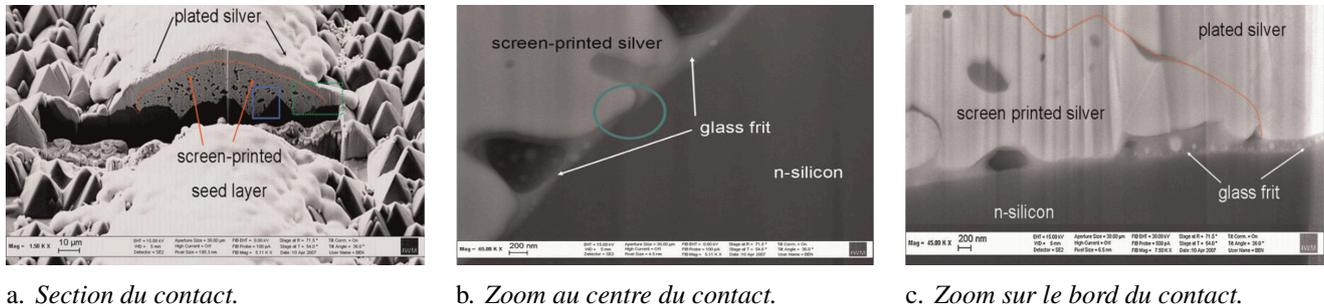


FIGURE II.25: Images MEB de la section d'un contact déposé par sérigraphie et épaissi par LIP^[143].

Il faut également souligner que la forme arrondie des dépôts a une influence positive sur le taux d'ombrage effectif de la cellule. Blakers^[270] et Woehl et al.^[271] ont montré que les réflexions internes sur les contacts et à l'interface entre le verre et l'air au sein d'un module sont améliorées. Finalement, la largeur effective des contacts passe d'environ 50 % de leur largeur réelle pour des contacts déposés par sérigraphie à environ 30 % pour des contacts déposés par LIP. Ainsi, en plus de présenter un meilleur taux d'ombrage apparent (plus faible largeur de ligne apparente), les cellules photovoltaïques métallisées et épaissies par LIP présentent également un taux d'ombrage effectif inférieur (plus faible largeur de ligne effective).

Enfin, grâce aux meilleures propriétés électriques et optiques des dépôts, le design de la grille de métallisation peut être modifié pour augmenter de nouveau le rendement^[272,273] (réduction de la distance entre les contacts qui conduit à une diminution des pertes dans l'émetteur). Finalement, malgré l'épaississement d'une couche d'accroche non optimisée, le rendement des cellules peut être amélioré de 0,1 à 0,4 % grâce au dépôt LIP.

B Dépôt de la couche d'accroche

Bien qu'un dépôt par LIP puisse améliorer sensiblement la qualité d'un contact classique, cette technique doit être utilisée en combinaison avec une solution de dépôt plus adaptée afin d'exploiter au mieux son fort potentiel^[274]. En effet, des travaux^[243] ont montré que la couche d'accroche doit être la plus étroite et la plus fine possible avant la croissance de la couche électrode. D'un côté, une largeur initiale réduite se traduit logiquement par une diminution du taux d'ombrage. D'un autre côté, la diminution de l'épaisseur de la couche d'accroche permet d'obtenir une microstructure finale plus homogène. Le contact est alors principalement composé d'un métal dense qui améliore les propriétés électriques. Dans le cas contraire, la présence de pores et de fritte de verre conduit à une détérioration de ces dernières.

Il est donc préférable d'associer le procédé LIP à une technique de dépôt qui permet de limiter la largeur de la couche d'accroche à moins de 60 μm pour une hauteur de l'ordre de 1 à 5 μm . Les procédés dérivés de la sérigraphie peuvent être envisagés s'ils sont adaptés pour réduire les dimensions des contacts^[251,275,276]. Cependant, des solutions plus prometteuses ont été développées pour répondre à ce cahier des charges. Elles peuvent être divisées en deux grandes catégories : les procédés basés sur le mécanisme standard de la prise de contact et ceux basés sur la structuration de la couche antireflet.

a. Procédés basés sur le mécanisme standard de la prise de contact

Dans ce cas, une encre contenant de la fritte de verre ou un autre agent de gravure est directement déposée sur la couche antireflet. Le recuit permet de graver cette dernière et de former une microstructure ressemblant à celle des contacts classiques (voir la section II.2.2 page 52). C'est pour cette raison qu'ils sont parfois qualifiés de contacts hybrides^[133,277]. Parmi les solutions disponibles, l'aérosol, le jet d'encre, la tampographie et la flexographie ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années^[251,278].

i. L'impression par aérosol

L'aérosol³⁰ est probablement le procédé qui a été le plus utilisé dans les laboratoires pour le dépôt de la couche d'accroche^[73,94,242,279], notamment par les équipes de l'ISE Fraunhofer³¹. Dans un premier temps, l'encre est atomisée grâce à un atomiseur pneumatique (figure II.26a) ou à ultrasons (figure II.26b), le choix de l'atomiseur dépend notamment de la viscosité et de la charge solide de l'encre^[73]. Dans ces derniers, un gaz porteur permet de créer de fines gouttelettes d'encre (l'aérosol) qui sont ensuite transmises vers la tête d'impression. Dans le cas de l'atomiseur pneumatique, une sélection des petites particules prend place grâce à l'atomisation des plus grosses contre les parois du réservoir. L'aérosol est ensuite transporté via un tube chauffant (qui permet de jouer sur la viscosité de l'encre) en direction d'un impacteur virtuel. Son rôle est de charger l'aérosol en encre en libérant le gaz porteur (jusqu'à 95%)^[242]. Finalement, l'encre est transportée vers la tête d'impression (figure II.26c). Dans celle-ci, un autre gaz vient rejoindre l'aérosol pour focaliser le dépôt et éviter les effets de colmatage. Ce procédé reprend donc les avantages de la technologie jet d'encre (dépôt sans contact, haute résolution, possibilité de déposer plusieurs couches, etc.) sans en subir les inconvénients (colmatage, formulation difficile, etc.). Par exemple, les particules peuvent atteindre jusqu'à 7 µm alors que la technologie jet d'encre limite la taille de celles-ci à 0,5 µm.

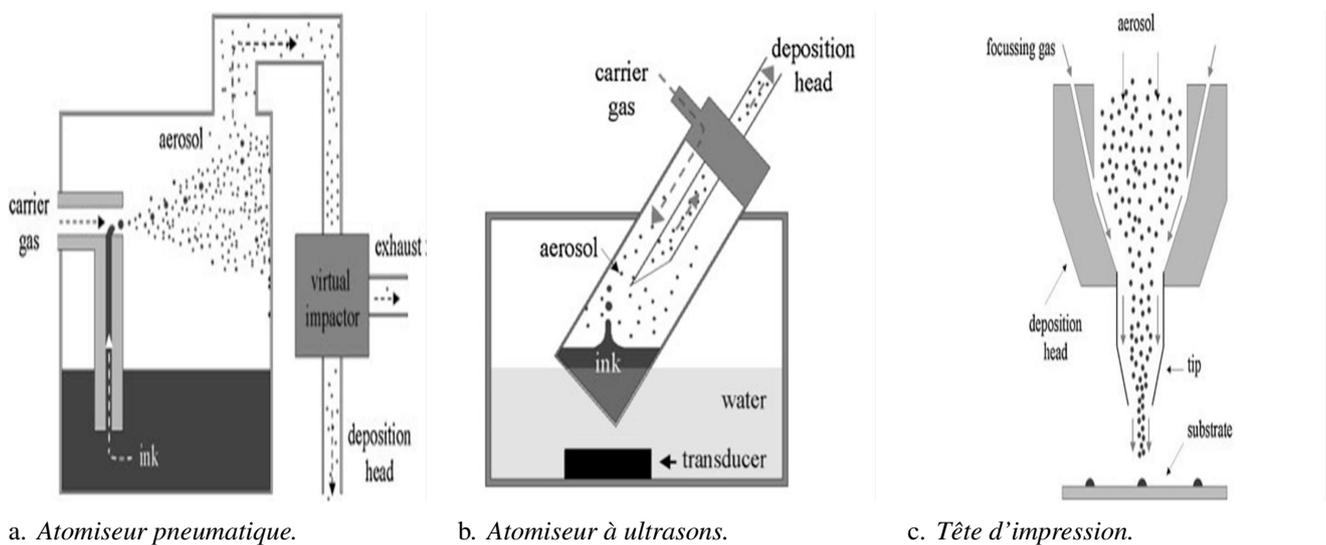


FIGURE II.26: Schéma du principe de fonctionnement du dépôt aérosol^[279].

Les premiers contacts déposés par aérosol ont souffert de l'absence d'encres spécialement conçues pour cette application, des pâtes de sérigraphie diluées ont été utilisées à la place. Dans leurs travaux, Horteis et al.^[242] ont montré que malgré une distribution granulométrique s'échelonnant entre 100 nm et 6 µm, seules les particules d'une taille inférieure à 2 µm étaient imprimées par le jet d'aérosol. Ils ont toutefois conclu qu'une distribution granulométrique plus étroite donnait de meilleurs résultats. Avec une encre optimisée,

30. Connu sous le terme anglais « aerosol jetting ».

31. ISE Fraunhofer : « Fraunhofer Institute for Solar Energy systems ».

II.3 Solutions alternatives au procédé standard

des contacts de 40 μm de large avant épaulement et de 60/70 μm après LIP leur ont permis d'obtenir des cellules d'un rendement de 0,3 à 0,5 % supérieur à celui des cellules sérigraphiées.

Depuis ces premiers résultats, de nombreux travaux ont étudié l'influence des divers paramètres de dépôt. Récemment, Hörteis et al.^[94,243,280] ont utilisé une suspension formulée spécifiquement pour le jet d'aérosol, l'encre SISC³². Elle est dérivée d'une pâte de sérigraphie, mais la concentration en fritte de verre est plus élevée et les particules plus petites ($< 1 \mu\text{m}$). Selon eux, cette formulation permet de réduire la résistivité de contact en favorisant la croissance des cristallites et en limitant l'épaulement de la couche de verre interfaciale. Elle permet même de réaliser des contacts avec des émetteurs faiblement dopés ($N_D = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) qui sont généralement difficiles à métalliser avec le procédé classique^[277,281]. Dans leurs travaux, ils ont également étudié l'influence du nombre d'impressions. Dans le cas d'un dépôt réalisé uniquement par aérosol, l'augmentation de la concentration en argent et en fritte de verre à la surface du contact conduit à une réduction de la résistivité de ligne. Cela s'explique par un meilleur frittage de la poudre d'argent. À l'inverse, la résistivité de contact augmente lorsque les impressions se multiplient à cause de l'épaulement de la couche de verre interfaciale. Ainsi, l'optimisation de ce procédé ressemble beaucoup au procédé standard.

Dans le cas d'un épaulement par LIP, la situation est différente. Comme l'illustre la figure II.27, la meilleure solution est de limiter le nombre d'impressions. En effet, le dépôt de la couche d'accroche doit permettre d'optimiser la résistivité de contact (couche interfaciale très fine, forte densité de cristallites) alors que celui de la couche électrode doit permettre de réduire la résistivité de ligne. La diminution du nombre d'impressions permet ainsi d'obtenir une résistivité ρ_c de l'ordre de 1 à 5 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour des lignes d'une largeur de 20 à 40 μm et d'une hauteur inférieure à 2 μm . La masse d'encre imprimée est de l'ordre de 10 mg. Après un dépôt supplémentaire de 100 à 150 mg d'argent par LIP, la largeur finale des contacts est de 50 à 80 μm pour une hauteur de 5 à 15 μm .

Actuellement, le meilleur rendement mesuré sur des cellules commerciales^[73,277,282] est de l'ordre de 18,3 à 18,5 %, mais des rendements supérieurs à 20 % ont déjà été obtenus^[280] sur des structures plus avancées. Enfin, des travaux^[244,245] ont également démontré la faisabilité d'épaissir la couche d'accroche à l'aide de l'empilement nickel/cuivre/étain pour atteindre un rendement de 17,2 %.

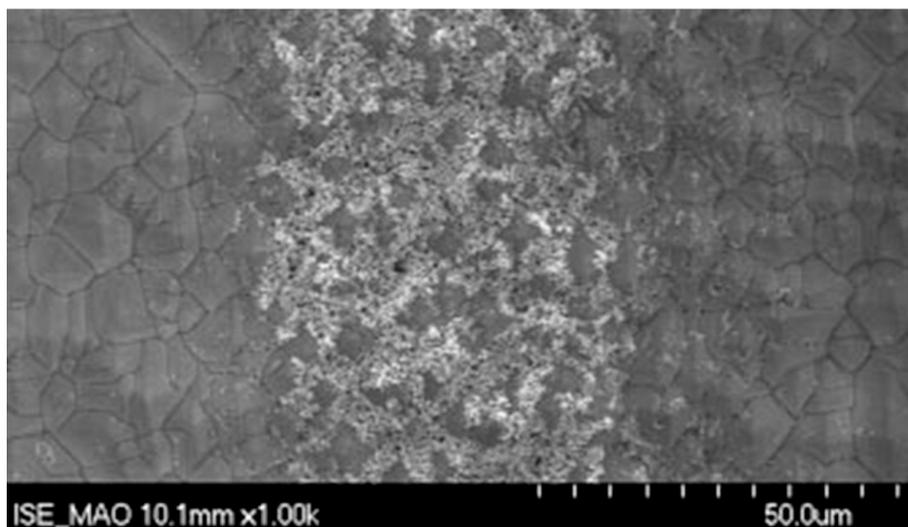


FIGURE II.27: Image MEB d'une ligne optimisée pour une métallisation basée sur le concept double couche^[94,243]. Toute la surface n'est pas recouverte par l'encre, les sommets des pyramides sont toujours apparents.

32. SISC : « Seed layer Ink for the metallization of Solar Cells ».

ii. *L'impression par jet d'encre*

Les premiers travaux traitant de l'application de la technologie jet d'encre à la métallisation se sont concentrés sur des cellules sans couche antireflet. Teng et Vest^[283] ont déposé des contacts de 50 à 150 μm à l'aide d'encres à base de métallo-organiques qu'ils ont ensuite recuit à environ 880 °C pour libérer le métal. Les encres contenaient notamment des composés d'argent pour la résistivité de ligne, de bismuth pour promouvoir l'adhérence, de titane pour la résistivité de contact et de niobium pour doper l'émetteur. Néanmoins, les métallo-organiques ne possèdent pas assez de métal pour former des dépôts suffisamment denses. Une solution alternative est d'utiliser une encre à base de particules. Cependant, ces dernières doivent être de taille nanométrique ($< 0,5 \mu\text{m}$) pour éviter le colmatage des buses d'impression. Liu et al.^[284] ont démontré la faisabilité du concept en imprimant une première couche d'argent qu'ils ont ensuite épaissi grâce à des procédés électrolytiques. Sur la même problématique, Gizachew et al.^[285] ont étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'imprimabilité par jet d'encre et la qualité des contacts. Ils ont montré la température du substrat était importante pour optimiser l'uniformité des dépôts.

D'autres études se sont concentrées sur l'impression de cellules plus industrielles. Dans ce cas, l'encre doit graver la couche antireflet lors du RTA. Les deux approches précédentes ont également été étudiées :

- *L'utilisation d'un métallo-organique d'argent* dilué dans des solvants organiques (du butanol ou du toluène) est rapportée par Rivkin et al.^[286]. Cette encre permet de graver la couche de SiN_x : H lors d'un recuit à 850 °C. Néanmoins, la faible concentration en argent dans les contacts les a conduits à changer leur formulation et à charger leur encre avec des nanoparticules. Par la suite, d'autres travaux^[287-289] se sont également intéressés à ce type d'encres. Néanmoins, elles semblent toujours limitées par leur faible charge métallique, par leur taux de gravure limité, et par la faible adhérence des contacts imprimés.
- *L'utilisation d'encres à base de fritte verre* est donc l'approche la plus prometteuse. Dans ce cas, la composition est similaire à celle des pâtes de sérigraphie^[290], mais les propriétés rhéologiques et la taille des particules doivent être adaptées. Le paramètre limitant à long terme est la disponibilité de particules nanométriques de fritte de verre. Aujourd'hui, ce problème semble être résolu grâce à des procédés permettant la synthèse de ce type de matériau^[291-294]. En utilisant cette approche, Ebong et al.^[267,295-297] ont récemment rapporté un rendement de 18,7 %. Ils ont utilisé l'encre conçue pour l'aérosol pour déposer des lignes de 30 à 40 μm de large pour une hauteur de 2 à 4 μm . La masse déposée est de l'ordre de 10 mg. Après la croissance de 100 à 130 mg d'argent par LIP, les contacts mesurent 65 μm par 9 μm . Dans une autre étude^[298], ils ont démontré la possibilité d'épaissir une couche d'accroche de 38 μm par 3 μm à l'aide d'un empilement nickel/cuivre pour obtenir un rendement de 18,3 %. Selon eux, un gain de plus de 1 % est possible en optimisant le procédé.

Un autre objectif de l'utilisation du procédé jet d'encre est de réaliser une métallisation en deux temps sans utiliser le procédé LIP. Une ou plusieurs impressions supplémentaires (avec une encre sans fritte de verre) sont alors nécessaires pour déposer la couche électrode. De récents travaux ont démontré la faisabilité de ce concept. Par exemple, Jesswein et al.^[299] ont utilisé 50 couches pour imprimer des contacts de 50 μm de large avec une résistivité ρ_c de 4,5 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, tout en limitant la masse d'argent à 60 mg. L'utilisation du cuivre serait toutefois plus difficile dans ce cas (oxydation lors des dépôts sous air).

iii. *L'impression par tampographie ou flexographie*

La tampographie³³ consiste à étaler une encre sur une plaque photopolymère (un cliché) afin de remplir des motifs préalablement gravés. L'encre est initialement déposée sur le cliché puis raclée. Par la suite, un tampon est appliqué au cliché, ce qui permet un premier transfert des motifs. L'encre déposée sur le

33. Connu sous le terme anglais « pad printing ».

II.3 Solutions alternatives au procédé standard

tampon est ensuite transférée sur la cellule pour imprimer les motifs. Il est possible d'utiliser une encre avec une formulation similaire à celle d'une pâte de sérigraphie, mais ses propriétés rhéologiques doivent être adaptées. Alors que la tampographie simple a généralement été utilisée à l'échelle du laboratoire, la tampographie rotative permettrait d'augmenter la cadence de production et de réduire le taux de casse dans un environnement industriel (réduction de la pression appliquée à la cellule). Comme l'illustre la figure II.28a, un cylindre gravé joue alors le rôle de cliché. Il fournit l'encre à une plaque polymère qui est fixée sur un autre cylindre. C'est cette dernière qui va permettre l'impression des motifs du cliché sur la cellule.

Dans un premier temps, la tampographie a été envisagée pour remplacer la sérigraphie sans épaissement des contacts par LIP. Huljic et al.^[300] ont démontré la possibilité de déposer des lignes de seulement 45 μm de large. Cependant, le double transfert d'encre (cliché/tampon puis tampon/cellule) limite l'épaisseur des lignes déposée à moins de 3 μm . Cette contrainte les a conduits à multiplier le nombre d'impressions pour augmenter le ratio hauteur/largeur. Hwang et al.^[301] ont quant à eux utilisé la gravure offset qui se rapproche de la tampographie rotative. Dans leurs travaux, ils ont montré qu'une seule impression permettait d'obtenir des contacts d'une hauteur 6 μm pour une largeur de 40 μm . Il leur a toutefois fallu plusieurs impressions successives pour dépasser les performances des cellules imprimées par sérigraphie. La complexité de la métallisation est alors considérablement augmentée, notamment à cause des étapes de séchage entre chaque dépôt. Pour le simplifier, une approche peut être de modifier la pâte d'argent (principalement les solvants et les liants) et d'optimiser les paramètres du procédé^[302]. Il est également possible d'utiliser une pâte thermofusible^[73] afin de limiter les étapes de séchages.

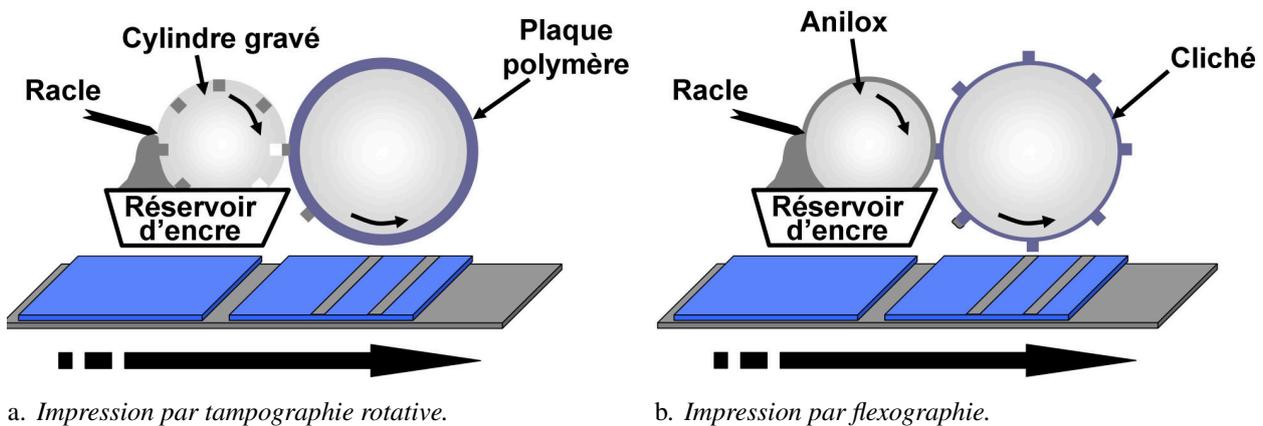


FIGURE II.28: Schémas de principe des procédés de tampographie rotative et de flexographie.

Dans le but de s'affranchir de la faible hauteur et conductivité des contacts réalisés par tampographie, d'autres travaux ont ensuite étudié sa combinaison avec le procédé LIP. Mette^[73] a imprimé des lignes de 50 μm qu'il a ensuite épaissi par LIP. Pour cela, il a utilisé une pâte thermofusible, qui nécessite entre autres un chauffage de la table d'impression et du tampon. Glunz et al.^[278] ont obtenu des résultats comparables en utilisant cette approche.

Très récemment, c'est la flexographie qui a fait l'objet de plusieurs études. Comme le montre la figure II.28b, ce procédé diffère quelque peu de la tampographie rotative. Ici, le cliché est monté sur le cylindre qui est en contact avec la cellule. Il est fabriqué à l'aide d'une plaque polymère sur laquelle les motifs à imprimer sont gravés en relief. C'est un second cylindre gravé, un « anilox » (ou rouleau tamé), qui va déterminer les conditions d'encrage de ces derniers.

En 2011, Frey et al.^[303] ont étudié l'influence des différents paramètres de ce procédé sur la qualité des lignes imprimées. Ils ont notamment comparé une pâte de sérigraphie diluée avec une encre formulée pour

l'aérosol. Après optimisation, ils ont pu imprimer des contacts d'une largeur moyenne de $44\ \mu\text{m}$ pour une hauteur inférieure à $3\ \mu\text{m}$ à une cadence largement supérieure à celle de la sérigraphie. En effet, ils rapportent une vitesse d'impression allant de $0,5$ à $1,5\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, ils ont observé que des lignes inférieures à $35\ \mu\text{m}$ pouvaient être déposées à l'aide de ce procédé. Par la suite, ils ont démontré la faisabilité du concept double couche en épaississant leur dépôt par LIP. Ils ont obtenu des contacts de $67\ \mu\text{m}$ de large avec une résistivité ρ_c de l'ordre de $0,5$ à $3\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Un rendement de $18,1\ \%$, supérieur de $0,7\ \%$ à celui d'une cellule avec des contacts classiques, a été obtenu grâce à cette approche. En 2013, Lorenz et al.^[250] ont également utilisé ce procédé pour une métallisation en deux temps. À l'aide de l'encre développée pour l'aérosol, ils ont imprimé environ $10\ \text{mg}$ d'argent pour obtenir des lignes d'une largeur moyenne de $46\ \mu\text{m}$ pour une hauteur de l'ordre de $3\ \mu\text{m}$. Après un dépôt de 100 à $130\ \text{mg}$ d'argent par LIP, ils ont obtenu des contacts de $79\ \mu\text{m}$ par $10,4\ \mu\text{m}$ avec une résistivité ρ_c de l'ordre de 6 à $8\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Un rendement de $17,8\ \%$, comparable à celui des cellules de référence, a été mesuré. Enfin, Deganello et al.^[304,305] ont également étudié la flexographie pour déposer des encres à base d'argent, mais sur des substrats souples et sans épaississement par LIP.

iv. Comparaison

Le procédé aérosol a été le premier à être utilisé pour imprimer une couche d'accroche permettant un épaississement par LIP. Il a montré de très bons résultats à l'échelle du laboratoire. C'est un procédé sans contact qui permet d'imprimer des lignes de moins de $20\ \mu\text{m}$. Bien que moins développé industriellement que le jet d'encre pour des raisons historiques (utilisation du jet d'encre dans de nombreux autres secteurs industriels), ce procédé a gagné en maturité ces dernières années. C'est sur celui-ci que la majeure partie des travaux portant sur l'étude et l'optimisation du concept double couche se sont concentrés, notamment le développement d'encres adaptées. Cependant, le dépôt s'effectue grâce à une commande mécanique des obturateurs des têtes d'impression. Par conséquent, il est difficile de miniaturiser le système^[306]. Enfin, la faible vitesse d'impression^[94] (de l'ordre de $0,1\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) semble également limiter l'industrialisation de ce procédé. Des prototypes pouvant atteindre une cadence de 1200 cellules par heure^[307] sont toutefois commercialisés par la société Optomec^[308].

La technologie jet d'encre est avantageuse pour la déposition de la couche d'accroche. C'est un procédé bien connu industriellement qui peut même être utilisé dans le cadre d'un dépôt multicouche. Comme l'aérosol, c'est une technologie sans contact qui permet d'imprimer des lignes relativement étroites, d'une largeur de l'ordre de 30 à $40\ \mu\text{m}$. La nécessité d'utiliser des encres à base de nanoparticules a ralenti son déploiement industriel. De plus, il subsiste des interrogations concernant sa cadence d'impression et les problèmes de colmatage des buses qui pourraient limiter son utilisation dans un environnement de production. Toutefois, des prototypes sont actuellement en vente par la société Xjet^[267,297,299,309]. Elle revendique la possibilité d'imprimer 2400 cellules par heure à une vitesse d'impression maximale de $0,5\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les dépôts par tampographie ou flexographie ont été peu étudiés. D'abord envisagés comme des procédés de substitution à la sérigraphie, l'approche retenue aujourd'hui nécessite une succession de dépôts ou un épaississement par LIP. Comme l'aérosol et le jet d'encre, ces procédés permettent d'imprimer des lignes d'une largeur inférieure à $50\ \mu\text{m}$. Cependant, la vitesse d'impression de la flexographie ($0,5$ à $1,5\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) est clairement supérieure à celle de l'aérosol et du jet d'encre. Ainsi, la cadence de production de ce procédé pourrait atteindre 5000 à $10\ 000$ cellules par heure^[250]. Le principal défaut reste le contact avec la cellule lors du dépôt qui pourrait augmenter le taux de casse. Aucun pilote n'est encore disponible.

Pour conclure, les principales caractéristiques de ces trois procédés sont rapportées dans le tableau II.4. Toutes permettent de déposer une couche d'accroche d'une largeur inférieure à $50\ \mu\text{m}$ pour une hauteur inférieure à $3\ \mu\text{m}$. Moins de $10\ \text{mg}$ d'encre sont alors nécessaires pour imprimer des cellules de taille industrielle. Dans tous les cas, 100 à $150\ \text{mg}$ d'argent doivent être déposés par LIP pour réaliser un contact final de 50 à $80\ \mu\text{m}$ par 5 à $15\ \mu\text{m}$. Des résistivités ρ_c du même ordre de grandeur que celle des cellules classiques

II.3 Solutions alternatives au procédé standard

ont été mesurées en utilisant chacun des trois procédés³⁴. Une résistivité de ligne de l'ordre de $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ doit pouvoir être atteinte, quel que soit le procédé de dépôt de la couche d'accroche, car celle-ci dépend en premier lieu des conditions d'épaississement par LIP. De même, l'argent peut vraisemblablement être remplacé par l'empilement nickel/cuivre/étain (ou nickel/cuivre/argent) dans tous les cas. Finalement, ces trois procédés ont permis d'obtenir des performances supérieures à celles des cellules sérigraphiées.

Il faut toutefois noter que la largeur initiale des lignes peut être davantage réduite avec l'aérosol et le jet d'encre. De même, de meilleurs rendements ont été atteints avec ces procédés, mais il faut rappeler qu'ils ont été nettement plus étudiés comme l'atteste la disponibilité de pilotes industriels. Toutefois, leur faible cadence de production semble limiter leur déploiement. À l'inverse, la flexographie permet d'imprimer les cellules à une cadence nettement plus importante. Comme le soulignent Lorenz et al.^[250], ce procédé semble également adapté au dépôt de l'aluminium en face arrière, alors que cela semble difficile avec les autres procédés. Ainsi, son implémentation industrielle serait facilitée par rapport à l'aérosol et au jet d'encre qui nécessitent le maintien de la sérigraphie pour imprimer la face arrière.

Procédé	Aérosol	Jet d'encre	Flexographie
Largeur des lignes (μm)	20 à 50	30 à 50	40 à 50
Hauteur des lignes (μm)	0,5 à 3	2 à 4	1 à 3
Résistivité de contact ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1 à 5 ^[94]	4,5 ^[299]	0,7 à 8 ^[250,303]
Meilleur rendement sur cellule Al-BSF (%)	18,5 ^[282]	18,7 ^[295]	18,1 ^[303]
Masse d'encre déposée (mg)	< 10	< 10	< 10
Vitesse d'impression ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	< 0,1	0,5	0,5 à 1,5
Cadence d'impression (cellule $\cdot \text{s}^{-1}$)	1200	2400	jusqu'à 10 000
Impression multicouche	Oui	Oui	Oui
Encre à base de nanoparticules	Possible	Indispensable	Possible
Contact avec la cellule	Non	Non	Oui
Stade d'industrialisation	Pilote disponible	Pilote disponible	n.c

TABLE II.4: Comparatif des procédés basés sur le mécanisme standard de prise de contact.

34. Les valeurs de la résistivité de contact rapportées dans le tableau II.4 dépendent sensiblement du dopage de l'émetteur utilisé dans les différents travaux (voir les sections I.4.3 page 42 et 5 page 70). De même, le rendement est donné à titre indicatif car ce dernier va dépendre des autres étapes de fabrication qui ne sont pas réalisées dans les mêmes conditions d'une étude à l'autre.

b. *Les procédés basés sur la structuration de la couche antireflet*

Tous les procédés décrits jusqu'à maintenant entraînent la formation d'une microstructure inhomogène à l'interface du contact. Comme cela a été souligné dans la section 2 page 79, la meilleure solution pour s'affranchir de cette dernière est d'utiliser un silicide de nickel qui va assurer l'adhésion et réduire la résistivité du contact. Dans ce cas, la couche d'accroche n'est plus déposée sur la couche antireflet mais directement sur le silicium. Le recuit permet alors de former l'alliage à l'interface. Comme la couche de nitrure doit toujours jouer le rôle de masque pour le dépôt des contacts, une structuration préalable de cette dernière devient nécessaire. Elle peut se faire grâce à^[252,259] :

1. *Une gravure chimique* : un traitement acide est utilisé pour ouvrir localement la couche antireflet. Par exemple, Lenon et al.^[310,311] ont développé une méthode qui consiste à déposer un polymère acide sur la totalité de la face avant. Dans un second temps, une source d'ions fluor (de type NH_4F) est imprimée sur ce polymère via jet d'encre. La réaction entre les deux va former localement l'agent de gravure (de type HF) qui va venir attaquer la couche antireflet. Il est alors possible de créer des ouvertures de 20 à 30 μm de large. Une autre option^[257,312-314] est d'imiter le procédé de photolithographie en imprimant (le plus souvent par jet d'encre) un masque qui protège les zones à ne pas métalliser. La cellule est ensuite trempée dans un bain acide qui permet la gravure, puis la résine est enlevée avant ou après les dépôts métalliques. Dans le second cas, le ratio AR est amélioré, car la croissance du contact n'est plus isotrope^[314]. De plus, la résine agit alors comme une couche de protection qui réduit les dépôts indésirables en dehors de la grille de métallisation (voir la section b. page 81). Grâce à cette méthode, des ouvertures de 20 à 30 μm peuvent également être réalisées. Néanmoins, les étapes supplémentaires associées à ce procédé limitent son industrialisation. La plus simple alternative reste donc la déposition directe d'une encre ou d'une pâte qui assure la gravure de la couche antireflet^[315] (à base de HF la plupart du temps). Dans tous les cas, les trois procédés d'impression décrits précédemment peuvent être envisagés pour les dépôts.
2. *Une gravure par laser* : la couche antireflet est localement ouverte grâce à un faisceau laser. Cette technique, qui a été introduite dès 1990^[316], a connu beaucoup de développements ces dernières années, notamment grâce aux études traitant de l'émetteur sélectif^[317]. Des travaux^[318-321] rapportent l'utilisation de ce procédé pour créer des ouvertures de seulement 10 à 20 μm . Cependant, il est encore plus avantageux de coupler la gravure laser avec la création d'un émetteur sélectif pour créer des contacts LDSE³⁵. Par exemple^[256,322,323], le procédé LCP³⁶ peut être utilisé pour coupler le faisceau laser à un jet liquide à base de phosphore. Il permet un sur-dopage de l'émetteur lors de l'ablation de la couche antireflet. Une autre solution est de déposer une couche dopante avant l'étape de structuration^[263].
3. *Une gravure mécanique* : la couche antireflet est ouverte grâce à une pointe en diamant. Des ouvertures de 10 μm peuvent être créées de cette façon. Mise à part sa simplicité de mise en œuvre et la haute cadence de cette technique, le principal avantage est la création de contacts enterrés qui réduisent considérablement le taux d'ombrage. À l'heure actuelle, peu de travaux ont concerné ce procédé.

Bien que peu rencontrés dans la littérature, il faut rajouter à cette liste le frittage^[278] et le transfert laser^[324,325] qui permettent de former le silicide de nickel et de graver la couche antireflet en même temps. Quelle que soit la solution choisie, il faut noter que la gravure doit limiter la dégradation de la surface de l'émetteur pour assurer une croissance uniforme de la couche de nickel et limiter le shunt de la jonction.

Afin de démontrer le potentiel des contacts déposés uniquement par voie chimique, plusieurs travaux se sont d'abord intéressés à l'utilisation d'argent pour épaissir la couche d'accroche en nickel^[313,318,326,327]. Certains d'entre eux ont permis d'obtenir un rendement de 16,8 % sur des cellules de type Al-BSF^[313,326] et de 20,7 % sur des structures plus avancées^[318]. Comme l'illustre la figure II.29, la majorité des recherches

35. LDSE : « Laser Doped Selective Emitter ».

36. LCP : « Laser Chemical Processing ».

II.3 Solutions alternatives au procédé standard

traitant d'une métallisation basée uniquement sur des dépôts chimiques, rapportent toutefois l'utilisation de cuivre comme couche électrode. Ce dernier est généralement déposé par LIP. À l'inverse, le nickel peut être déposé par un bain autocatalytique^[254,257,328], électrolytique ou encore par LIP^[257,313] (voir le paragraphe A page 81). Dans le premier cas, les sels métalliques (tels que NiCl_2) sont associés à des sels de phosphore (tels que NaH_2PO_2) pour faciliter la libération des cations métalliques^[329]. Nguyen et al.^[257] ont utilisé ce type de procédé pour déposer la couche d'accroche de nickel. Après optimisation, ils ont obtenu 150 nm d'un silicide NiSi qu'ils ont épaissi avec 3 μm de nickel et 6 μm de cuivre déposés par LIP. Le contact final possède une résistivité ρ_c de $6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Les expériences de Boulord et al.^[254,328] sur la croissance de nickel autocatalytique ont, quant à elles, montré une réduction de la résistivité de contact d'un ordre de grandeur ($0,3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) par rapport à celle des contacts classiques.

L'utilisation du procédé LIP pour le dépôt de la couche d'accroche permettrait toutefois d'accroître la durée de vie des bains, d'accélérer la croissance du dépôt et de mieux contrôler ses propriétés^[313,330]. Ainsi, des rendements de 19 à 19,3 % ont déjà été obtenus sur des cellules Al-BSF en utilisant ce procédé pour déposer toutes les couches de contacts de 29 μm de large par 10 μm de haut^[263,331]. Dans ce cas, la formation des ouvertures de 10 μm de la couche antireflet par laser a été couplée à celle d'un émetteur sélectif.

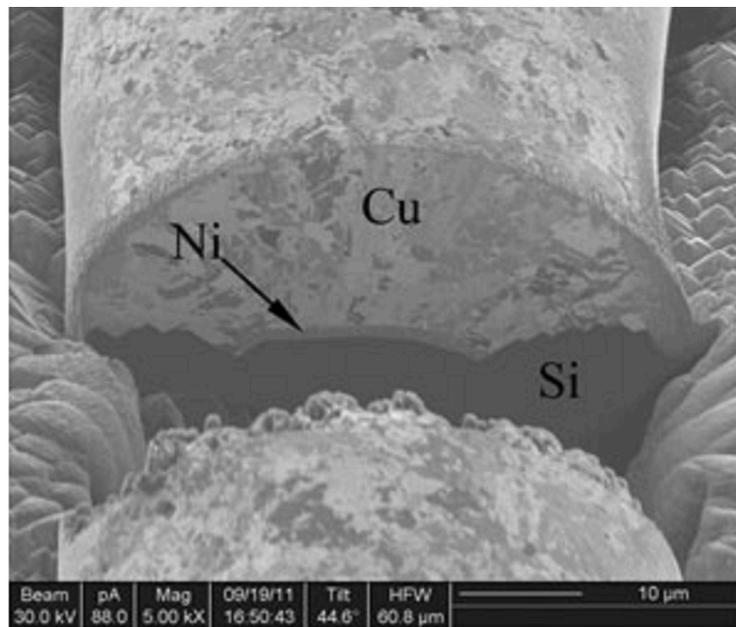


FIGURE II.29: Image MEB d'un contact en nickel/cuivre déposé grâce au concept double couche^[259].

Pour conclure, la métallisation basée sur l'épaississement d'un silicide de nickel s'est beaucoup développée ces dernières années. Elle a bénéficié des travaux réalisés dans le cadre du dépôt de la couche électrode par LIP qui est également utilisé dans les autres schémas de métallisation décrits au début de cette section. Elle est avantageuse du point de vue des performances des cellules, notamment au niveau de la résistivité de contact. Plusieurs options sont encore étudiées. D'un côté, la couche antireflet peut être ouverte par gravure chimique, mécanique ou encore par laser. D'un autre côté, le dépôt de la couche d'accroche peut être réalisé à l'aide d'un bain autocatalytique, électrolytique ou par LIP. Actuellement, la structuration par laser suivie d'un dépôt par LIP de nickel est l'une des solutions les plus étudiées. Néanmoins, de nombreux progrès restent à faire avant son industrialisation^[277,332]. En particulier, les problèmes d'adhésion, de shunt de la jonction (croissance homogène du silicide de nickel sur une surface texturée) et de stabilité à long terme des cellules doivent être résolus. De plus, des interrogations subsistent quant à la rentabilité et à la cadence de production d'une structuration par laser. Enfin, le recuit doit avoir lieu après le premier dépôt de nickel (pour former le silicide) et avant celui des autres couches, ce qui complexifie sensiblement l'étape de métallisation dans un environnement industriel^[259].

3 Statut actuel et prévisions

La section précédente a montré que de nombreuses alternatives existent pour améliorer la qualité des contacts déposés par sérigraphie et se rapprocher de ceux obtenus par photolithographie. Il est clair que les avantages procurés par celles-ci vont conduire les industriels à remplacer le schéma de métallisation actuel par l'une ou l'autre de ces solutions dans les années à venir. Comme cela est schématisé sur la figure II.30, à l'échelle industrielle, il est probable que l'implantation de ces techniques de métallisation suive approximativement la même évolution que les recherches sur le sujet.

Les procédés dérivés de la sérigraphie devraient peu à peu rentrer dans les lignes de production à court terme pour augmenter le ratio AR des contacts et réduire la consommation de pâte. Puis, c'est le concept double couche qui devrait être intégré à moyen terme pour améliorer les autres figures de mérite de la métallisation, tout en réduisant le coût de cette étape. Dans un premier temps, de l'argent devrait assurer le rôle de couche électrode avant l'intégration progressive de l'empilement nickel/cuivre/étain. Selon plusieurs travaux^[4,332], l'implantation industrielle de ce schéma de métallisation passera d'abord par l'épaississement de contacts déposés par sérigraphie ou par des procédés dérivés. Par la suite, c'est la technologie de dépôt de la couche d'accroche qui devrait être modifiée. La sérigraphie serait alors supplantée par un autre procédé d'impression pour réduire les dimensions initiales du contact. Parmi ceux-ci, le jet d'encre et l'aérosol sont déjà au stade de pilote, mais leur faible cadence de production semble limiter leur déploiement massif.

L'utilisation d'une couche d'accroche basée sur le mécanisme standard de prise de contact permettrait néanmoins d'assurer une transition entre les procédés d'impression et l'usage de bains chimiques. En outre, elle permettrait d'améliorer la qualité des contacts et de réduire les coûts en attendant le développement d'un schéma de métallisation basé sur l'épaississement d'un silicide de nickel. En effet, cette solution est considérée comme la plus prometteuse à long terme, mais de nombreux développements restent à faire avant son industrialisation. Dans ce cas, une étape supplémentaire est nécessaire pour ouvrir localement la couche antireflet grâce à une structuration laser ou mécanique. L'utilisation des procédés d'impressions précédemment cités pour réaliser une gravure chimique est également envisageable.

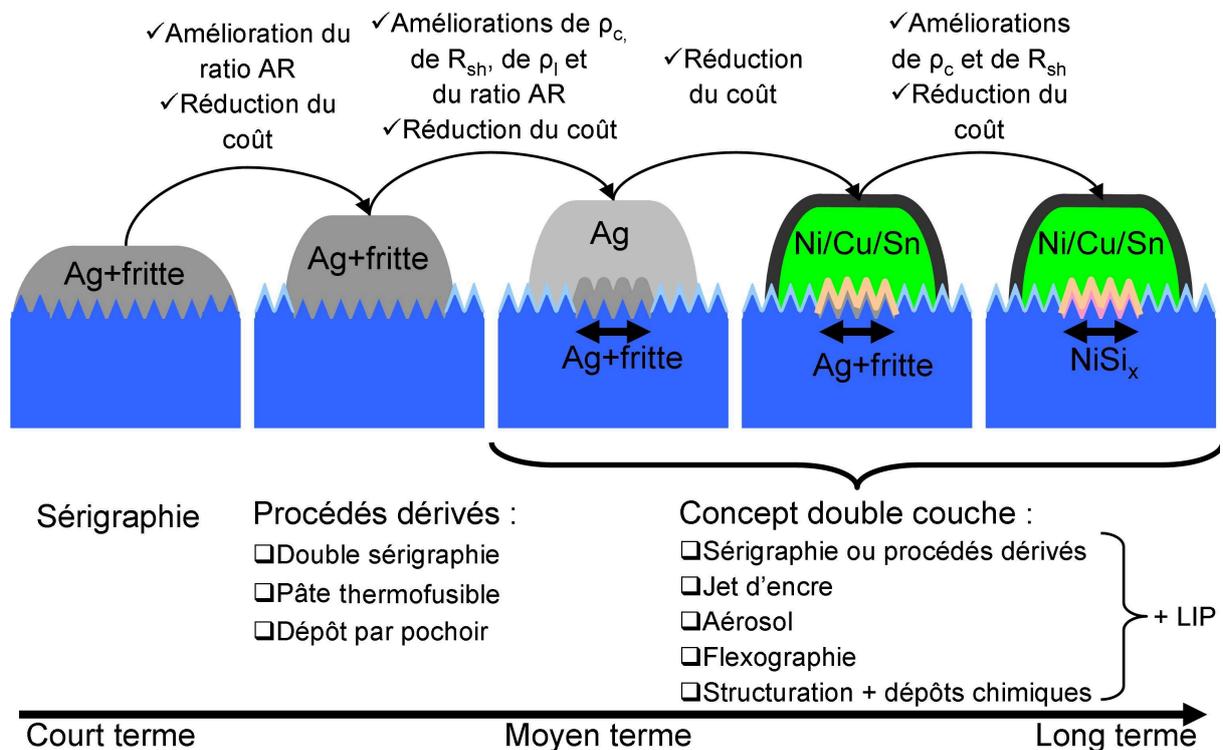


FIGURE II.30: Schéma des solutions de remplacement du procédé standard.

Il faut toutefois rappeler que la sérigraphie est utilisée depuis plus de 40 ans dans l'industrie photovoltaïque et qu'il est difficile de remplacer une solution aussi solidement implantée. Les récentes améliorations faites sur le procédé standard et le manque d'équipements industriels pour déposer une couche d'accroche adaptée ont également retardé le déploiement des autres alternatives. Ainsi, les spécialistes de la métallisation^[2,133,277,333] s'accordent pour dire que le dépôt des contacts en face avant sera toujours largement basé sur ce procédé durant 5 à 10 prochaines années. Selon la dernière feuille de route ITRPV³⁷, la part de marché des procédés basés sur des bains chimiques ne dépassera pas celle de la sérigraphie avant 2023^[2].

II.4. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de décrire la métallisation en face avant des cellules photovoltaïques industrielles. Pour résumer, un bon contact peut être défini par quatre figures de mérite qui sont les résistivités de ligne ρ_l et de contact ρ_c , la résistance shunt R_{sh} et son ratio hauteur/largeur AR . À l'échelle industrielle, l'optimisation de ces dernières est généralement réalisée grâce à un procédé standard. Une pâte composée d'argent et de fritte de verre est d'abord déposée par sérigraphie. Par la suite, la cellule est recuite à haute température pour permettre la gravure de la couche antireflet et la formation des contacts fins. De nombreux travaux ont permis de comprendre comment la microstructure résultante était créée et quelles étaient ses conséquences sur l'extraction du courant photogénéré. Bien que simple dans son principe, la métallisation des cellules industrielles se révèle être relativement complexe. Ainsi, l'optimisation de cette étape dépend de nombreux paramètres comme le résume la figure II.18 page 71. La plupart des travaux sur le sujet ont concerné l'impact de ces derniers sur les propriétés électriques des contacts car ce sont souvent celles-ci qui dictent le choix d'une pâte à l'échelle industrielle. Au contraire, peu d'études ont concerné l'obtention d'un fort ratio AR . Les principaux facteurs permettant de jouer sur celui-ci sont les propriétés rhéologiques de la pâte et le choix des paramètres d'impression. C'est également ces derniers qui apparaissent prédominants pour réduire la consommation de pâte.

La dernière section de ce chapitre a montré qu'il était nécessaire de s'affranchir de ce procédé à plus ou moins long terme. En comparaison des contacts déposés sur les cellules à haut rendement, ceux des cellules industrielles induisent de nombreuses pertes. D'un point de vue économique l'utilisation d'argent dans les pâtes a également de fortes conséquences. Plusieurs alternatives ont vu le jour ces dernières années. Trois d'entre elles commencent déjà à intégrer les usines de production. Elles sont dérivées de la sérigraphie et elles se concentrent sur l'augmentation du ratio AR des contacts. Néanmoins, il faut souligner qu'à l'heure actuelle, aucune ne s'est vraiment imposée sur le marché et que ces solutions ne permettent pas de s'affranchir des pâtes à base d'argent.

Enfin, c'est le concept double couche qui a été présenté. Grâce à ce dernier, il est possible de jouer sur les autres figures de mérite de la métallisation, mais aussi de séparer leur optimisation dans le temps. Alors que le premier dépôt est destiné à améliorer mécaniquement et électriquement la prise de contact, le second permet de réduire la résistivité de ligne et d'augmenter le ratio AR . De l'argent ou l'empilement nickel/cuivre/étain peuvent jouer le rôle de couche électrode. Celle-ci est réalisée par LIP dans la majorité des cas. À l'inverse, plusieurs solutions existent pour déposer la couche d'accroche. À l'heure actuelle, toutes sont encore en développement, mais des pilotes sont déjà commercialisés pour le procédé jet d'encre et l'aérosol. La meilleure solution pour s'affranchir des limitations technologiques et économiques des contacts actuels reste de remplacer l'argent par du cuivre et la couche d'accroche par un silicide de nickel. Néanmoins, ce procédé n'est pas encore prêt et son industrialisation devrait se faire par étapes.

37. ITRPV : « International Technology Roadmap for Photovoltaic ».

Formulation des problématiques

Suite à cette étude bibliographique, le plan de thèse suivra les deux axes de travail suivants :

❑ *Étude de la sérigraphie à l'échelle industrielle :*

Après le choix de la pâte qui est souvent régi par les propriétés électriques des contacts, il est nécessaire de maximiser leur ratio hauteur/largeur et de limiter la quantité d'argent déposée. Ces aspects n'ont été que peu étudiés. Cependant, ils apparaissent de plus en plus importants à cause de l'augmentation du prix de l'argent et de l'hégémonie du procédé standard qui devrait perdurer durant la prochaine décennie^[2]. L'objectif est d'étudier l'influence des propriétés rhéologiques des pâtes d'argent et des principaux paramètres du procédé sur les caractéristiques des impressions.

❑ *Développement de la flexographie pour le concept double couche :*

Bien que des pilotes existent pour les procédés jet d'encre et aérosol, ce schéma de métallisation a du mal à intégrer les lignes de production. Au contraire, la flexographie semble répondre aux contraintes de l'industrie photovoltaïque. Dans des secteurs tels que la production d'emballage, elle a déjà démontré sa fiabilité et sa robustesse pour imprimer de faibles volumes d'encre sur des substrats fragiles et irréguliers à une vitesse d'impression de plusieurs mètres par seconde. Lorenz et al.^[250] ont récemment montré que grâce à sa haute cadence de production, le CoO de la métallisation des cellules pouvait être considérablement réduit, jusqu'à 30 % si la flexographie est utilisée pour déposer à la fois l'aluminium sur la face arrière et la couche d'accroche sur la face avant (suivi d'un épaissement avec l'empilement nickel/cuivre/argent). Pourtant, ce procédé n'a été que peu étudié. Aucune étude ne rapportait son utilisation au début de cette thèse. L'objectif est d'étudier et d'adapter les paramètres de la flexographie pour déposer une couche d'accroche de moins de 50 μm de large qui puisse être épaissie par LIP par la suite. Pour valider la faisabilité du concept, c'est de l'argent qui a été choisi pour servir de couche électrode.

Matériel et méthodes expérimentales

III.1. Description des matériaux utilisés

III.1.1 Les cellules bleues

Les cellules utilisées dans le cadre de cette étude ont été fournies par MPO-Energy. Comme le montre la figure III.1, ces dernières ont été fabriquées selon le procédé standard (voir la section I.3 page 21) à partir de wafers bruts de silicium monocristallin (CZ-Si) de $15,6 \times 15,6 \text{ cm}^2$ de forme pseudo-carrée (surface $S_{cpv} = 239 \text{ cm}^2$) et d'une épaisseur de $190 \mu\text{m}$. Ils ont d'abord été texturés à l'aide d'un bain basique pour former des pyramides de 1 à $10 \mu\text{m}$ de hauteur. Dans un second temps, la jonction pn a été réalisée par implantation ionique (concentration en donneurs à la surface $N_D \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour une profondeur de jonction x_j de $\approx 0,4 \mu\text{m}$) avant le dépôt de la couche antireflet par PECVD (70 nm de $\text{SiN}_x : \text{H}$). Les « cellules bleues » (image encadrée sur la figure III.1) ainsi obtenues sont le point de départ des investigations menées au cours de ces travaux.

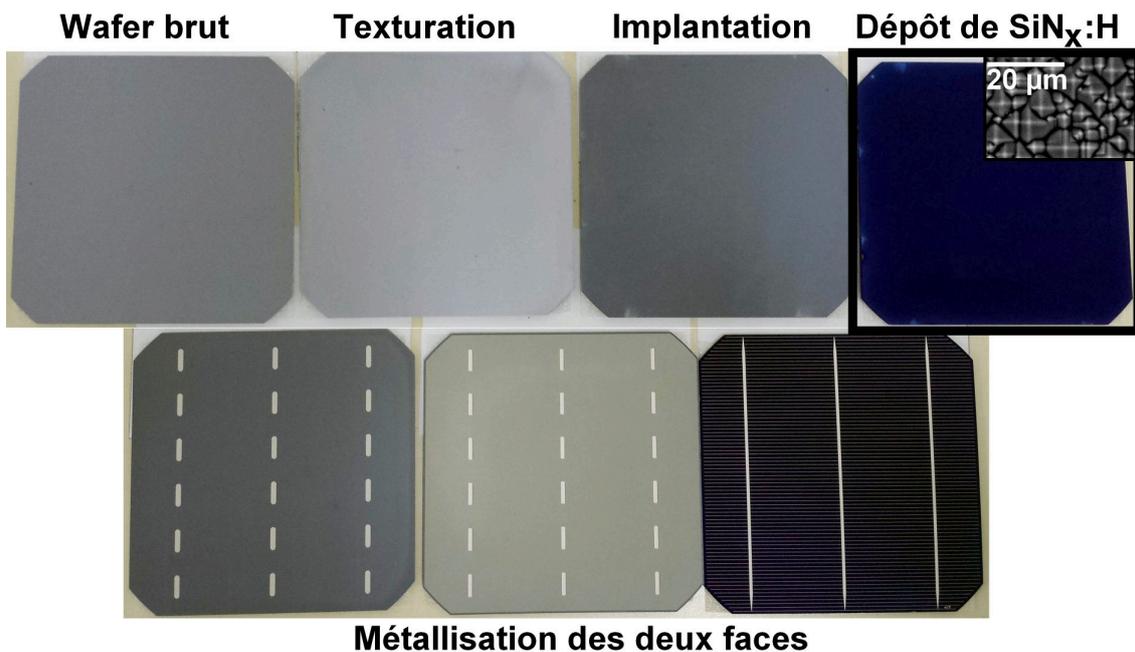


FIGURE III.1: Photographie illustrant les différentes étapes du procédé de fabrication des cellules utilisées lors de ces travaux. Voir la section I.3 page 21 pour plus de détails sur le procédé standard. L'image encadrée montre une « cellule bleue » et l'encart illustre la texturation de surface de cette dernière.

À partir des cellules bleues, des lots « mixtes » de 100 cellules bleues ont été constitués. En effet, les différentes étapes décrites précédemment sont réalisées sur des lots de 100 wafers. Cependant, des variations de leur qualité intrinsèque ou encore des modifications des conditions dans lesquelles ils ont été traités (notamment lors de la texturation de surface et du dépôt de la couche antireflet) peuvent avoir un impact sur l'étape de métallisation de la face avant (voir la figure II.18 page 71). Par conséquent, 100 lots de 100 cellules ont d'abord été sélectionnés. Dans chacun d'entre eux, une cellule a été choisie aléatoirement pour constituer les 100 nouveaux lots mixtes de 100 cellules bleues qui ont ensuite été utilisés lors des essais d'impression. Les conditions de dépôt de l'aluminium en face arrière et les paramètres du recuit des cellules ont été maintenus constants tout au long des expériences. Grâce à cette méthodologie, l'analyse des données obtenues en moyennant les propriétés mesurées sur les cellules métallisées permet d'éviter que les étapes prenant place avant celle de métallisation influencent les résultats et faussent leur interprétation. Sur la ligne de production de MPO-Energy, la largeur et la hauteur moyenne des contacts imprimés sur ces lots sont de 90 μm et 20 μm , pour des cellules caractérisées par un rendement moyen de 18,8 %.

Lors de l'étude de la sérigraphie (chapitre IV), l'utilisation de la ligne industrielle de MPO-Energy a permis d'imprimer les lots mixtes de 100 de cellules bleues (voir la section III.3.1 page 101). Au contraire, l'usage d'une presse de laboratoire lors de l'étude de la flexographie (chapitre V) a conduit à une limitation évidente du nombre d'échantillons étudiés (voir la section III.3.2 page 102). Dans ce cas, seules quelques cellules ont été sélectionnées aléatoirement dans plusieurs lots mixtes. Par ailleurs, chacune d'entre elles a été redimensionnée par laser pour former trois échantillons de 15,6×4 cm² afin d'être compatible avec le format d'impression de cette presse.

III.1.2 Les pâtes et les encres

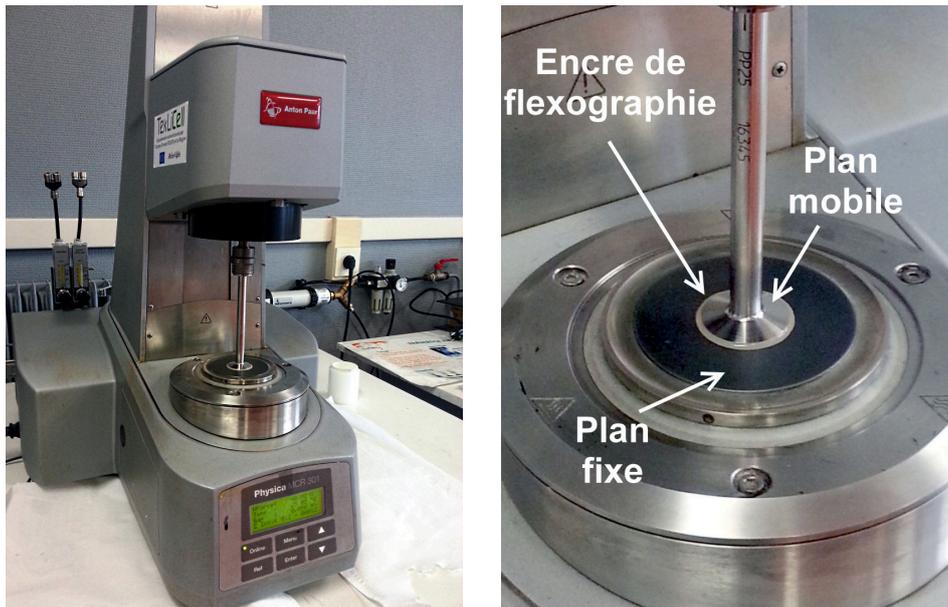
Quatre pâtes de sérigraphie commerciales ont été considérées lors de ces travaux. Ce choix a été motivé par la difficulté de formulation d'une pâte qui puisse répondre au cahier des charges de la métallisation de la face avant des cellules. Bien que leur composition exacte soit gardée secrète, le tableau III.1 donne quelques informations sur les composants des pâtes A, B, C et D sur la base des données recueillies sur leur fiche sécurité. Il faut souligner que ces quatre pâtes ont été sélectionnées auprès des trois plus importants fournisseurs du secteur (les pâtes A et B proviennent de la même société comme le souligne leur composition relativement similaire), ce qui permet l'analyse d'un échantillon représentatif des produits disponibles pour cette étape de fabrication des cellules. La pâte A a également été sélectionnée pour formuler quatre encres de flexographie grâce à plusieurs dilutions.

Pâte	Concentration massique des composants (%m)			
	Poudre d'argent	Monoxyde de plomb dans de la fritte de verre	Solvant	Liant, plastifiant
Pâte A	n.c.	2,5 à 10 %	2,5 à 10 % de 2-(2-butoxyethoxy)éthanol	0 à 2,5 % de colophane
Pâte B	n.c.	2,5 à 5 %	5 à 10 % de 2-(2-butoxyethoxy)éthanol	0 à 2,5 % de colophane
Pâte C	50 à 100 %	3 à 5 %	3 à 5 % de 2-(2-butoxyethoxy)éthanol	1 à 3 % d'oxydipropyl dibenzoate
Pâte D	85 à 90 %	1 à 5 %	5 à 10 % de triméthylpentanediol monoisobutyrate	1 à 5 % d'adipate de diméthyle

TABLE III.1: Composition des quatre pâtes à partir des informations données sur leur fiche sécurité.

III.2. Caractérisations rhéologiques

Toutes les caractérisations rhéologiques ont été menées à 25 °C sur le rhéomètre Anton Paar MCR301 présenté sur la figure III.2. Une géométrie plan-plan (25 mm) a été utilisée avec un entrefer e_f de 100 μm . Comme les matériaux analysés présentent des propriétés relativement complexes qui dépendent à la fois du temps et des contraintes qui leur sont appliquées (voir la section B page 49), le seul moyen d'obtenir des données reproductibles est de partir d'un état initial connu grâce à l'application d'un pré-traitement systématique. Il est notamment possible d'appliquer un fort taux de cisaillement, suivi d'une période de repos^[334–337]. Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus après l'application systématique d'un taux de cisaillement de 100 s^{-1} pendant 60 s suivie par une période de repos de 300 s.



a. Vue d'ensemble.

b. Zoom sur l'outil de mesure.

FIGURE III.2: Photographies du rhéomètre Anton Paar (modèle MCR301) lors de la caractérisation d'une encre de flexographie.

III.2.1 Mode rotation

Sur le rhéomètre de la figure III.2, le rapport entre le couple et la vitesse de rotation (proportionnel à la contrainte τ et au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) du plateau supérieur permet de remonter à la viscosité μ d'un fluide. Le couple de rotation peut être imposé pour mesurer la vitesse de rotation et inversement. Grâce à la connaissance des coefficients de proportionnalité (qui dépendent de la géométrie utilisée) le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte de cisaillement τ peuvent être calculés. Les mesures sont donc réalisées à taux de cisaillement imposé ou à contrainte imposée. Il faut toutefois noter que sur ce rhéomètre, elles sont en réalité toujours effectuées à contrainte imposée (contrôle du couple de rotation). C'est une boucle de rétroaction qui permet d'imposer un taux de cisaillement constant.

Pour définir les grandeurs précédemment évoquées, il est utile d'avoir recours au schéma simplifié d'un écoulement laminaire d'un fluide incompressible entre deux plaques parallèles représenté sur la figure III.3. Lorsqu'une force F_p est imposée à la plaque supérieure, une contrainte de cisaillement¹ tangentielle τ

1. Connue sous le terme anglais « shear stress ».

s'exerce à la surface du fluide :

$$\tau = \frac{F_p}{S_p} \quad [\text{III.1}]$$

où τ (en Pa), F_p (en N) et S_p (en m^2) sont la contrainte de cisaillement, la force appliquée et la surface de la plaque. Selon le principe des actions réciproques (troisième loi de Newton), cette contrainte est opposée à celle qu'exerce le fluide sur la plaque. Au niveau de la plaque supérieure, le fluide acquiert une vitesse v_{max} égale à celle de la plaque mobile. Au contraire, ce dernier reste immobile au niveau de la plaque inférieure. Si cette force est appliquée pendant un temps t , les particules du fluide vont se déplacer de $\Delta l(t)$. Il est alors possible de définir la déformation² γ :

$$\gamma = \frac{l(t) - l_0}{e_f} = \frac{\Delta l(t)}{e_f} \quad [\text{III.2}]$$

où γ , l_0 (en m), $l(t)$ (en m), $\Delta l(t)$ (en m) et e_f (en m) sont respectivement la déformation, la longueur initiale et au temps t d'un élément du fluide, le déplacement d'un élément du fluide au temps t et l'entrefer.

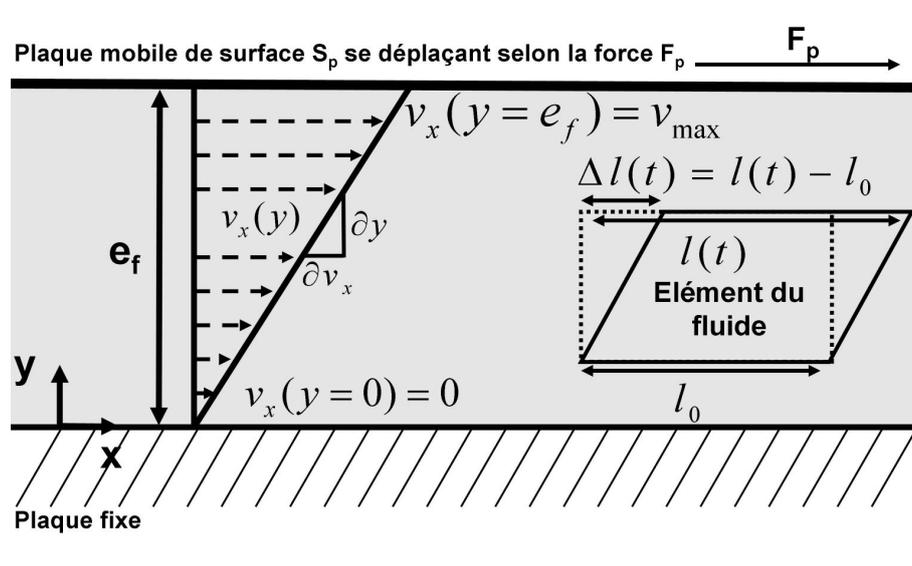


FIGURE III.3: Schéma du profil de vitesse d'un écoulement en régime laminaire entre deux plans parallèles. Une force F_p est appliquée à la plaque supérieure (contrainte $\tau = F_p/S_p$) pour mettre le fluide en mouvement à une vitesse v_{max} à son niveau. Sous l'effet de cette force les particules du fluide se seront déplacées de $\Delta l(t)$ au bout d'un temps t .

Comme la déformation ne cesse d'évoluer au cours du temps, il est plus pertinent de considérer le taux de cisaillement³ $\dot{\gamma}$ qui est sa dérivée par rapport au temps :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\Delta l}{e_f} = \frac{1}{e_f} \frac{\partial \Delta l}{\partial t} = \frac{v_{max}}{e_f} \quad [\text{III.3}]$$

où $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}) et v_{max} (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) sont le taux de cisaillement (ou gradient de vitesse) et la vitesse de la plaque mobile.

Le fluide peut être modélisé par un empilement de couches infinitésimales (d'une épaisseur dy) parallèles aux deux plaques. Son déplacement est alors dû au glissement des couches les unes par rapport aux

2. Connue sous le terme anglais « strain ».

3. Connue sous le terme anglais « shear rate ».

III.2 Caractérisations rhéologiques

autres (sans transport de matière). Dans le cas d'un régime laminaire, la différence entre la vitesse de chacune des couches est constante et égale à ∂v_x . Par conséquent, le taux de cisaillement est constant dans l'entrefer :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{v_{max}}{e_f} \quad [\text{III.4}]$$

Selon la nature du fluide, il va être plus ou moins difficile de mettre les couches en mouvement les unes par rapport aux autres. En particulier, il y a une relation de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement. Le coefficient de proportionnalité entre ces deux grandeurs est la viscosité μ qui est définie par la relation de Newton :

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [\text{III.5}]$$

où μ est la viscosité (en Pa · s) du fluide considéré. Elle traduit donc les forces de friction (dues aux interactions entre les particules) entre les différentes couches du fluide. Dans les expériences à taux de cisaillement imposé, plus la viscosité est élevée, plus la contrainte à appliquer pour maintenir un taux de cisaillement constant est importante. Dans les expériences à contrainte imposée, plus la viscosité est élevée, moins le taux de cisaillement à appliquer pour maintenir une contrainte constante est important. Enfin, d'un point de vue énergétique, l'énergie fournie au système est dissipée par le mouvement du fluide dans tous les cas (rupture des liaisons au sein du matériau) comme dans un amortisseur.

Pour un liquide newtonien, la viscosité μ ne dépend pas du taux de cisaillement contrairement au cas de matériaux plus complexes tels que les pâtes de sérigraphie ou les encres de flexographie. Il est alors nécessaire de mesurer cette dernière pour différents taux (ou contrainte) de cisaillement pour construire les courbes correspondantes.

III.2.2 Mode oscillatoire

Les tests en mode oscillatoire sont adaptés à l'étude de la dualité comportementale des matériaux. En effet, sur des échelles de temps suffisamment larges⁴, la plupart des matériaux présentent à la fois un comportement liquide (visqueux) et un comportement solide (élastique).

Contrairement à un liquide newtonien (modèle de l'amortisseur), un solide hookéen (modèle du ressort) ne présente pas de relation de proportionnalité entre la vitesse de déformation (taux de cisaillement) et la contrainte de cisaillement, mais entre la déformation et la contrainte de cisaillement. Le coefficient de proportionnalité entre ces deux grandeurs est le module élastique G . Il est donné par la relation de Hooke :

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad [\text{III.6}]$$

où G (en Pa) est le module élastique. D'un point de vue énergétique, l'énergie fournie au système est ici emmagasinée puis restaurée par le matériau (élongation des liaisons entre les particules) comme dans un ressort.

Grâce au rhéomètre, il est possible d'appliquer une déformation oscillatoire au matériau étudié. Dans ce cas, le plateau supérieur n'impose plus un mouvement de rotation continu à l'échantillon. À la place, il oscille sinusoidalement à une fréquence angulaire ω . La déformation appliquée γ est donc de la forme :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad [\text{III.7}]$$

où γ_0 , ω (en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$, équivalent à une fréquence de $2\pi\omega$ Hz), et t (en s) sont l'amplitude de la contrainte appliquée, la fréquence angulaire et le temps.

4. Par exemple, l'eau présente un comportement élastique pour des temps d'observation extrêmement courts et le verre présente un comportement visqueux pour des temps d'observation extrêmement longs.

Pour un solide élastique idéal (modèle du ressort hookéen), la contrainte résultante τ sera en phase avec la sollicitation appliquée :

$$\tau = G\gamma \quad \Rightarrow \quad \tau = G\gamma_0 \sin(\omega t) \quad [\text{III.8}]$$

où τ_0 (en Pa) est l'amplitude de la contrainte sinusoïdale.

Pour un liquide visqueux idéal (modèle de l'amortisseur newtonien), la contrainte résultante τ sera déphasée de 90° par rapport à la sollicitation appliquée à cause de la dissipation d'énergie :

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \quad \Rightarrow \quad \tau = \mu\omega\gamma_0 \cos(\omega t) = \mu\omega\gamma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad [\text{III.9}]$$

Pour un matériau viscoélastique (modèle décrit par une combinaison de ressorts et d'amortisseurs en série et en parallèle) qui se situe entre les deux cas précédents, la contrainte résultante τ sera déphasée de δ par rapport à la sollicitation appliquée :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad [\text{III.10}]$$

où δ ($0^\circ < \delta < 90^\circ$) est l'angle de phase.

Pour un échantillon quelconque, la contrainte τ mesurée par le rhéomètre est donc séparée en deux fonctions de même fréquence angulaire ω (décomposition de la somme d'un sinus dans l'équation [III.10]) qui traduisent les comportements visqueux et élastique :

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \cos(\delta) \sin(\omega t) + \tau_0 \sin(\delta) \cos(\omega t) \\ &= \gamma_0 \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \right] \sin(\omega t) + \gamma_0 \left[\frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \right] \cos(\omega t) \end{aligned} \quad [\text{III.11}]$$

où le terme de gauche est en phase avec la déformation appliquée et celui de droite est déphasé de 90° . En définissant le module élastique G' (en Pa) :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad [\text{III.12}]$$

et le module visqueux G'' (en Pa) :

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad [\text{III.13}]$$

l'expression de la contrainte de cisaillement mesurée est réduite à :

$$\tau = \gamma_0 G' \sin(\omega t) + \gamma_0 G'' \cos(\omega t) \quad [\text{III.14}]$$

où G' et G'' sont les modules élastique et visqueux du matériau. Ils traduisent l'énergie qui est emmagasinée et restituée et celle qui est perdue par le système. En outre, il est alors possible de calculer l'angle de phase δ à partir de ces deux grandeurs grâce à la relation suivante :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad [\text{III.15}]$$

Cette équation montre que l'angle de phase δ permet d'estimer la prédominance du caractère élastique ou visqueux dans le matériau étudié. δ tend vers 90° lorsque le matériau est liquide, alors qu'il tend vers 0° lorsqu'il est solide.

Le module complexe $|G^*|$ (en Pa) peut également être calculé grâce à ses deux composantes :

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad [\text{III.16}]$$

III.3 Description des procédés utilisés

Cette équation montre que le module complexe $|G^*|$ renseigne quant à la résistance globale (due à la fois aux composantes élastique et visqueuse) du matériau à la déformation. Plus il est élevé, plus le matériau est résistant.

Comme schématisé sur la figure III.4, grâce au rhéomètre, il est également possible d'appliquer une contrainte sinusoïdale τ :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t) \quad \text{[III.17]}$$

et de mesurer la déformation résultante γ :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{[III.18]}$$

pour extraire les grandeurs définies précédemment. C'est cette méthodologie qui a été utilisée dans ces travaux, notamment étudier le comportement des pâtes et des encres lors d'une simulation de leur impression.

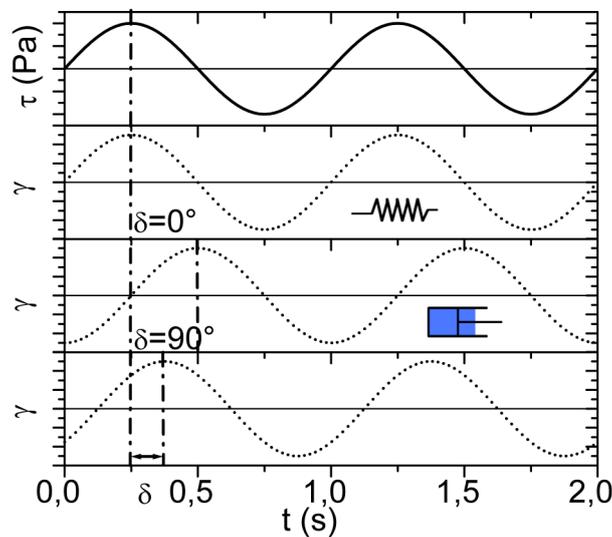


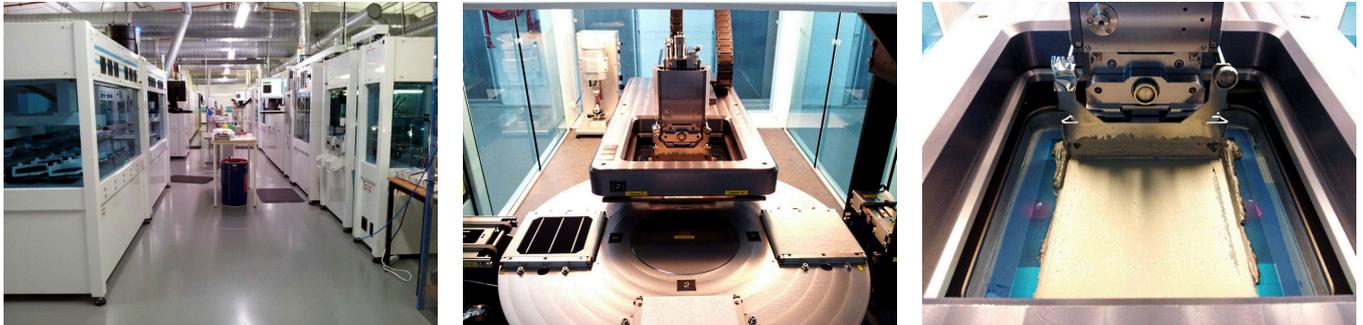
FIGURE III.4: Schéma représentant l'application d'une contrainte sinusoïdale τ (voir l'équation [III.17]) à une fréquence de 1 Hz et la déformation γ résultante (voir l'équation [III.18]) pour un solide élastique (modèle du ressort hookéen), un liquide visqueux (modèle de l'amortisseur newtonien) et un matériau viscoélastique (modèle décrit par une combinaison de ressorts et d'amortisseurs en série et en parallèle).

III.3. Description des procédés utilisés

III.3.1 La ligne de sérigraphie de MPO-Energy

Les essais d'impression portant sur l'étude de la sérigraphie ont été conduits sur la ligne de production de MPO-Energy qui est exposée sur la figure III.5. Sur cette dernière, les deux faces des 100 cellules bleues de chaque lot mixte ont pu être métallisées à une cadence de 1200 cellules par heure. Une pâte à base d'argent est d'abord déposée en face arrière pour permettre l'interconnexion des cellules, puis toute cette face est recouverte d'aluminium (voir la figure III.1 page 95) avant l'impression de la grille de métallisation en face avant. Chaque impression est séparée de la suivante par une étape de séchage (à environ 200 °C, 20 s après dépôt) pour éviter une contamination des zones non métallisées et limiter l'affaissement des contacts en face avant. Une fois ces étapes réalisées, les cellules passent dans un four de recuit à palier, dont la consigne du pic de température est d'environ 850 °C (voir la figure II.5b page 51), pour que les mécanismes décrits dans les sections g. page 28, 2 page 51 et 1 page 52 puissent avoir lieu. Les principales propriétés

électriques des cellules (voir la section I.2.3 page 16) sont ensuite extraites systématiquement grâce à un testeur industriel présent en fin de ligne. Les cellules sont finalement triées en fonction de leur performance (rendement), mais aussi de leur esthétique afin que la couleur des panneaux solaires soit homogène. Lors de ces travaux, plusieurs écrans (caractérisés par différentes épaisseurs de la couche d'émulsion *EOM* et fraction ouverte *OA*, voir la section A page 48) tissés avec des fils en acier inoxydable ont été testés pour imprimer la face avant. Les autres paramètres de la ligne ont été maintenus constants tout au long des essais.



a. Vue d'ensemble de la ligne en U (longueur d'environ 50 mètres). b. Tête de sérigraphie pour la métallisation de la face avant. c. Zoom sur la tête de sérigraphie lors d'une impression.

FIGURE III.5: Photographies de la ligne de production de MPO-Energy. Sur l'image a, il faut remarquer la présence des modules de métallisation (têtes d'impression et fours de séchage) des deux faces des cellules (à droite), du four de recuit (au fond à gauche) et du testeur de cellules (au premier plan à gauche).

III.3.2 La presse de flexographie IGT-F1

Lors du développement d'un procédé de métallisation basé sur le concept double couche, les cellules ont d'abord été imprimées par flexographie. La presse de laboratoire IGT-F1 située dans les locaux du LGP2 a été utilisée à cet effet. Il faut souligner que cette dernière n'est pas conçue pour le secteur photovoltaïque. Elle est dépourvue de systèmes d'alignement et la largeur d'impression est limitée à 4 cm.



a. Vue globale de la presse IGT-F1. b. Anilox. c. Détail du montage d'un cliché.

FIGURE III.6: Photographies de la presse de flexographie de laboratoire (IGT-F1) qui a été utilisée dans les locaux du LGP2.

Comme le montre la figure III.6, la presse IGT-F1 est constituée d'une racle qui va permettre l'homogénéisation de l'encre à la surface de l'anilox. Celui-ci va ensuite fournir l'encre aux motifs gravés (en relief) sur le cliché lors de la phase d'encre. Par la suite, les motifs sont reproduits grâce au transfert d'encre entre le cliché et la cellule. Comme cela est discuté dans le chapitre V page 159, plusieurs anilox ont été testés lors de ces travaux. Sur cette presse, il est également possible de faire varier indépendamment les forces d'encre F_e (entre l'anilox et le cliché) et d'impression F_i (entre le cliché et le substrat) entre 10 et 500 N.

III.3 Description des procédés utilisés

La vitesse d'impression v_i peut, quant à elle, être ajustée entre $0,2$ et $1,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Les clichés (d'une épaisseur de $1,14 \text{ mm}$) utilisés durant cette thèse ont été gravés par laser à cause de la haute résolution ($10 \mu\text{m}$) nécessaire pour l'application du procédé de flexographie à la métallisation des cellules⁵. Ils ont ensuite été montés sur le cylindre porte-cliché grâce à une mousse adhésive (d'une épaisseur de $0,5 \text{ mm}$).

III.3.3 Le procédé LIP

Après l'étude du procédé de flexographie et l'optimisation des paramètres permettant de déposer une couche d'accroche répondant aux contraintes d'une métallisation double couche, les lignes imprimées dans les locaux du LGP2 et recuites à l'INES⁶ ont été épaissies par LIP dans les locaux de l'INL⁷ de Lyon. La figure III.7 schématise le montage expérimental utilisé. La cellule est placée dans un bain électrolytique fourni par la société Technic. Sous l'effet de l'irradiation lumineuse d'une lampe halogène, des paires de porteurs de charge sont générées. Les électrons rejoignent l'émetteur dopé n, puis les zones de contacts entre les lignes imprimées et ce dernier. Les zones de la couche antireflet qui n'ont pas été gravées lors du recuit jouent donc le rôle de masque lors du dépôt.

Pour fermer le circuit électrique et contrôler les phénomènes de dissolution (voir la section b. page 81), la face arrière de la cellule est reliée à un générateur de courant et à une anode en argent. Cette dernière se dissout pour fournir des ions Ag^+ qui sont ensuite attirés puis réduits par les électrons photogénérés au niveau des contacts de la cellule (qui jouent alors le rôle de cathode). Grâce à la distribution homogène du potentiel due à l'illumination de la cellule, le dépôt ne dépend pas de la distance des contacts par rapport à l'anode, mais la croissance de l'argent sur la couche d'accroche est isotrope. Pour un bain donné, le contrôle du dépôt se fait essentiellement par le choix du courant I_{LIP} et de la tension V_3 appliquée en face arrière.

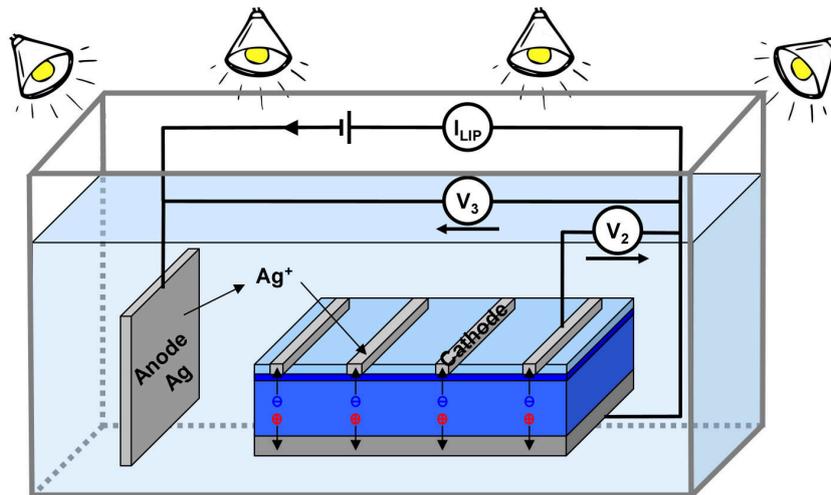


FIGURE III.7: Schéma représentant l'épaissement d'une couche d'accroche déposée par flexographie grâce au montage expérimental du procédé LIP utilisé dans les locaux de l'INL.

D'un côté, il faut que les potentiels de l'anode, de la face avant et de la face arrière de la cellule soient contrôlés pour éviter les phénomènes de dissolution^[73,254,338]. En fonction de ces derniers, plusieurs cas peuvent se produire. En particulier, il faudrait que $V_3 = V_2 > 0$ pour que le dépôt ait lieu en face avant et que l'oxydation des ions Ag^+ en face arrière (au niveau des bandes d'argent déposées pour l'interconnexion des cellules, voir la figure III.1 page 95) soit exactement compensée par leur réduction. Comme il est difficile de remplir cette condition d'un point de vue expérimental, il est conseillé d'appliquer une tension

5. Dans un cadre plus conventionnel, les clichés sont généralement réalisés par insolation d'une plaque photosensible protégée par un film négatif de protection qui permet la réticulation des motifs. Les clichés réalisés de cette façon n'ont pas permis d'atteindre une largeur de motif inférieure à $50 \mu\text{m}$ au cours de ces travaux.
6. INES : Institut National de l'Énergie Solaire.
7. INL : Institut des Nanotechnologies de Lyon.

V_3 légèrement supérieure à V_2 pour que le dépôt sur la face arrière soit supérieur à sa dissolution sans que le dépôt en face avant soit affecté^[73,254,338]. D'un autre côté, le choix du courant I_{LIP} à appliquer dépend essentiellement des spécifications du bain utilisé, notamment de sa résistance en fonction du courant. En effet, la densité de courant j_{LIP} (équivalente au nombre d'ions Ag^+ qui sont réduits) détermine la vitesse et qualité des dépôts. Si cette dernière est trop élevée, la vitesse des dépôts est trop rapide, ce qui conduit à des contacts poreux et de mauvaise qualité (et même à une électrolyse de l'eau si j_{LIP} est très importante). Si elle est trop faible, la vitesse des dépôts est limitée par la résistance du bain, ce qui augmente considérablement le temps nécessaire pour métalliser les cellules (il n'y aura aucun dépôt si j_{LIP} est trop faible).

Les travaux de Mette^[73] et de Boulord^[254] présentent une méthodologie qui permet une optimisation des paramètres du procédé LIP basée sur les contraintes discutées précédemment. Elle est résumée par les 6 étapes suivantes :

1. Détermination de la surface $S_{m\acute{e}tal}$ de la couche d'accroche imprimée et recuite.
2. Calcul du courant I_{LIP} à appliquer.
3. Choix de l'épaisseur h_{LIP} de la grille de métallisation désirée et calcul de la masse m_{Ag} correspondante.
4. Calcul du temps t_{LIP} nécessaire pour atteindre h_{LIP} .
5. Ajustement de l'éclairement et de la tension pour que $V_3 > V_2 > 0$ et $I = I_{LIP}$.
6. Vérification de l'épaisseur et de la masse des dépôts.

Pour réaliser ces étapes, le courant I_{LIP} (en A) peut d'abord être calculé grâce à l'équation suivante :

$$I_{LIP} = j_{LIP} S_{m\acute{e}tal} \quad [III.19]$$

où j_{LIP} (en $A \cdot m^{-2}$) et $S_{m\acute{e}tal}$ (en m^2) sont la densité de courant à appliquer selon les spécifications du bain choisi et la surface métallisée avant dépôt, c'est-à-dire après impression et recuit de la couche d'accroche.

Une fois que l'épaisseur h_{LIP} (en m) de la grille de métallisation désirée a été choisie ou optimisée (voir la section III.6 page 112), il est possible de calculer la masse d'argent m_{Ag} (en g) à déposer :

$$m_{Ag} = \rho_{Ag}^o S_{m\acute{e}tal} h_{LIP} \quad [III.20]$$

où $\rho_{Ag}^o = 1,05 \cdot 10^7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ est la masse volumique de l'argent.

Finalement, le temps de dépôt t_{LIP} (en s) est donné grâce aux lois de Faraday par l'équation suivante^[73,254] :

$$t_{LIP} = m_{Ag} \frac{z_{Ag} F}{\eta_{bain} M_{Ag} I_{LIP}} \quad [III.21]$$

où $\eta_{bain} \approx 100\%$, $z_{Ag} = 1$, $M_{Ag} = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ sont le rendement du bain (rapport de la masse déposée théoriquement sur celle mesurée expérimentalement), le degré d'oxydation de l'ion Ag^+ , la masse molaire de l'argent et la constante de Faraday. Il faut remarquer qu'en intégrant les équations [III.19] et [III.20] dans cette dernière relation, il est également possible d'exprimer t_{LIP} en fonction de h_{LIP} indépendamment des propriétés de la couche d'accroche :

$$t_{LIP} = \frac{\rho_{Ag}^o z_{Ag} F}{\eta_{bain} M_{Ag} j_{LIP}} h_{LIP} \quad [III.22]$$

En fixant la densité de courant j_{LIP} entre 1 et 3 $A \cdot dm^{-2}$ (valeurs typiques pour les bains électrolytiques^[254]), il faut approximativement 30 à 90 secondes pour déposer 1 μm d'argent et il est possible de déposer entre 0,66 et 2 μm par minute.

Une fois ces calculs effectués, il faut protéger les bords de la cellule avec une résine pour éviter les courts-circuits, puis plonger cette dernière dans le bain et réaliser l'étape n° 5. Après dépôt, les contacts et les cellules peuvent être caractérisés (étape n° 6).

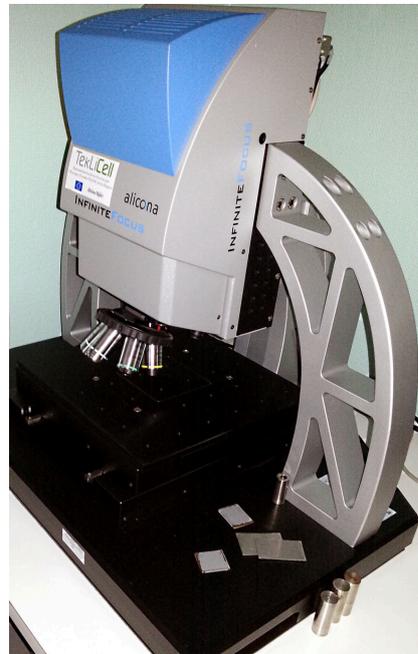
III.4. Caractérisation des dépôts et des cellules

III.4.1 Caractérisation des dépôts

Le microscope Nikon VMR3020 exposé sur la figure III.8a a été utilisé dans les locaux de MPO-Energy pour mesurer la hauteur et la largeur des contacts imprimés par sérigraphie et recuits. Sa platine mobile permet d'automatiser les mesures et de caractériser tous les contacts imprimés en relativement peu de temps (environ une heure par cellule). Après avoir paramétré les dimensions de la grille de métallisation et les coordonnées des points de mesure dans le logiciel, la platine mobile se déplace pour qu'un laser auto-focus (fonctionnant à une longueur d'onde de 685 nm) puisse détecter les contacts (fonction de recherche automatique de position) sur la cellule et extraire leurs dimensions (hauteur et largeur) avec une résolution de $0,1\ \mu\text{m}$. Lors de ces travaux, 10 points de mesure ont été répartis le long de chaque ligne caractérisée. Pour prendre en compte la surface texturée des cellules, des points supplémentaires ont été ajoutés (en dehors des zones métallisées) afin de s'affranchir des variations de hauteur des pyramides.



a. Nikon VMR3020.



b. Alicona InfiniteFocus.

FIGURE III.8: Photographies des deux microscopes utilisés pour caractériser les contacts imprimés par sérigraphie dans les locaux de MPO-Energy (a) et les lignes déposées par flexographie dans les locaux du LGP2 (b).

Le profilomètre Alicona InfiniteFocus exposé sur la figure III.8b a été utilisé en mode microscope avec une résolution de $0,1\ \mu\text{m}$ dans les locaux du LGP2 pour acquérir des images brutes des impressions réalisées par flexographie. Ces dernières ont ensuite été analysées avec le logiciel ImageJ pour extraire la largeur et la fraction métallisée des lignes imprimées. En effet, l'absence d'un système d'alignement sur la presse de laboratoire IGT-F1 ne permet pas d'imprimer exactement les mêmes motifs sur les différentes cellules, ce qui empêche l'automatisation des caractérisations. La hauteur des dépôts n'a pas été mesurée à cause de leur épaisseur limitée par rapport à celle des pyramides de la surface des cellules.

Ces deux appareils ont également été utilisés pour réaliser des profils 3D (des contacts et des clichés). Leur fonctionnement dans ce mode est basé sur l'auto-focus des systèmes optiques.

III.4.2 Caractérisations électriques

Les propriétés électriques des cellules métallisées par sérigraphie ont été directement mesurées sur un testeur industriel à la fin de la ligne de production de MPO-Energy. La résistance carrée de l'émetteur a été mesurée par une méthode quatre pointes. Les cellules métallisées par flexographie et LIP ont été caractérisées dans les locaux de l'INES. Dans les deux cas, la cellule est placée dans un simulateur solaire. Le courant est mesuré en fonction de la tension (voir la section I.2.3 page 16). La caractéristique $I = f(V)$ mesurée permet d'obtenir ses principales propriétés électriques (η , V_{oc} , j_{sc} , etc.). Par ailleurs, la courbe obtenue est ajustée grâce au modèle à deux diodes, ce qui permet l'extraction des résistances série R_S et shunt R_{Sh} .

La résistivité de ligne ρ_l des contacts a été mesurée grâce à un appareil dédié (GP-solar) dans les locaux de MPO-Energy. Il est basé sur une mesure quatre pointes qui permet de calculer ρ_l grâce à la relation [II.1] page 45 dès que les dimensions du contact sont connues. Pour les contacts imprimés par flexographie et épaissis par LIP, la section A_f donnée dans l'expression [II.1] a été remplacée pour prendre en compte la forme semi-circulaire des dépôts (voir la section III.6.5). Dans les deux cas, 10 mesures ont été réalisées par échantillon.

La résistivité de contact ρ_c a été extraite grâce à l'usage d'un banc de mesure TLM situé à l'INES. Cette méthode prend en compte la longueur de transfert L_t (en m) sur laquelle la plupart du courant ($100 - 100/e \approx 63\%$ de sa valeur initiale) est extrait par le contact sur ces bords ($L_t = \sqrt{\rho_c/R_{\square,c}}$). Normalement, elle nécessite le dépôt d'un motif test avec différents espacements entre les contacts^[62,66,73,339-341]. Meier et Schroder^[62] ont toutefois proposé une solution alternative qui peut être appliquée directement à des cellules standard (espacement constant entre les contacts ou structure « en échelle »). Une bande de 1 cm est découpée sur la cellule métallisée (perpendiculairement aux contacts). Un courant est injecté entre deux contacts adjacents et la tension résultante est mesurée. La résistance du circuit équivalent $R_{TLM,1}$ (en Ω) est alors donnée par la somme de la résistance de l'émetteur R_e (en Ω) entre les deux contacts espacés d'une distance s (en m) et de la résistance entre l'émetteur et les contact $2R_c$ (en Ω)^[62,341] :

$$R_{TLM,1} = R_e + 2R_c = \frac{R_{\square,e}}{l_f} s + 2 \frac{\sqrt{\rho_c R_{\square,c}}}{l_f} \tanh\left(\frac{w_f}{2} \sqrt{\frac{R_{\square,c}}{\rho_c}}\right) \quad \text{[III.23]}$$

où $R_{\square,e}$ (en Ω/\square), s (en m), l_f (en m), ρ_c (en $\Omega \cdot m^2$), w_f (en m), $R_{\square,c}$ (en Ω/\square) sont respectivement la résistance carrée de l'émetteur sous la couche antireflet, la distance entre les contacts, la longueur des contacts, la résistivité de contact, la largeur des contacts et la résistance carrée sous les contacts (voir la section III.6.1 page 112). Par ailleurs, la résistance carrée de l'émetteur est trouvée en mesurant la chute de tension entre deux autres contacts grâce à la relation suivante^[62,341] :

$$R_{TLM,2} = \frac{R_{\square,e}}{l_f} s \quad \text{[III.24]}$$

En supposant que $R_{\square,e} = R_{\square,c}$ et en utilisant les dimensions des contacts, il est possible de calculer ρ_c grâce à ces deux expressions. Dans le cas contraire, des mesures complémentaires avec différents espacements entre les contacts sont nécessaires.

Pour les contacts déposés par flexographie et LIP, w_f est remplacé par la largeur de la couche d'accroche w_c (en m) pour prendre en compte la non métallisation de toute la surface du contact (voir la section III.6.5 page 121). Il faut aussi noter que l'expression de R_c diffère de celle donnée par la relation [II.2] page 45 (résistance de contact pour une cellule) à cause des conditions limites différentes qui sont dues à la structure test utilisée^[341] (points d'injection du courant différents).

III.5. Méthodologie des plans d'expériences

Les différents essais d'impression conduits au cours de ces travaux sont basés sur la méthodologie des plans d'expériences^[342-345] (DOE)⁸. Contrairement à la méthode classique qui consiste à faire varier un seul paramètre en essayant de ne pas modifier les autres, ici tous varient en même temps d'une manière contrôlée. Les avantages de cette méthodologie sont multiples. En particulier, les plans d'expériences permettent d'accroître la fiabilité et la précision des résultats et de leur interprétation, de détecter et d'analyser les interactions entre les paramètres ou encore de modéliser les résultats. En d'autres termes, ils génèrent un maximum d'informations pour étudier un problème particulier. Généralement, la mise en place d'un plan d'expériences est décomposée en plusieurs étapes :

1. Détermination des objectifs et des moyens.
2. Conception du plan d'expériences.
3. Conduite des essais.
4. Analyse et interprétation des données recueillies.

Pour décrire ces étapes et la dernière en particulier, la section suivante présente le cas simple d'un plan factoriel⁹ complet 2^2 (non répété) illustré sur la figure III.9 qui peut être généralisé aux plans d'expériences plus complexes mis en œuvre dans les chapitres IV et V.

III.5.1 Effets et interactions

Lors d'une étude multifactorielle quelconque, plusieurs grandeurs, *les réponses* R_i , qui dépendent de différentes variables, *les facteurs* F_i , sont mesurée. Comme il faut faire varier les facteurs de manière contrôlée, plusieurs valeurs discrètes leur sont attribuées. Chacune d'entre elles est associée à un *niveau* x_i (ou *modalité*) lors du *codage* du plan d'expériences. Ainsi, un plan d'expériences factoriel complet 2^2 est défini par les facteurs F_1 et F_2 qui ont chacun deux niveaux (-1 et $+1$ par exemple). Comme schématisé sur la figure III.9, il est possible d'utiliser un repère cartésien à deux dimensions pour visualiser *l'espace expérimental* (ou *domaine expérimental*) de l'étude considérée. Chaque paire de coordonnées (x_i, x_j) va donner lieu à un essai (aux extrémités du domaine dans ce cas). Par ailleurs, un axe orthogonal est attribué à la réponse R . La représentation de ce plan d'expériences 2^2 et de la réponse nécessite donc un espace à 3 dimensions. Dans un cadre plus général, le domaine expérimental étudié possédera autant de dimensions que de facteurs. Par conséquent, la représentation d'un plan d'expériences à N facteurs et n réponses nécessite n espaces à $N + 1$ dimensions.

Une fois, les mesures effectuées, la réponse R est exprimée en fonction des facteurs grâce à un modèle polynomial qui permet d'interpoler cette dernière entre les différents points de mesure^[342,343] :

$$R = \bar{R} + \sum E(i)x_i + \sum I(ij)x_ix_j + \sum I(ijk)x_ix_jx_k + \epsilon + \dots \quad \text{[III.25]}$$

où \bar{R} , $E(i)$, $I(ij)$, $I(ijk)$, ϵ sont les coefficients du modèle et x_i, x_j, x_k sont les différents niveaux des facteurs considérés. Plus précisément, le terme \bar{R} représente la moyenne de la réponse pour tous les essais réalisés (valeur de la réponse au centre du domaine expérimental pour $x_i, x_j, x_k = 0$). Le terme $E(i)$ représente *l'effet* du facteur F_i et les termes $I(ij)$ et $I(ijk)$ correspondent aux *interactions* entre les facteurs F_i, F_j et F_k . Le coefficient ϵ représente un écart de modélisation qui est appelé *résidu*.

8. DOE : « Design Of Experiments ».

9. Plan factoriel complet 2^2 : 2 facteurs à 2 niveaux, 4 essais à réaliser.

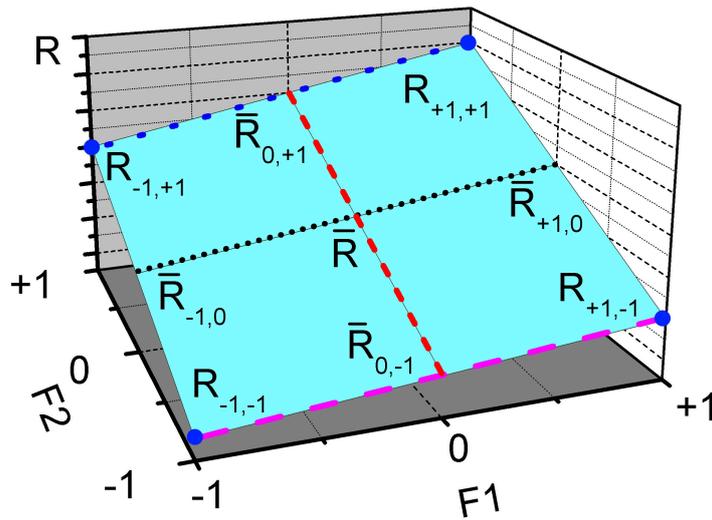


FIGURE III.9: Exemple du domaine expérimental et de la surface de réponse d'un plan factoriel complet 2^2 . Chacun des points de mesure (représentés par les points bleus aux quatre extrémités) est associé à une valeur R_{x_i, x_j} de la réponse.

Dans le cas d'un plan d'expériences factoriel complet 2^2 , la réponse est donc donnée par :

$$R = \bar{R} + E(1)x_1 + E(2)x_2 + I(12)x_1x_2 \quad [\text{III.26}]$$

Il faut noter qu'ici le résidu ϵ de l'équation [III.25] est nul car le nombre d'essais est égal au nombre de coefficients du modèle (le plan d'expériences est dit *saturé*). Les autres coefficients peuvent être calculés grâce à la méthodologie décrite par la suite.

Les moyennes $\bar{R}_{-1,0}$ et $\bar{R}_{+1,0}$ de la réponse lorsque le facteur $F1$ est fixé aux niveaux -1 et $+1$ sont définies par :

$$\bar{R}_{-1,0} = \frac{R_{-1,-1} + R_{-1,+1}}{2} \quad [\text{III.27}]$$

$$\bar{R}_{+1,0} = \frac{R_{+1,-1} + R_{+1,+1}}{2} \quad [\text{III.28}]$$

De même, les moyennes $\bar{R}_{0,-1}$ et $\bar{R}_{0,+1}$ de la réponse lorsque le facteur $F2$ est fixé aux niveaux -1 et $+1$ sont définies par :

$$\bar{R}_{0,-1} = \frac{R_{-1,-1} + R_{+1,-1}}{2} \quad [\text{III.29}]$$

$$\bar{R}_{0,+1} = \frac{R_{-1,+1} + R_{+1,+1}}{2} \quad [\text{III.30}]$$

Sur la figure III.9, le terme \bar{R} est trouvé au centre du domaine expérimental lorsque x_1 et x_2 sont nuls (c'est-à-dire au milieu des niveaux -1 et $+1$ pour les facteurs $F1$ et $F2$). Il peut donc être calculé en utilisant la moyenne de tous les essais :

$$\begin{aligned} \bar{R} &= \frac{R_{-1,-1} + R_{-1,+1} + R_{+1,-1} + R_{+1,+1}}{4} \\ &= \frac{\bar{R}_{-1,0} + \bar{R}_{+1,0}}{2} \\ &= \frac{\bar{R}_{0,-1} + \bar{R}_{0,+1}}{2} \end{aligned} \quad [\text{III.31}]$$

III.5 Méthodologie des plans d'expériences

L'effet $E(1)_{+1,0}$ du facteur $F1$ au niveau $+1$ est quant à lui représenté par la différence entre la moyenne $\bar{R}_{+1,0}$ de la réponse lorsque le facteur $F1$ est fixé au niveau $+1$ et la moyenne \bar{R} de tous les essais :

$$E(1)_{+1,0} = \bar{R}_{+1,0} - \bar{R} \quad [\text{III.32}]$$

De même, l'effet $E(1)_{-1,0}$ du facteur $F1$ au niveau -1 est représenté par la différence entre la moyenne $\bar{R}_{-1,0}$ de la réponse lorsque le facteur $F1$ est fixé au niveau -1 et la moyenne \bar{R} de tous les essais :

$$E(1)_{-1,0} = \bar{R}_{-1,0} - \bar{R} \quad [\text{III.33}]$$

Ainsi, l'effet $E(i)_{x_i}$ d'un facteur Fi au niveau x_i , est calculé par la différence entre la moyenne \bar{R}_{x_i} des essais pour lesquels le facteur se trouve au niveau x_i et la moyenne \bar{R} de tous les essais. Il est également possible de calculer un effet moyen $E(1)$ qui représente la demi-différence entre la moyenne de la réponse lorsque le facteur $F1$ est fixé au niveau $+1$ et la moyenne de la réponse lorsqu'il est fixé au niveau -1 :

$$E(1) = \frac{\bar{R}_{+1,0} - \bar{R}_{-1,0}}{2} = \frac{E(1)_{+1,0} - E(1)_{-1,0}}{2} \quad [\text{III.34}]$$

En utilisant, une méthodologie similaire, il est possible de calculer $E(2)_{0,+1}$, $E(2)_{0,-1}$ et $E(2)$ pour le facteur $F2$ grâce aux relations suivantes :

$$E(2)_{0,+1} = \bar{R}_{0,+1} - \bar{R} \quad [\text{III.35}]$$

$$E(2)_{0,-1} = \bar{R}_{0,-1} - \bar{R} \quad [\text{III.36}]$$

$$E(2) = \frac{\bar{R}_{0,+1} - \bar{R}_{0,-1}}{2} = \frac{E(2)_{0,+1} - E(2)_{0,-1}}{2} \quad [\text{III.37}]$$

Il faut souligner que dans ce cas particulier $E(1)_{+1,0} = -E(1)_{-1,0} = E(1)$ et $E(2)_{0,+1} = -E(2)_{0,-1} = E(2)$, étant donné que ces facteurs ne prennent que deux niveaux. Dans un cadre plus général, pour un facteur Fi à N niveaux, il y aura N coefficients $E(i)$ associés à chacun des niveaux x_i .

Une fois ces calculs effectués il est possible de représenter l'effet de chaque facteur sur le diagramme des effets comme cela est illustré sur la figure III.10. Ce dernier permet d'identifier et de comparer rapidement l'influence de chaque facteur sur la réponse. Dans cet exemple, le passage du niveau -1 au niveau $+1$ entraîne une augmentation de la réponse pour chacun des deux facteurs. Par contre, le facteur $F2$ contribue plus à la variation de cette dernière.

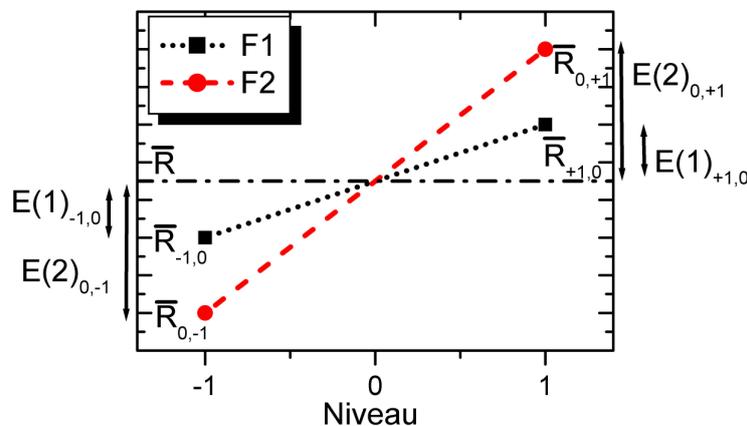


FIGURE III.10: Diagramme des effets d'un plan factoriel complet 2^2 (comparer avec la figure III.9 pour la signification « graphique » des effets). La ligne horizontale représente la moyenne de la réponse sur tous les essais. Les niveaux de chaque facteur sont reliés par une droite pour visualiser leur effet, mais elle n'implique pas forcément une variation linéaire entre les niveaux.

Finalement, le terme d'interaction $I(12)$ (ou l'effet de l'interaction) qui traduit la variation d'un facteur en fonction du niveau de l'autre peut être trouvé en utilisant l'équation [III.26] dans une configuration particulière. Par exemple, la réponse $R_{-1,-1}$ mesurée lorsque les facteurs $F1$ et $F2$ sont fixés aux niveaux -1 et -1 est donnée par :

$$R_{-1,-1} = \bar{R} - E(1) - E(2) + I(12)_{-1,-1} \quad \text{[III.38]}$$

Par conséquent $I(12)_{-1,-1}$ est donnée par :

$$I(12)_{-1,-1} = R_{-1,-1} - \bar{R} + E(1) + E(2) \quad \text{[III.39]}$$

De même $I(12)_{-1,+1}$, $I(12)_{+1,-1}$ et $I(12)_{+1,+1}$ sont donnés par :

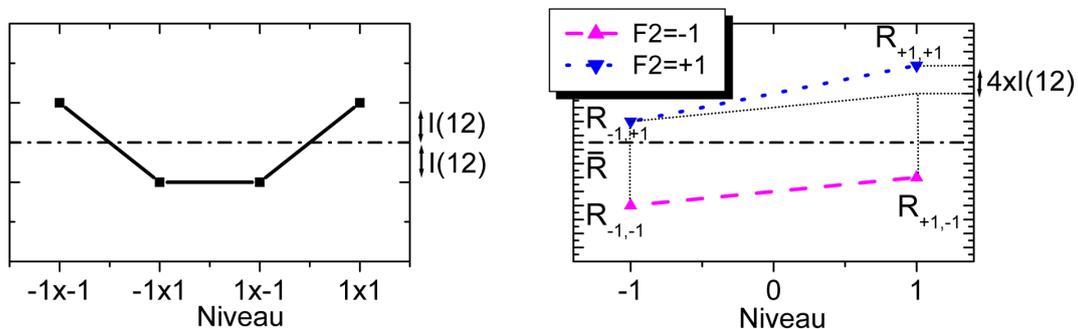
$$I(12)_{-1,+1} = R_{-1,+1} - \bar{R} + E(1) - E(2) \quad \text{[III.40]}$$

$$I(12)_{+1,-1} = R_{+1,-1} - \bar{R} - E(1) + E(2) \quad \text{[III.41]}$$

$$I(12)_{+1,+1} = R_{+1,+1} - \bar{R} - E(1) - E(2) \quad \text{[III.42]}$$

Ainsi, l'interaction $I(ij)_{x_i,x_j}$ entre le facteur F_i au niveau x_i et le facteur F_j au niveau x_j est égale à la moyenne de la réponse \bar{R}_{x_i,x_j} , moins la moyenne \bar{R} de tous les essais, moins les effets $E(i)_{x_i}$ et $E(j)_{x_j}$. Par définition, l'interaction entre F_i et F_j est égale à l'interaction entre F_j et F_i . Il faut souligner que dans ce cas particulier $\bar{R}_{x_i,x_j} = R_{x_i,x_j}$ et $I(12)_{-1,-1} = -I(12)_{-1,+1}$, étant donné que chacun des facteurs ne prend que deux niveaux.

Comme cela est illustré sur la figure III.11, il est possible de représenter graphiquement l'interaction entre des facteurs sur *des diagrammes des interactions* qui montrent, par exemple, l'évolution du coefficient $I(12)$ en fonction des niveaux de chaque facteur. Suivant la valeur du terme $I(ij)_{x_i,x_j}$ en comparaison des effets des facteurs, l'interaction entre les deux facteurs est plus ou moins importante. Si c'est le cas, elle doit être prise en compte lors de l'étude grâce au tracé des graphiques correspondants. La figure III.11b montre, par exemple, la variation de $F1$ en fonction du niveau de $F2$ (-1 ou $+1$). En effet, jusqu'à présent l'effet d'un facteur a été défini au niveau 0 de l'autre, mais il est possible d'introduire les effets de ce facteur aux niveaux -1 et $+1$ de l'autre. Si le terme d'interaction $I(12)$ est nul, ces derniers sont égaux. Dans le cas contraire, l'interaction entre les facteurs contribue aux variations de la réponse. En particulier, moins les droites sont parallèles sur la figure III.11b, plus l'interaction est importante. Enfin, les courbes d'isoreponse (diagramme de contours) en fonction de plusieurs facteurs peuvent également être construites pour représenter les interactions.



a. Interaction $I(12)$ en fonction des niveaux $x_i \times x_j$ des facteurs $F1$ et $F2$.
 b. Effet du facteur $F1$ en fonction du niveau du facteur $F2$ (comparer avec la figure III.9 page 108).

FIGURE III.11: Diagrammes des interactions d'un plan factoriel complet 2^2 . La ligne horizontale représente la moyenne de la réponse sur tous les essais. Les niveaux de chaque facteur sont reliés par une droite pour visualiser leur effet, mais elle n'implique pas forcément une variation linéaire entre les niveaux.

III.5.2 Analyse de la variance

Pour évaluer rapidement le caractère significatif (statistiquement) et la contribution relative de chaque facteur et interaction sur les différentes réponses mesurées lors de ces travaux, des analyses de la variance (ANOVA)¹⁰ ont été réalisées. Le logiciel Minitab a été utilisé à cette occasion (il a également permis de vérifier les calculs des effets et des interactions présentés dans la section précédente).

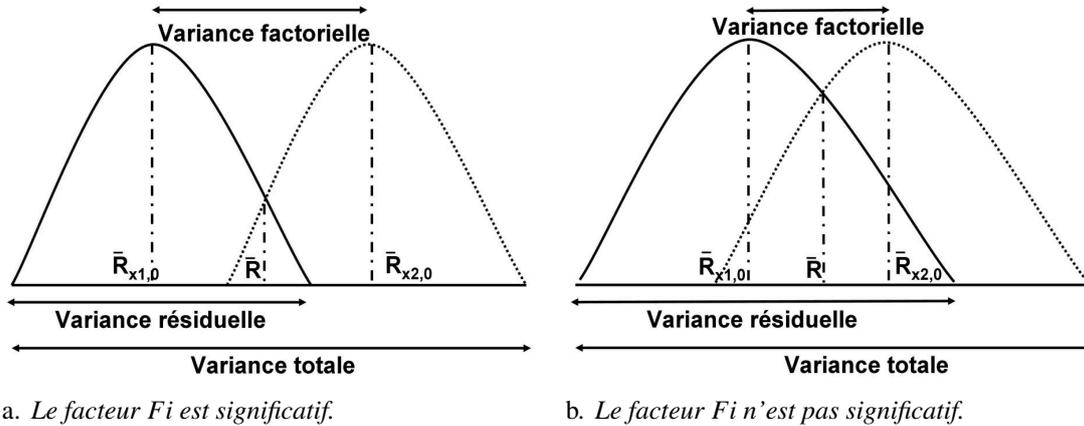


FIGURE III.12: Schéma de l'interprétation de l'analyse de la variance. Les courbes représentées avec des lignes continue et pointillée montre les résultats des mesures obtenues en fixant un facteur F_i aux niveaux x_1 et x_2 .

Sans détaillé le formalisme mathématique, cette méthode empruntée aux statisticiens s'apparente au calcul d'un pouvoir séparateur optique qui permet de distinguer deux points s'il est assez élevé^[346]. Chaque mesure de la réponse R_{x_i,x_j} est caractérisée par un écart à la moyenne \bar{R} de tous les essais. La somme des écarts (à la moyenne) au carré de tous les essais représente la *variation totale*. D'autre part, il est possible de restreindre ce calcul aux essais réalisés en faisant varier les niveaux d'un seul facteur pour trouver une *variation résiduelle* (ou *intraclasse*). Pour un facteur F_i chaque mesure de la réponse R_{x_i,x_j} est caractérisée par un écart avec la moyenne $\bar{R}_{x_i,0}$ des essais pour lesquels le facteur F_i est fixé au niveau x_i . La différence entre la variation totale et la variation résiduelle est définie par la *variation factorielle* (ou *interclasse*). En divisant ces variations par le nombre de degrés de liberté correspondant¹¹, il est possible de calculer les *variances* (ou carrés moyens) totale, résiduelle et factorielle. En d'autres termes, la variance factorielle traduit les variations expliquées par les effets des facteurs du modèle [III.25], alors que la variance résiduelle représente celles qui sont dues au manque d'ajustement (le résidu). En comparant ces variances, il est alors possible d'évaluer la significativité de l'effet d'un facteur comme cela est schématisé sur la figure III.12.

En particulier, la variance factorielle est divisée par la variance résiduelle (test de Fisher-Snédecor), puis ce ratio est comparé à une valeur extraite d'une table statistique pour trouver le degré de significativité du facteur ou de l'interaction considéré grâce à la « *p-value* ». Dans ces travaux, un facteur a été jugé statistiquement significatif lorsque cette dernière est inférieure à 0,05, ce qui signifie qu'un facteur (ou une interaction) considéré significatif a plus de 95 % de chance d'affecter la réponse. La somme des écarts (à la moyenne) au carré et les degrés de liberté des facteurs et interactions ne remplissant pas ce critère ont été ajoutés à ceux du terme d'erreur ϵ (« *pooling* ») qui représente le manque d'ajustement du modèle donné par la relation [III.25]. Finalement, la contribution respective de chacun des facteurs et interactions significatifs a été obtenue en divisant la variation factorielle correspondante par la variation totale. Une fois, cette étape effectuée les graphiques correspondant aux facteurs et interactions significatifs ont été tracés suivant la méthode décrite dans la section précédente.

10. ANOVA : « ANalysis Of VAriance ».

11. Pour une facteur F_i , le nombre de degrés de liberté est égal au nombre de niveaux moins 1. Pour une interaction entre plusieurs facteurs, c'est le produit des degrés de liberté de chacun des facteurs de l'interaction. Enfin, le nombre total de degrés de liberté est égale au nombre d'essais réalisé moins 1.

III.6. Simulations

III.6.1 Calcul des pertes résistives et optiques

Le calcul des pertes de puissance permet de simuler les caractéristiques d'une cellule à partir de celles d'une cellule idéale. La méthode développée par la suite est inspirée des travaux de Mette^[73]. Néanmoins, la contribution de la résistance shunt a été ajoutée dans ces calculs. Contrairement à d'autres solutions qui font intervenir des modèles à 2 ou 3 dimensions^[273,347,348], cette méthode est basée sur l'hypothèse d'une distribution uniforme du courant, de la tension et des pertes. Par conséquent, de simples expressions analytiques peuvent être utilisées pour simuler la cellule.

Comme l'illustre la figure III.13, le principe général consiste à calculer le pourcentage de perte de puissance électrique $\%p_e = \%p_{e,sh} + \%p_{e,s}$ dissipée dans les résistances shunt R_{sh} et série R_s . Cette dernière est divisée en plusieurs éléments résistifs. Chacun d'entre eux est caractérisé par une résistance R_i qui est pondérée par la surface de la cellule ($r_i = R_i S_{cpv}$) pour permettre une comparaison entre des cellules de différentes tailles. D'autre part, les dimensions de la grille de métallisation permettent de trouver le taux d'ombrage $\%p_o$. Finalement, il est possible de calculer la puissance (et le rendement) de la cellule simulée lorsque celle de la cellule idéale et la somme $\%p_e + \%p_o$ sont connues.

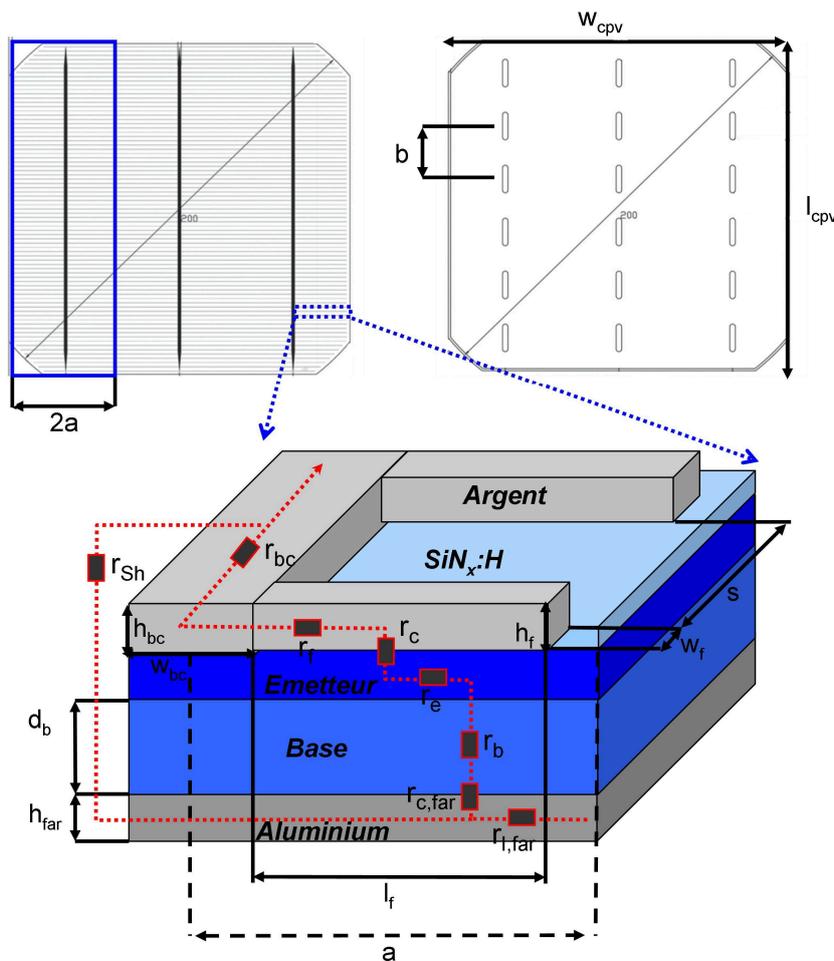


FIGURE III.13: Schémas représentant les principales dimensions d'une cellule photovoltaïque industrielle. Grâce aux éléments de symétrie, l'analyse des pertes peut être réduite à une cellule unitaire où la résistance shunt r_{sh} et les composants résistifs (qui contribuent à la résistance série r_s) rencontrés par les porteurs de charge photogénérés lors de leur extraction ($r_{l, far}$, $r_{c, far}$, r_b , r_e , r_c , r_f et r_e , voir le tableau III.2 page 115 pour la définition des indices) sont représentés.

III.6 Simulations

D'après le circuit équivalent représenté sur la figure I.9a page 17, la puissance maximale P'_{mp} (W) d'une cellule photovoltaïque sans pertes résistives serait donnée par :

$$P'_{mp} = V'_{mp} J'_{mp} = V'_{mp} j'_{mp} S_{cpv} \quad [\text{III.43}]$$

où I'_{mp} , V'_{mp} et j'_{mp} sont le courant (A), la tension (V) et la densité de courant ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) au point de fonctionnement optimal mp et S_{cpv} est la surface (m^2) de la cellule. Sa densité de puissance maximale p'_{mp} ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) serait donc donnée par :

$$p'_{mp} = \frac{P'_{mp}}{S_{cpv}} = \frac{V'_{mp} j'_{mp} S_{cpv}}{S_{cpv}} = V'_{mp} j'_{mp} \quad [\text{III.44}]$$

Cependant, le transport des électrons photogénérés à travers les éléments résistifs représentés sur la figure III.13 et la présence de défauts de fabrication (résistance shunt) réduisent la densité de puissance fournie par la cellule à p_{mp} . Comme expliqué dans le paragraphe 1 page 16, les pertes associées sont modélisées par les résistances R_S et R_{Sh} . Les équations [I.10] et [I.11] page 17 permettent de calculer la tension V_{mp} et la densité de courant j_{mp} au point de fonctionnement mp en prenant en compte ces résistances :

$$V_{mp} = V'_{mp} - r_S j_{mp} \quad [\text{III.45}]$$

$$j_{mp} = j'_{mp} - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} \quad [\text{III.46}]$$

où r_S et r_{Sh} ($\Omega \cdot \text{m}^2$) sont les résistances R_S et R_{Sh} (Ω) pondérées par la surface S_{cpv} (m^2) de la cellule :

$$r_S = R_S S_{cpv} \quad [\text{III.47}]$$

$$r_{Sh} = R_{Sh} S_{cpv} \quad [\text{III.48}]$$

Sans contact en face avant, la densité de puissance idéale ne serait toutefois pas limitée par le taux d'ombrage $\%p_o$. Ainsi, il est possible de définir j''_{mp} , la densité de courant théorique de la cellule sans grille de métallisation. En négligeant l'influence de la surface métallisée sur le courant de saturation de la diode, j'_{mp} est définie en fonction de j''_{mp} grâce à la relation suivante :

$$j'_{mp} = j''_{mp} (1 - \%p_o) \quad [\text{III.49}]$$

Dans ce cas, la densité de puissance théorique p''_{mp} d'une cellule sans pertes optiques, ni résistives serait égale à :

$$p''_{mp} = V'_{mp} j''_{mp} \quad [\text{III.50}]$$

La perte de densité de puissance Δp_o due uniquement à l'ombrage de la cellule est alors donnée par :

$$\Delta p_o = p''_{mp} - p'_{mp} = V'_{mp} j''_{mp} - V'_{mp} j'_{mp} (1 - \%p_o) = p''_{mp} \%p_o \quad [\text{III.51}]$$

En combinant les équations [III.45], [III.46], [III.49], [III.50] et [III.51], la densité de puissance p_{mp} fournie

par la cellule simulée est donnée par :

$$\begin{aligned}
 p_{mp} &= V_{mp} j_{mp} \\
 &= \left(V'_{mp} - r_S j_{mp} \right) \left(j'_{mp} - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} \right) \\
 &= \left(V'_{mp} - r_S \left(j'_{mp} - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} \right) \right) \left(j'_{mp} - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} \right) \\
 &= V'_{mp} j'_{mp} - \frac{V'^2_{mp}}{r_{Sh}} - r_S \left(j'_{mp} - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} \right)^2 \\
 &= V'_{mp} j''_{mp} (1 - \%p_o) - \frac{V'^2_{mp}}{r_{Sh}} - r_S \left(j''_{mp} (1 - \%p_o) - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} \right)^2 \\
 &= p''_{mp} - \Delta p_o - \frac{V'^2_{mp}}{r_{Sh}} - r_S \left(j''_{mp} (1 - \%p_o) - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} \right)^2
 \end{aligned} \tag{III.52}$$

D'autre part, $\Delta p_{e,S}$ et $\Delta p_{e,Sh}$, les densités de puissance dissipées par effet Joule ($P = RI^2$) dans chacune des deux résistances sont définies par les relations suivantes :

$$\Delta p_{e,S} = r_S j_{mp}^2 = r_S \left(j''_{mp} (1 - \%p_o) - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} \right)^2 \tag{III.53}$$

$$\Delta p_{e,Sh} = r_{Sh} j_{Sh}^2 = \frac{V'^2_{mp}}{r_{Sh}} \tag{III.54}$$

En intégrant les équations [III.53] et [III.54] dans [III.52], la densité de puissance p_{mp} est donnée par :

$$\begin{aligned}
 p_{mp} &= p''_{mp} - \Delta p_o - \Delta p_{e,Sh} - \Delta p_{e,S} \\
 &= p''_{mp} (1 - \%p_o - \%p_{e,Sh} - \%p_{e,S})
 \end{aligned} \tag{III.55}$$

où $\%p_{e,S}$ (en %) et $\%p_{e,Sh}$ (en %) sont les pourcentages de perte de puissance dus aux résistances r_S et r_{Sh} :

$$\%p_{e,S} = \frac{\Delta p_{e,S}}{p''_{mp}} \tag{III.56}$$

$$\%p_{e,Sh} = \frac{\Delta p_{e,Sh}}{p''_{mp}} \tag{III.57}$$

L'expression [III.55] permet de trouver la densité de puissance de la cellule simulée à partir du cas idéal dès que toutes les pertes sont connues. D'un côté, il est possible de trouver $\%p_{e,Sh}$ à partir de l'équation [III.54] si r_{Sh} est mesurée. D'un autre côté, $\%p_o$ et $\%p_e$ peuvent être calculés en tirant parti de la symétrie de la cellule. En effet, comme l'illustre la figure III.13 page 112, cette dernière peut être divisée en plusieurs cellules unitaire. Le taux d'ombrage $\%p_o$ (en %) est alors donné par :

$$\%p_o = \%p_{o,f} + \%p_{o,bc} = \frac{w_f l_f}{sa} + \frac{w_{bc}}{2a} \tag{III.58}$$

où $\%p_{o,f}$ et $\%p_{o,bc}$ sont les taux d'ombrage des contacts et des barres collectrices. Il faut noter que cette expression définit le taux d'ombrage apparent. Pour calculer le taux d'ombrage effectif, il faudrait introduire un facteur correctif prenant en compte le fait que certains rayons lumineux sont réfléchis par les contacts en direction des zones non ombragées de la cellule^[73]. D'autre part, le pourcentage de perte de puissance

III.6 Simulations

dû à la résistance série $\%p_{e,S}$ est déterminé en sommant l'apport individuel $\%p_{e,i}$ (en %) de chacun des composants résistifs :

$$\%p_{e,S} = \sum_i \%p_{e,i} \quad \text{[III.59]}$$

avec $\%p_{e,i}$ donné par :

$$\%p_{e,i} = \frac{\Delta p_{e,i}}{P''_{mp}} = \frac{r_i}{P''_{mp}} \left(j''_{mp} (1 - \%p_o) - \frac{V'_{mp}}{r_{sh}} \right)^2 \quad \text{[III.60]}$$

où r_i ($\Omega \cdot \text{m}^2$) désigne la contribution d'un composant résistif. C'est une résistance moyenne R_i pondérée par la surface de la cellule unitaire correspondante. Elle prend en compte les variations des pertes électriques¹². Les expressions permettant de calculer r_i sont listées dans le tableau III.2.

Composant résistif	Contribution à la résistance série r_i ($\Omega \cdot \text{m}^2$)	Définition des symboles
Émetteur	$r_e = \frac{as R_{\square,e} (s - w_f)}{12 l_f}$	a (m) : Voir la figure III.13 s (m) : Espacement des contacts $R_{\square,e}$ (Ω/\square) : Résistance carrée de l'émetteur
Contact en face avant	$r_c = \frac{as \sqrt{\rho_c R_{\square,c}}}{2 l_f} \coth \left(\frac{w_f}{2} \sqrt{\frac{R_{\square,c}}{\rho_c}} \right)$	w_f (m) : Largeur d'un contact l_f (m) : Longueur d'un contact $R_{\square,c}$ (Ω/\square) : Résistance carrée sous un contact
Ligne en face avant	$r_f = \frac{as \rho_l l_f}{3 A_f}$	ρ_c ($\Omega \cdot \text{m}^2$) : Résistivité de contact ρ_l ($\Omega \cdot \text{m}$) : Résistivité de ligne A_f (m^2) : Section d'un contact
Barre collectrice	$r_{bc} = \frac{2a \rho_{bc} b^2}{3 A_{bc}}$	A_{bc} (m^2) : Section d'une barre collectrice ρ_{bc} ($\Omega \cdot \text{m}$) : Résistivité (de ligne) d'une barre collectrice
Base	$r_b = \rho_b d_b$	b (m) : Voir la figure III.13 ρ_b ($\Omega \cdot \text{m}$) : Résistivité de la base
Aluminium en face arrière	$r_{l, \text{far}} = \frac{a \rho_{l, \text{far}} l_f}{3 h_{\text{far}}}$	d_b (m) : Épaisseur de la base $\rho_{l, \text{far}}$ ($\Omega \cdot \text{m}$) : Résistivité (de ligne) de l'aluminium en face arrière
Contact en face arrière	$r_{c, \text{far}} = \rho_{c, \text{far}}$	h_{far} (m) : Épaisseur du contact en face arrière $\rho_{c, \text{far}}$ ($\Omega \cdot \text{m}^2$) : Résistivité du contact en face arrière

TABLE III.2: Contribution à la résistance série de chacun des composants résistifs^[73] (voir la figure III.13 page 112 pour la définition des paramètres géométriques de la colonne de droite).

Par ailleurs, il faut noter que l'équation [I.18] page 18 permet de calculer le rendement η et les différentes pertes de rendement $\Delta\eta_i$ (en %) à partir de la densité de puissance p et des pertes de densité de puissance Δp_i en divisant ces dernières par $p_{\text{incidente}} = 100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ainsi, ce sont les pertes de rendement (absolu) qui sont présentées dans la suite de ces travaux. Toutefois, il est important de partir de

12. Par exemple : plus un électron est éloigné d'un contact, plus la distance qu'il aura à parcourir avant d'être collecté par la grille de métallisation sera importante. Par conséquent, les pertes résistives au sein de l'émetteur ne sont pas homogènes et une résistance moyenne doit être calculée par intégration^[11,73].

valeurs réalistes pour obtenir des données précises lors des simulations. Au cours de cette thèse, plusieurs lots mixtes ont été caractérisés pour définir les propriétés de la cellule idéale (voir la section IV.4 page 144). Suite à ces investigations, une densité de courant $j''_{mp} = 37,52 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et une tension $V'_{mp} = 564 \text{ mV}$ ($p''_{mp} = 21,16 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\eta'' = 21,16 \%$) ont été systématiquement utilisées pour simuler cette dernière.

III.6.2 Simulation de la masse d'argent déposée

Si les dimensions de la grille de métallisation sont connues, il est également possible de calculer la masse d'argent déposée m_{Ag} (en g) grâce à la relation suivante :

$$m_{Ag} \approx F_m \rho_{Ag}^o V_g \quad [\text{III.61}]$$

où $\rho_{Ag}^o = 1,05 \cdot 10^7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ est la masse volumique de l'argent et F_m est un facteur de correction tenant compte de la microstructure du contact (voir le paragraphe III.6.5 page 121). V_g est le volume de la grille de métallisation (en m^3) qui peut être déterminé grâce à l'expression suivante :

$$V_g = \frac{l_{cpv}}{s} A_f w_{cpv} + N_{bc} \left(A_{bc} l_{cpv} - \frac{l_{cpv}}{s} A_f w_{bc} \right) \quad [\text{III.62}]$$

où l_{cpv} (en m) et w_{cpv} (en m) sont la longueur et la largeur de la cellule. Pour les cellules étudiées durant ces travaux, les deux sont de 15,6 cm. N_{bc} est le nombre de barres collectrices, A_{bc} (en m^2) et w_{bc} (en m) sont leur section et leur largeur.

III.6.3 Optimisation de la grille de métallisation

Comme les dimensions et les propriétés des contacts et des barres collectrices sont généralement déterminées par le procédé utilisé, l'optimisation de la grille de métallisation se résume souvent à calculer l'espacement optimal s_{opt} entre les contacts^[349]. Il faut noter que plusieurs approches existent en fonction des objectifs de l'étape de métallisation. Par exemple, le design de la grille peut être ajusté pour maximiser la puissance délivrée annuellement par la cellule^[348,350]. Comme cela a été illustré dans le paragraphe 2 page 74, il est également possible de maximiser la valeur ajoutée de l'étape de métallisation en prenant en compte la consommation en matière première. Néanmoins, la procédure habituelle consiste à maximiser le rendement sous les conditions standard (sous une densité de puissance de $p_{incidente} = 1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$). En d'autres termes, il faut minimiser les pertes de puissance par rapport à la cellule idéale au point de fonctionnement maximal mp .

En combinant les équations [III.50] et [III.55], le pourcentage de perte de densité de puissance $\%p_{cpv}$ de la cellule par rapport au cas idéal est donné par :

$$\%p_{cpv} = \frac{\Delta p_{cpv}}{p''_{mp}} = \frac{p''_{mp} - p_{mp}}{p''_{mp}} = \frac{\Delta p_o + \Delta p_{e,s} + \Delta p_{e,sh}}{p''_{mp}} = \%p_o + \%p_{e,sh} + \%p_{e,s} \quad [\text{III.63}]$$

En ne considérant que les équations qui dépendent de s (voir le tableau III.2), l'expression [III.63] se simplifie à :

$$\%p_{cpv}(s) = \%p_{o,f}(s) + \%p_{e,e}(s) + \%p_{e,c}(s) + \%p_{e,f}(s) \quad [\text{III.64}]$$

où $\%p_{e,e}(s)$, $\%p_{e,c}(s)$ et $\%p_{e,f}(s)$ peuvent être calculés grâce à l'équation [III.60] et aux expressions listées dans le tableau III.2. Le taux d'ombrage $\%p_{o,f}(s)$ dû aux contacts est donné par la relation [III.58] page 114. Pour maximiser le rendement de la cellule, il faut donc trouver la distance inter-contacts s_{opt} qui permet de minimiser $\%p_{cpv}(s)$. Plusieurs solutions existent pour la calculer :

- **La méthode graphique** : elle consiste à représenter les fonctions $\%p_{o,f}(s)$, $\%p_{e,e}(s)$, $\%p_{e,c}(s)$ et $\%p_{e,f}(s)$ en fonction de s pour trouver le minimum de $\%p_{cpv}(s)$. La figure III.14a montre que pour une cellule industrielle, l'espacement optimal est de 1,94 mm, ce qui équivaut à 80 contacts sur une cellule de $15,6 \times 15,6 \text{ cm}^2$.

III.6 Simulations

□ *La méthode itérative* : elle consiste à trouver la valeur de s pour laquelle la dérivée partielle de $\%p_{cpv}(s)$ est égale à 0. Néanmoins, cette méthode ne conduit pas à une solution analytique assez simple pour être utilisée^[349]. Par conséquent, il faut utiliser une méthode itérative telle que celle de Newton-Raphson. Dans ce cas, $\%p_{e,c}(s)$ et $\%p_{e,f}(s)$ sont d'abord considérés comme nuls pour trouver une première approximation de s_{opt} ^[144,349] :

$$s_1 = \left(6 \frac{w_f}{R_{\square,e} \frac{j_{mp}''}{V_{mp}'}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{[III.65]}$$

Par la suite, s_{opt} peut être calculé en itérant plusieurs fois l'équation suivante^[144,349] :

$$s_{n+1} = s_n \frac{2(\%p_{o,f}(s_n) + \%p_{e,e}(s_n))}{\%p_{e,f}(s_n) + 4\%p_{e,e}(s_n) + \%p_{e,c}(s_n) + \%p_{o,f}(s_n)} \quad \text{[III.66]}$$

La figure III.14b montre que la solution converge rapidement vers une valeur approchée de s_{opt} (2,00 mm), mais relativement proche de celle trouvée grâce à la méthode graphique (1,94 mm). Sur une cellule industrielle de $15,6 \times 15,6 \text{ cm}^2$, l'écart de 0,06 mm équivaut à seulement 2 contacts.

Comme la méthode itérative est beaucoup plus rapide et qu'elle permet de faire varier assez facilement les autres paramètres, c'est cette dernière qui a été utilisée tout au long de cette thèse.

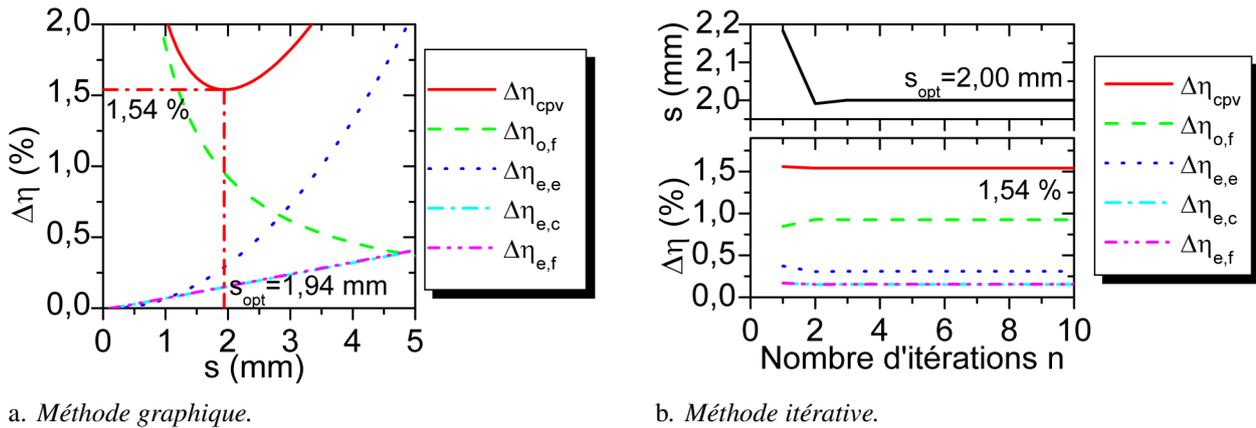


FIGURE III.14: Exemple d'optimisation de la grille de métallisation d'une cellule industrielle. Les pourcentages de pertes de puissance $\%p_i$ ont été converties en pertes de rendement (absolu) $\Delta\eta_i$ grâce à l'équation [I.18]. Seules les pertes qui dépendent de l'espacement des contacts sont représentées. Une largeur de $90 \mu\text{m}$ pour une hauteur de $20 \mu\text{m}$ ont été supposées ($\rho_c = 5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $\rho_l = 3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $F_f = 0,57$), voir la section IV.4 page 144 pour les autres paramètres des simulations.

III.6.4 Co-optimisation de la grille de métallisation et de l'émetteur

L'optimisation de la grille de métallisation développée précédemment permet d'obtenir le meilleur compromis entre l'ombrage de la cellule et les pertes électriques. Cependant, elle est basée sur la simulation d'une seule cellule idéale. Pour aller plus loin, il est possible d'utiliser la procédure de co-optimisation de l'émetteur et de la grille de métallisation^[349,351–355]. Elle repose sur les simulations de N cellules idéales qui permettent de déterminer le profil de dopage de l'émetteur le plus adapté (voir le paragraphe c. page 24) aux propriétés de la grille. Un fort dopage N_D permettra par exemple de réduire la résistivité de contact ρ_c (voir la figure I.27 page 43) et de limiter les pertes électriques dans l'émetteur (plus faible $R_{\square,e}$ et r_e , voir l'équation [I.19] page 25 et le tableau III.2 page 115), mais il entraînera des recombinaisons supplémentaires (voir la section 2 page 11). D'autre part, un plus grand nombre de contacts (plus faible distance inter-contacts) permet également de réduire les pertes électriques, mais cela conduit à une hausse de l'ombrage et des

recombinaisons (moins de recombinaisons sous la couche de passivation que sous les contacts). Le but de cette approche est donc de trouver le meilleur compromis entre les pertes électriques, les pertes optiques et les pertes par recombinaisons.

1 Simulation des cellules idéales

Bien que des expressions analytiques puissent être utilisées^[351–355], c’est le logiciel PC1D^[356] qui a été choisi pour obtenir les caractéristiques des cellules idéales^[349]. Il permet de simuler les propriétés électriques d’une cellule dans le noir ou sous éclairnement (voir le paragraphe 3 page 18). Pour décrire le comportement des cellules idéales, les paramètres listés dans le tableau III.3 ont été sélectionnés pour représenter le plus précisément possible les cellules bleues étudiées dans ces travaux.

Symbole (unité)	Description	Valeur
$R(\lambda)$ (%)	Coefficient de réflexion en face avant d’une surface texturée de silicium recouverte de 70 nm de SiN_x : H	Voir la figure I.15 page 27
h_p (μm)	Hauteur des pyramides en face avant	5
θ_p ($^\circ$)	Angle entre les faces des pyramides et la surface plane de la face avant	54,74
d_b (μm)	Épaisseur de la cellule	190
N_D (cm^{-3})	Dopage de l’émetteur à sa surface	$[10^{18}; 10^{20}]$
x_j (μm)	Profondeur de la jonction pn (définie pour $N_D(x) = N_A$)	$[0,1; 10]$
$N_D(x)$ (cm^{-3})	Profil de dopage de l’émetteur (gaussien)	voir l’équation [I.20] page 26
N_A (cm^{-3})	Dopage de la base	10^{16}
n_i (cm^{-3})	Concentration en porteurs dans du silicium intrinsèque	$9,65 \cdot 10^9$ ^[67,68]
τ_n (ms)	Durée de vie des porteurs	1
$FSRV_{met}$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Vitesse de recombinaison de surface sous les contacts de la face avant	$3 \cdot 10^6$ ^[349]
$FSRV_{pass}$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Vitesse de recombinaison de surface sous la couche de passivation de la face avant	voir l’équation [III.73] page 119
R_{f1} (%)	Première réflexion (diffuse) interne sur la face avant	92 ^[355,357]
R_{fn} (%)	Réflexions internes suivantes (diffuses) sur la face avant	75 ^[355,357]
R_{b1} (%)	Première réflexion interne (diffuse) sur la face arrière	82 ^[357]
R_{bn} (%)	Réflexions internes suivantes (diffuses) sur la face arrière	82 ^[357]
$BSRV_{Al}$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Vitesse de recombinaison de surface sous l’aluminium de la face arrière	300 ^[358,359]

TABLE III.3: Principales données utilisées pour simuler les cellules idéales avec le logiciel PC1D. Les paramètres non listés dans ce tableau (mobilité des porteurs, rétrécissement du gap dû au dopage, constante diélectrique du silicium, paramétrage des recombinaisons Auger, etc.) n’ont pas été modifiés.

III.6 Simulations

En simulant une cellule décrite par le modèle à une diode dans l'obscurité^[360,361], l'équation [I.9] page 16 permet de calculer la densité du courant de diode j_0 (en $A \cdot m^{-2}$) :

$$j_0 = \frac{j_{obs}}{\exp\left(\frac{qV'}{n_1 k_B T} - 1\right)} \quad [III.67]$$

En considérant un modèle à une dimension, j_0 peut être séparé en deux composantes qui traduisent la présence de surfaces passivées (sous la couche antireflet) et métallisées (sous les contacts)^[349] :

$$j_0 = j_{0,met} \%p_m + j_{0,pass} (1 - \%p_m) \quad [III.68]$$

où $\%p_m$ (en %) est la fraction de la surface de l'émetteur qui est au contact du métal de la grille de métallisation (cette dernière peut être différente du taux d'ombrage $\%p_o$, voir le paragraphe III.6.5 page 121), $j_{0,met}$ et $j_{0,pass}$ sont les composantes de j_0 sous le métal et sous la couche de passivation qui sont données par les relations :

$$j_{0,met} = j_{0e,met} + j_{0b} \quad [III.69]$$

et

$$j_{0,pass} = j_{0e,pass} + j_{0b} \quad [III.70]$$

En intégrant les équations [III.69] et [III.70] dans [III.68], j_0 est donné par :

$$\begin{aligned} j_0 &= (j_{0e,met} + j_{0b}) \%p_m + (j_{0e,pass} + j_{0b}) (1 - \%p_m) \\ &= j_{0e,met} \%p_m + j_{0e,pass} (1 - \%p_m) + j_{0b} \\ &= j_{0e} + j_{0b} \end{aligned} \quad [III.71]$$

avec :

$$j_{0e} = j_{0e,met} \%p_m + j_{0e,pass} (1 - \%p_m) \quad [III.72]$$

Dans les équations précédentes :

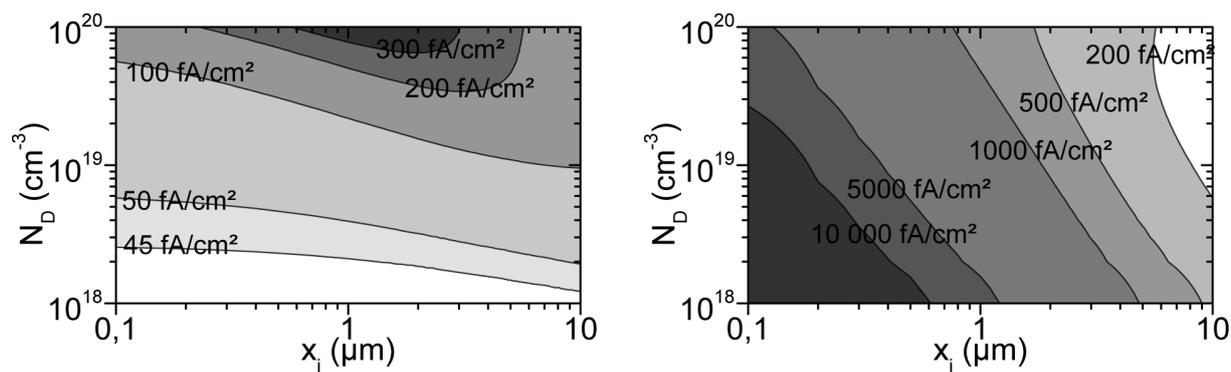
- j_{0b} traduit les recombinaisons dans la base et à l'interface entre le silicium et l'aluminium. Il dépend donc de la vitesse de recombinaison de surface en face arrière $BSRV$ ¹³ (voir le paragraphe 2 page 11), mais il n'est pas affecté par la configuration de la face avant.
- $j_{0e,met}$ traduit les recombinaisons dans l'émetteur et à l'interface entre le silicium et le métal en face avant. Il dépend donc de la vitesse de recombinaison de surface en face avant sous la surface métallisée $FSRV_{met}$ ¹⁴ qui est donnée par la limite cinétique de la vitesse des porteurs ($= 3 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)^[349].
- $j_{0e,pass}$ traduit les recombinaisons dans l'émetteur et à l'interface entre le silicium et la couche de nitrure. Il est proportionnel à la vitesse de recombinaison de surface en face avant sous la couche de passivation $FSRV_{pass}$. Cette dernière dépend du dopage à la surface de l'émetteur^[355,362] :

$$FSRV_{pass} = 10^{-3,9} N_D^{0,29} + 10^{-11} N_D^{0,74} + 10^{-40,28} N_D^{2,2} \quad [III.73]$$

La figure III.15 montre qu'en simulant successivement une cellule complètement passivée en face avant et sans recombinaison en face arrière ($FSRF = FSRV_{pass}$, $BSRF = 0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), puis une cellule entièrement métallisée en face avant ($FSRF = FSRV_{met}$, $BSRF = 0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), il est possible de calculer $j_{0,pass}$ et $j_{0,met}$ avec l'équation [III.67]. Grâce au traitement par lots du logiciel PC1D, cette procédure peut être automatisée pour déterminer les caractéristiques de N cellules définies par N profils de dopage (voir le tableau III.3). Dans un second temps, j_{0b} est obtenu de la même façon en considérant une cellule sans recombinaison en face avant, mais avec de l'aluminium en face arrière ($FSRF = 0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $BSRF = BSRV_{Al}$). Une dernière simulation sous les conditions standard d'éclairement permet de trouver les principales caractéristiques de la cellule idéale sans grille de métallisation ($FSRF = FSRV_{pass}$, $BSRF = BSRV_{Al}$), notamment sa densité de courant de court-circuit j''_{sc} et sa tension en circuit ouvert V'_{oc} .

13. BSRV : « Back Surface Recombination Velocity ».

14. FSRV : « Front Surface Recombination Velocity ».



a. Densité de courant sous une surface passivée $j_{0e,pass}$. b. Densité de courant sous une surface métallisée $j_{0e,met}$.

FIGURE III.15: Densité du courant de saturation de la diode sous une surface passivée ($FSRF = FSRV_{pass}$, voir l'équation [III.73]) et sous une surface métallisée ($FSRF = FSRV_{met}$) en fonction du profil de dopage de l'émetteur.

2 Détermination des caractéristiques des cellules métallisées

Comme illustré sur la figure III.16, la première étape consiste à calculer la résistance carrée de l'émetteur $R_{\square,e}$ associée à chacun des profils de dopage de l'émetteur grâce à l'équation [I.19] page 25. Dès que cette dernière est connue, il est possible de calculer la distance inter-contacts optimale, la masse d'argent déposée et les pertes de puissance associées à l'aide des procédures développées précédemment. Comme l'expliquent Cuevas et Russell^[349], j''_{mp} et V'_{mp} peuvent être remplacés par j''_{sc} et V'_{oc} dans les relations décrites dans des paragraphes III.6.1 page 112 et III.6.3 page 116. L'équation [III.71] permet ensuite de calculer le courant de saturation de la diode j_0 à l'aide de la fraction métallisée $\%p_m$.

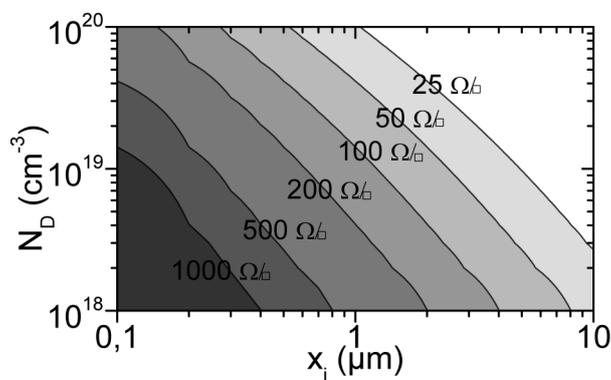


FIGURE III.16: Résistance carrée de l'émetteur $R_{\square,e}$ en fonction de son profil de dopage.

Dans un second temps, il est possible de calculer la densité de courant de court-circuit j_{sc} à partir de j''_{sc} et du taux d'ombrage $\%p_o$. Contrairement à la densité de courant maximale j_{mp} (équation [III.46] page 113), j_{sc} n'est pas affecté par la résistance shunt (voir l'équation [I.12] page 17 et la figure I.10 page 19). Il est donc donné par^[349] :

$$j_{sc} = j''_{sc} (1 - \%p_o) \quad [III.74]$$

En connaissant j_{sc} et j_0 , la tension en circuit ouvert V_{oc} est déterminée grâce à la relation [I.15] page 18. Il est alors possible de calculer un facteur de forme FF' non affecté par les pertes résistives grâce à la relation empirique suivante^[11,349] :

$$FF' \approx \frac{\frac{V_{oc}}{k_B T/q} - \ln\left(\frac{V_{oc}}{k_B T/q} + 0,72\right)}{\frac{V_{oc}}{k_B T/q} + 1} \quad [III.75]$$

III.6 Simulations

La dernière étape consiste à utiliser une démarche similaire à la procédure décrite dans le paragraphe III.6.1 page 112 pour intégrer les pertes résistives en supposant que ces dernières n'affectent ni V_{oc} , ni j_{sc} , mais seulement FF (voir la figure I.10)^[11,349]. Comme les pertes optiques ont déjà été prises en compte lors du calcul de j_{sc} , il faut utiliser les équations [III.45] et [III.46] page 113 qui permettent de calculer p_{mp} en fonction de p'_{mp} :

$$\begin{aligned}
 p_{mp} &= V_{mp} j_{mp} \\
 &= \left(V'_{mp} - r_S j_{mp} \right) \left(j'_{mp} - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} \right) \\
 &= p'_{mp} - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} - r_S \left(j'_{mp} - \frac{V'_{mp}}{r_{Sh}} \right)^2 \\
 &= p'_{mp} - \Delta p_{e,Sh} - \Delta p_{e,S}
 \end{aligned}
 \tag{III.76}$$

En utilisant la relation [I.17] page 18, le produit $V_{oc} j_{sc}$ est donné par :

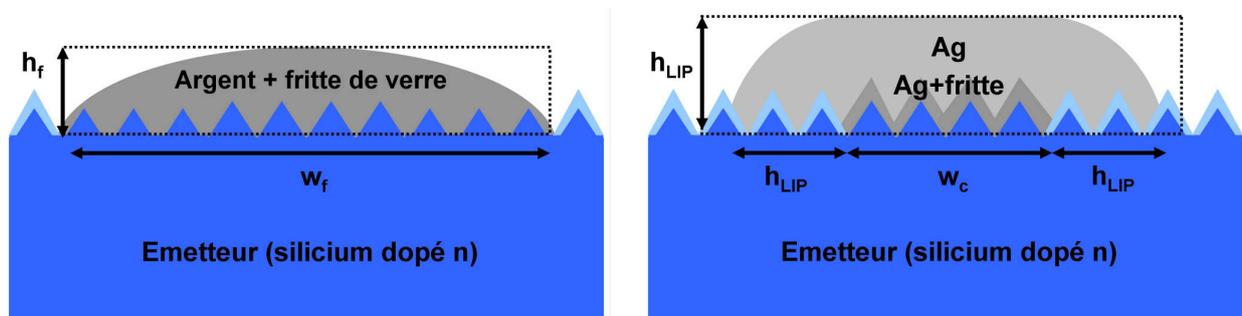
$$V_{oc} j_{sc} = V'_{oc} j'_{sc} = \frac{p'_{mp}}{FF'}
 \tag{III.77}$$

Finalement, en combinant les équations [III.76] et [III.77], le facteur de forme prenant en compte les pertes électriques est donné par :

$$\begin{aligned}
 FF &= \frac{p_{mp}}{V_{oc} j_{sc}} \\
 &= \frac{FF'}{p'_{mp}} \left(p'_{mp} - \Delta p_{e,Sh} - \Delta p_{e,S} \right) \\
 &= FF' \left(1 - \%p_{e,Sh} - \%p_{e,S} \right)
 \end{aligned}
 \tag{III.78}$$

III.6.5 Différence entre les deux types de contact

Comme souligné dans le chapitre II et schématisé sur la figure III.17, les contacts imprimés par sérigraphie diffèrent de ceux déposés par flexographie et épaissis par LIP. En plus des écarts au niveau de leurs propriétés électriques (principalement ρ_l et ρ_c), il faut prendre en compte les différences structurelles (géométrie et composition des contacts) dans les simulations.



a. Contact déposé par sérigraphie.

b. Contact déposé par flexographie et LIP.

FIGURE III.17: Schémas illustrant les différences entre des contacts déposés par sérigraphie et des contacts imprimés par flexographie et épaissis par LIP.

Dans le cas des contacts classiques, la largeur de la zone de contact correspond à leur largeur réelle w_f (en négligeant l'impact des pyramides). Au contraire, la zone de contact est limitée à la largeur w_c de

la ligne imprimée par flexographie pour les contacts déposés grâce à un schéma de métallisation double couche. Dans ce cas, la largeur finale du contact w_f dépend de la quantité d'argent déposée par LIP à cause de la croissance isotrope des dépôts :

$$w_f = w_c + 2h_{LIP} \quad [\text{III.79}]$$

où h_{LIP} (en m) est l'épaisseur de la seconde couche déposée par LIP.

Pour ce type de contacts, w_f doit donc être remplacé par w_c dans les équations décrivant les contributions de l'émetteur et de la résistance de contact (deux premières lignes du tableau III.2 page 115). De plus, pour les simulations de co-optimisation, la fraction métallisée $\%p_m$ diffère du taux d'ombrage $\%p_o$ dans ce cas. En négligeant l'élargissement des barres collectrices (h_{LIP} de l'ordre de la dizaine de micromètres pour des barres collectrices de plusieurs millimètres), $\%p_m$ est donnée par^[355] :

$$\%p_m = \frac{w_c}{w_f} \%p_{o,f} + \%p_{o,bc} \quad [\text{III.80}]$$

Par ailleurs, la forme caractéristique des contacts déposés dans les deux cas implique une différenciation de la méthode de calcul utilisée pour évaluer leur section A_f . Pour des contacts imprimés par sérigraphie, un facteur correctif F_f peut être introduit pour prendre compte leur forme gaussienne :

$$A_f = F_f w_f h_f \quad [\text{III.81}]$$

Par contre, les barres collectrices imprimées par sérigraphie sont généralement rectangulaires :

$$A_{bc} = w_{bc} h_{bc} \quad [\text{III.82}]$$

Pour les contacts déposés à l'aide du concept double couche, la croissance isotrope de l'argent lors du procédé LIP se traduit par une section caractéristique donnée par la relation suivante^[73] :

$$A_f = w_c h_{LIP} + \frac{1}{2} \pi h_{LIP}^2 \quad [\text{III.83}]$$

En négligeant l'élargissement des barres collectrices lors du procédé LIP, leur section est donnée par :

$$A_{bc} = w_{bc} h_{LIP} \quad [\text{III.84}]$$

Ainsi, pour ces contacts, le calcul des pertes de puissance et l'optimisation de la grille de métallisation ne vont pas dépendre uniquement des dimensions initiales des lignes imprimées par flexographie, mais aussi de l'épaisseur des dépôts LIP qu'il faut donc optimiser en conséquence.

Finalement, la microstructure des contacts diffère d'un type de contacts à l'autre. Lorsque la grille de métallisation est déposée par sérigraphie, un facteur de correction F_m est introduit lors du calcul de la masse d'argent déposée pour traduire la présence de pores et de fritte de verre après recuit des cellules (voir l'équation [III.61]). Pour une grille de métallisation imprimée par flexographie et épaissie par LIP, ce facteur est égal à 1 car c'est de l'argent pur et dense qui est déposé.

Étude de la sérigraphie à l'échelle industrielle

IV.1. Introduction

L'optimisation du procédé standard de métallisation en face avant a pour objectif principal de maximiser le rendement des cellules, tout en minimisant leur coût de fabrication. Le choix d'une pâte de sérigraphie permettant d'obtenir des contacts avec de bonnes propriétés électriques (ρ_l , ρ_c et R_{Sh}) est souvent la première étape de cette démarche. Dans le même temps, il faut maximiser le ratio AR des impressions et limiter la masse de pâte déposée pour obtenir un rendement aussi élevé que possible sans augmenter le coût de production des cellules. Dans ce cas, c'est le procédé d'impression et le comportement de la pâte lors du dépôt qui doivent être optimisés. Peu de travaux ont considéré ces aspects et aucun d'entre eux ne les a traités simultanément (voir la section II.2.3 page 59). En particulier, les interactions potentielles entre l'écran et la pâte n'ont jamais été considérées.

Comme le schématise la figure IV.1, le premier objectif de cette étude est donc d'examiner l'influence des paramètres de la sérigraphie, de la rhéologie de la pâte et de leurs interactions sur les propriétés géométriques des contacts. Pour ce faire, le comportement de quatre pâtes commerciales a été étudié et comparé grâce à diverses caractérisations rhéologiques. Par la suite, la méthodologie des plans d'expériences a été appliquée. Un plan factoriel complet $2^3 1^4 1^6$ a été mis en place¹. Pour obtenir des données représentatives, tous les essais ont été réalisés sur la ligne industrielle de MPO-Energy. La hauteur et la largeur des dépôts ont été systématiquement mesurées. En plus du ratio AR , la section des contacts A_f et le coefficient de variation c_v ont été choisis comme réponses, car ils permettent d'obtenir des informations quant à la consommation de pâte en fonction des différents facteurs. D'après l'étude bibliographique, c'est principalement les spécifications de l'écran qui permettent de modifier les conditions d'impression. Par conséquent, le domaine expérimental a été restreint à ces dernières et les autres paramètres du procédé n'ont pas été pris en compte (voir le tableau II.2 page 68). D'autre part, comme l'élaboration des pâtes est d'une grande complexité et que leur formulation est souvent ajustée empiriquement après des années d'expérience par des sociétés spécialisées, ce sont des pâtes commerciales provenant des trois principaux fournisseurs du secteur qui ont été choisies. En outre, cette démarche permet d'évaluer un échantillon représentatif des différentes pâtes disponibles dans le commerce. Par la suite, les principales propriétés électriques des contacts ont été mesurées après l'impression de lots mixtes de 100 cellules. En combinant les données obtenues avec les mesures géométriques, il est possible de simuler l'influence des différents facteurs sur le rendement des cellules et la masse d'argent déposée.

La prochaine section de ce chapitre présente la caractérisation des quatre pâtes commerciales qui ont été étudiées. Après une rapide description des investigations par microscopie électronique, leur comportement rhéologique est décrit en détail. La troisième partie revient d'abord sur la mise en place du plan d'expériences, puis se concentre sur l'analyse des dépôts en fonction des paramètres du procédé de sérigraphie.

1. Plan factoriel complet $2^3 1^4 1^6$: 2 facteurs à 3 niveaux, 1 facteur à 4 niveaux et 1 facteur à 6 niveaux.

La quatrième section est axée sur la détermination des propriétés électriques des contacts et des cellules non métallisées. Ces expériences ont permis de compléter les précédentes pour analyser l'influence des différents facteurs sur le rendement des cellules et la masse d'argent déposée. Les principaux résultats de cette étude sont décrits dans la cinquième partie de ce chapitre. Par la suite, les caractéristiques des cellules obtenues après optimisation du procédé et un test de confirmation entre les données expérimentales et celles simulées sont exposés. Finalement, la conclusion revient sur les différents points étudiés avant d'aborder les principales pistes d'amélioration.

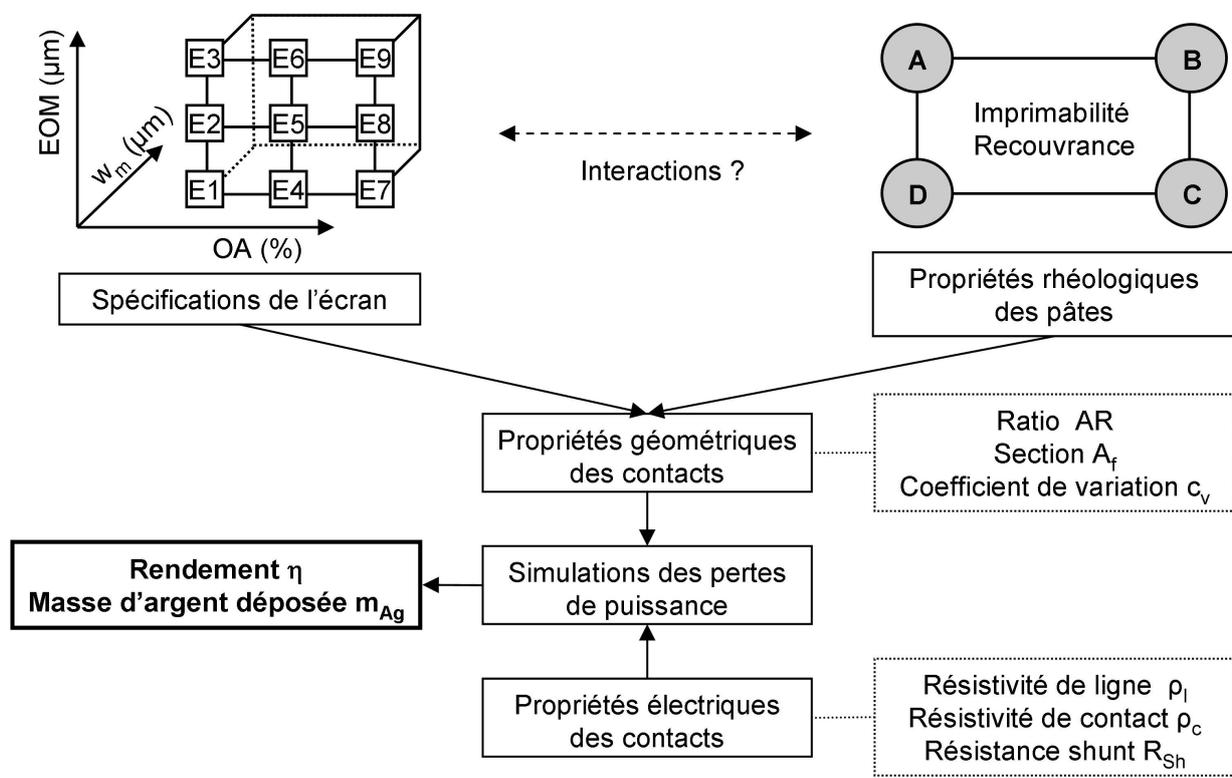


FIGURE IV.1: Schéma résumant le principe de l'étude de la sérigraphie à l'échelle industrielle.

IV.2. Caractérisation des pâtes de sérigraphie

IV.2.1 Investigations MEB des pâtes

la figure IV.2 montre que les quatre pâtes sont majoritairement composées de poudre d'argent, en accord avec l'étude bibliographique et les données des fiches sécurité (voir le tableau III.1 page 96). Cette dernière est associée à des particules de fritte de verre dispersées. Pour les quatre pâtes, des analyses par EDX² ont permis d'identifier la présence d'oxygène, d'aluminium, de silicium, de phosphore et de plomb. La composition des pâtes étudiées semble donc correspondre à celle donnée dans le tableau II.1 page 50. Néanmoins, aucune information quantitative n'a pu être extraite.

L'une des principales différences entre les échantillons est la distribution granulométrique des particules d'argent. La pâte C présente les plus petites particules d'argent, de l'ordre de 100 à 500 nm. Cependant, ces dernières ont tendance à former des agglomérats plus volumineux. À l'inverse, la pâte D est composée de grosses particules, de l'ordre de 1 à 2 μm , beaucoup plus dispersées. C'est également la pâte dans laquelle les particules sont les plus sphériques. Finalement, les pâtes A et B, qui viennent du même fournisseur, sont composées de particules relativement similaires. La taille de ces dernières se situe entre les deux cas précédents. Contrairement à la poudre d'argent, la forme et la granulométrie des particules de fritte de verre

2. EDX : « Energy Dispersive X-ray spectrometry ».

IV.2 Caractérisation des pâtes de sérigraphie

ne semblent pas varier sensiblement d'un échantillon à l'autre. Ces particules sont très irrégulières et d'une taille de plusieurs micromètres dans tous les cas.

Des analyses ont également été réalisées par granulométrie laser, mais la forte tendance des particules à s'agglomérer (que ce soit dans l'eau ou dans l'éthanol) n'a pas permis d'obtenir des données consistantes et reproductibles.

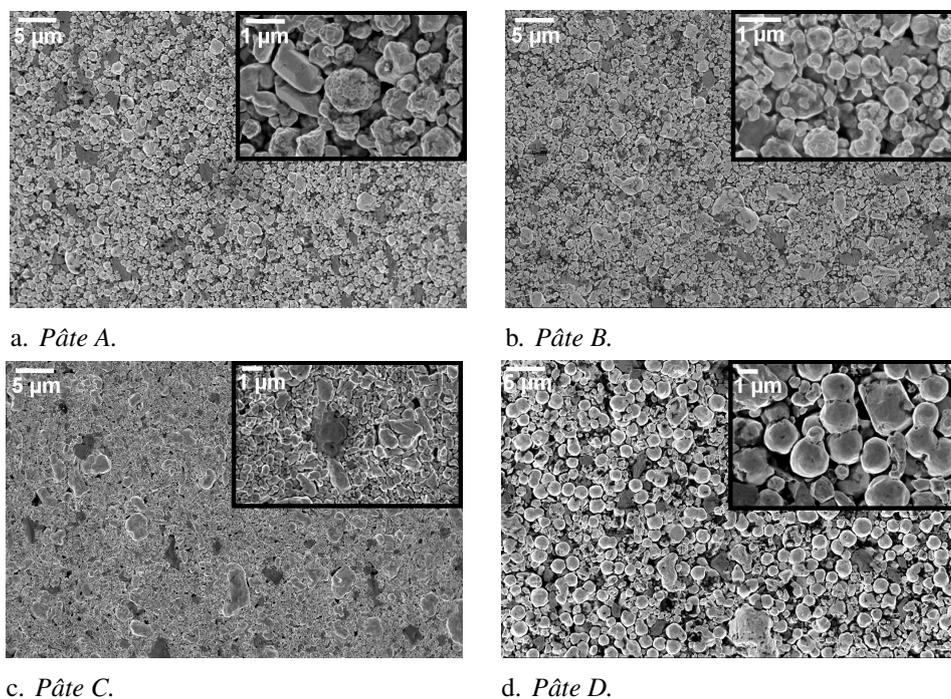


FIGURE IV.2: Images MEB des quatre pâtes après séchage à l'air des composés organiques. Des particules d'argent (gris clair) et de fritte de verre (gris foncé) ont été identifiées grâce à des analyses EDX.

IV.2.2 Caractérisations rhéologiques

Le paragraphe précédent a mis en évidence des différences entre les pâtes à l'échelle microscopique. À l'inverse, la figure IV.3 montre que leur comportement semble relativement similaire à l'échelle macroscopique. Pour tenter de les différencier, plusieurs expériences ont été menées sur un rhéomètre Anton Paar MCR301 (voir la section III.2 page 97). Le protocole expérimental et les principaux résultats de cette étude sont détaillés dans la section suivante.

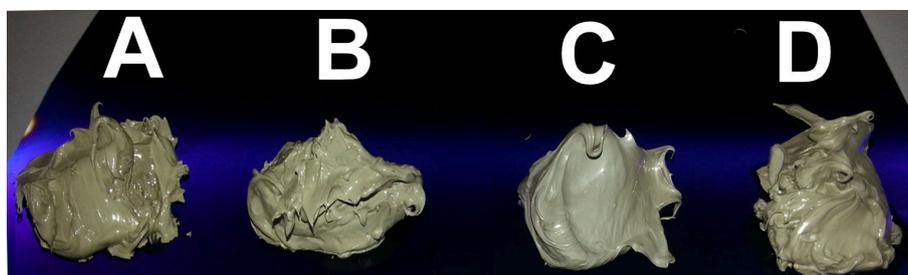


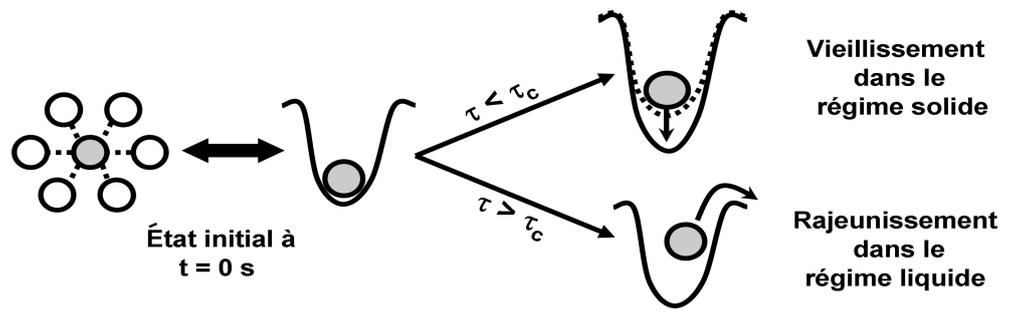
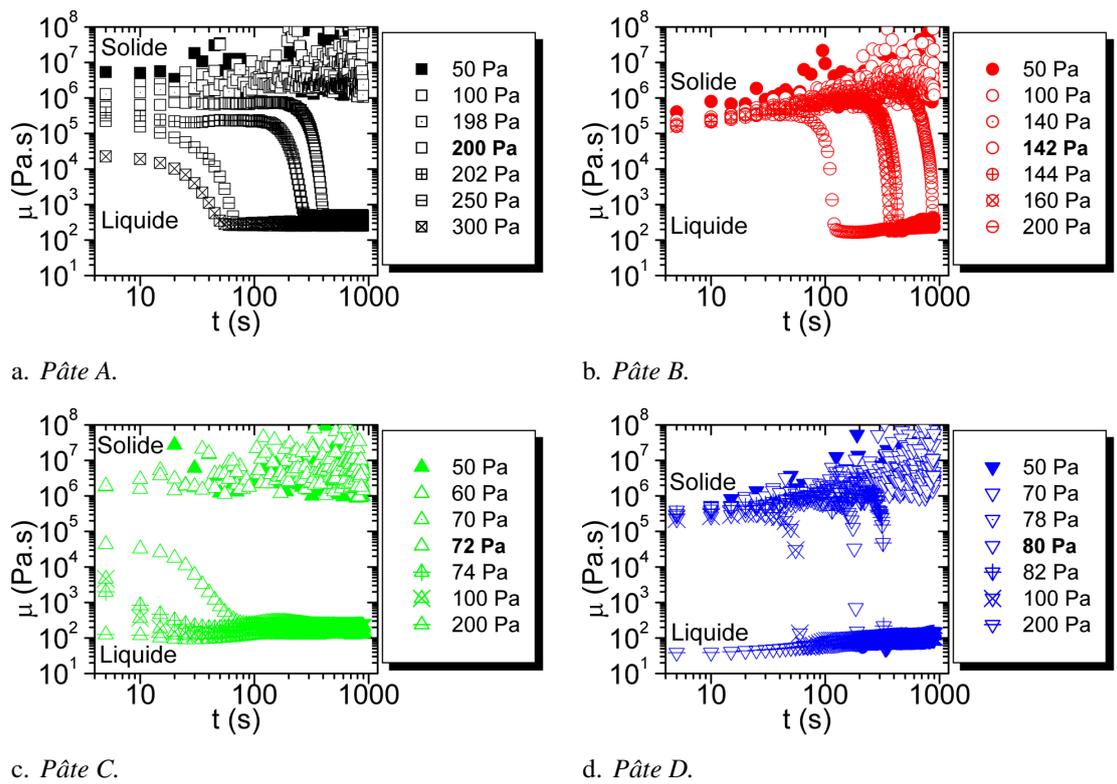
FIGURE IV.3: Photographie des pâtes A, B, C et D au repos, 10 minutes après dépôt sur une cellule bleue.

1 Mode rotation

La première étape de la caractérisation rhéologique des pâtes est l'étude des courbes d'écoulement et de viscosité. Pour construire ces dernières, des mesures à contrainte imposée ont été couplées à des mesures à taux de cisaillement imposé lors d'expériences en mode rotation réalisées à l'aide d'une géométrie plan-plan (voir la section III.2.1 page 97).

A Mesures à contrainte imposée

La figure IV.4 montre l'évolution de la viscosité μ en fonction du temps t pour différentes contraintes appliquées τ à chacune des pâtes. Toutes présentent un comportement similaire qui dépend de la valeur de la contrainte. Si cette dernière est inférieure à une contrainte seuil τ_c (le seuil d'écoulement)³, la viscosité μ augmente continuellement avec le temps. Pour chacune des pâtes, cette dernière atteint une valeur supérieure à 10^7 Pa · s, ce qui correspond à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ inférieur à 10^{-5} s⁻¹. Il faut noter que la saturation observée est due à la résolution finie du capteur du rhéomètre. À l'inverse, si la contrainte appliquée est supérieure à τ_c , la viscosité chute rapidement de 5 ordres de grandeur pour atteindre une valeur constante de l'ordre 100 Pa · s, ce qui correspond à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ supérieur à 0,1 s⁻¹.



e. Schéma du phénomène de bifurcation de la viscosité observé pour les quatre pâtes^[334,336]. Suivant la valeur de la contrainte τ appliquée, les particules sortent de leur puits de potentiel (régime liquide) ou tombent dans des puits de plus en plus profonds (régime solide).

FIGURE IV.4: Évolution de la viscosité μ en fonction du temps t lors des mesures à contrainte τ imposée et schéma du phénomène de bifurcation de la viscosité qui régit l'évolution des courbes. La contrainte seuil τ_c pour laquelle la pâte passe d'un régime solide à un régime liquide est marquée en gras pour chacune des pâtes.

3. Connue sous le terme anglais « yield stress ».

Le comportement mis en évidence sur la figure IV.4e est typique des pâtes⁴ et des matériaux granulaires. Dans la littérature spécialisée, il est associé au terme de « bifurcation de la viscosité » par de nombreux auteurs^[334–337,363–369].

Pour les très faibles contraintes de cisaillement, le réseau des forces d'interaction (entre les particules) qui assure la cohésion de la pâte n'est pas affecté. Comme schématisé sur la figure IV.4e, les particules qui la constituent sont emprisonnées dans des puits de potentiel. Cependant, leur mouvement aléatoire au sein de la microstructure peut leur permettre de trouver des positions encore plus favorables énergétiquement. Ce mécanisme est appelé « vieillissement »⁵, c'est l'un des aspects de la thixotropie. À l'échelle macroscopique, la viscosité de la pâte tend vers l'infini et le taux de cisaillement vers 0. Aucun écoulement stable ne peut avoir lieu dans ces conditions. Si la contrainte appliquée augmente sans dépasser τ_c les particules auront tendance à se déplacer, mais elles retomberont au fond du puits dès que la contrainte sera relâchée. C'est le comportement typique d'un ressort hookéen qui restaure l'énergie emmagasinée et conduit à une déformation réversible du matériau. Cependant, la présence de liquide (tel que le solvant) conduit également à une dissipation d'énergie lors de leur déplacement. C'est le comportement typique d'un amortisseur newtonien qui conduit à une déformation irréversible du matériau. D'après les considérations précédentes, la pâte peut donc être considérée comme un solide viscoélastique dans ce régime^[334,336].

Pour des contraintes supérieures à τ_c , la déformation du système devient suffisante pour détruire la microstructure. Sous l'effet des forces extérieures, les particules sautent alors de puits de potentiel en puits de potentiel en dissipant l'énergie du système sans avoir le temps de se stabiliser. Ce mécanisme est appelé « rajeunissement »⁶, c'est l'autre aspect de la thixotropie. À l'échelle macroscopique, la viscosité de la pâte et le taux de cisaillement tendent vers des valeurs finies. La pâte peut être considérée comme purement liquide dans ce régime^[334,336].

Pour résumer, le comportement observé sur la figure IV.4 est dû à la compétition entre le vieillissement et le rajeunissement des pâtes. Si le premier l'emporte, la viscosité tend vers l'infini. Si c'est le second, elle atteint une valeur finie qui se traduit par l'écoulement de la pâte. La transition entre les deux régimes qui a lieu pour les contraintes légèrement supérieures à τ_c est également due à cette compétition. Dans ce cas, la pâte commence à se déstructurer localement dès l'application de la contrainte, mais la déformation critique qui mène au changement de phase n'intervient qu'après un certain temps qui dépend de la valeur de τ ^[363].

Comme expliqué dans la section B page 49, le comportement spécifique des pâtes de sérigraphie mis en évidence précédemment permet à la fois d'éviter leur écoulement lors de la phase de remplissage de l'écran et de limiter l'affaissement des contacts après impression. Néanmoins, la valeur du seuil d'écoulement τ_c et celles de la viscosité μ_c et du taux de cisaillement $\dot{\gamma}_c$ associés (voir les équations [IV.1] et [IV.2] page 128) diffèrent d'une pâte à l'autre comme cela est précisé dans la section suivante.

B Mesures à taux de cisaillement imposé

Les expériences précédentes ont montré que les pâtes ne pouvaient pas s'écouler de manière stable si le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ était inférieur à $0,1 \text{ s}^{-1}$. Pour compléter les données, la viscosité et la contrainte de cisaillement ont donc été mesurées en fonction du temps en appliquant un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ de 1, 10, 100, 1000 et 5000 s^{-1} . Chaque mesure a été répétée trois fois. Une fois l'équilibre atteint, les données enregistrées (à $t \approx 600 \text{ s}$) ont été couplées à celles des expériences à contrainte imposée pour construire les courbes de viscosité et d'écoulement représentées sur la figure IV.5. Cette dernière montre que les mesures faites lors des deux expériences se recoupent parfaitement.

En plus d'être des fluides à seuil, les quatre pâtes présentent un comportement pseudoplastique. En

4. Ici le mot pâte est défini dans un cadre général comme un matériau à base d'éléments solides présents en suffisamment forte concentration dans un liquide pour former un réseau d'interactions continu au sein du système considéré^[336].

5. Connue sous le terme anglais « aging ».

6. Connue sous le terme anglais « (shear) rejuvenation ».

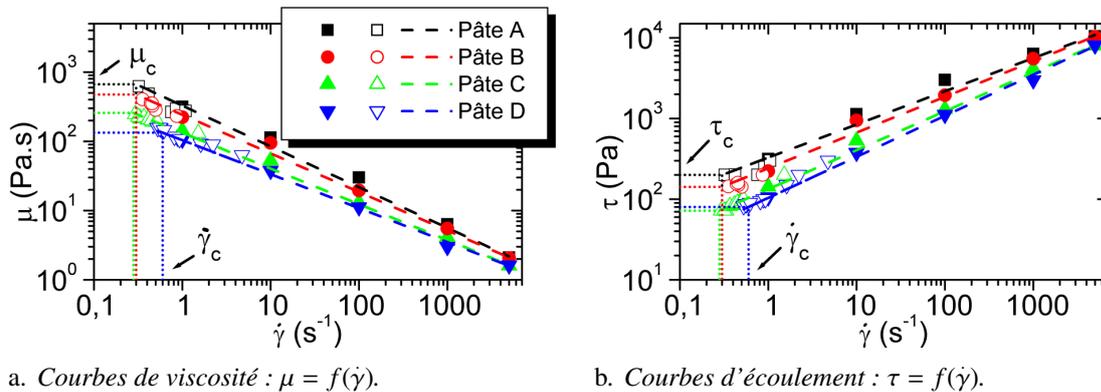
effet, toutes montrent une diminution de leur viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement. Comme expliqué dans la section B page 49, cette propriété leur permet de passer à travers l'écran lors du passage de la racle. Pour évaluer plus précisément les différences entre les pâtes, les courbes d'écoulement ont été ajustées suivant le modèle suivant^[334,336,367] :

$$\begin{cases} \tau < \tau_c & \Rightarrow & \dot{\gamma} = 0 \\ \tau > \tau_c & \Rightarrow & \tau = \tau_c \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^m \end{cases} \quad [\text{IV.1}]$$

où $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}) et τ (en Pa) sont le taux et la contrainte de cisaillement. Ces équations peuvent être facilement converties pour décrire les courbes de viscosité :

$$\begin{cases} \tau < \tau_c & \Rightarrow & \mu \rightarrow \infty \\ \tau > \tau_c & \Rightarrow & \mu = \mu_c \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^{(m-1)} \end{cases} \quad [\text{IV.2}]$$

où μ (en $\text{Pa} \cdot \text{s}$) est la viscosité. Dans les équations constitutives précédentes, $\dot{\gamma}_c$ (en s^{-1}) et μ_c (en $\text{Pa} \cdot \text{s}$) sont le taux de cisaillement et la viscosité associés au seuil d'écoulement τ_c qui ont été relevés lors des expériences précédentes. Ce modèle montre que les pâtes ne peuvent pas s'écouler à un taux de cisaillement inférieur à $\dot{\gamma}_c$ et que si $\tau < \tau_c$ (ou $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$), la viscosité tend vers l'infini. Le paramètre m (sans unité) permet de quantifier la pseudoplasticité de la pâte.



a. Courbes de viscosité : $\mu = f(\dot{\gamma})$.

b. Courbes d'écoulement : $\tau = f(\dot{\gamma})$.

FIGURE IV.5: Évolution de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les quatre pâtes. Les symboles ouverts et pleins décrivent les valeurs obtenues lors des expériences à contrainte et à taux de cisaillement imposés. Les lignes discontinues représentent l'ajustement des points expérimentaux par les équations constitutives [IV.1] et [IV.2] pour les pâtes A, B, C et D (de haut en bas) et celles en pointillés marquent le passage du régime solide au régime liquide pour chacune d'entre elles.

Les données extraites des ajustements représentés sur la figure IV.5 ont conduit à un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,99 pour chacune des pâtes. Elles sont listées dans le tableau IV.1 page 133 qui répertorie toutes les données recueillies lors des caractérisations rhéologiques. Les valeurs de m et $\dot{\gamma}_c$ ne changent pas sensiblement entre les échantillons. En accord avec les données habituellement obtenues sur d'autres types de pâte^[334,336], elles sont comprises respectivement entre 0,40 et 0,51 et entre 0,30 et 0,60 s^{-1} . À l'inverse, τ_c varie de 72 Pa pour la pâte C à 200 Pa pour la pâte A et μ_c varie de 130 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ pour la pâte D à 660 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ pour la pâte A. La valeur de la viscosité à 5000 s^{-1} est également rapportée dans le tableau IV.1. Elle montre que l'ordre précédent est respecté pour les forts taux de cisaillement. Il faut également noter que les pâtes C et D présentent des caractéristiques relativement proches.

Les résultats précédents ont montré que les pâtes étudiées présentent un seuil d'écoulement et qu'elles sont thixotropes et pseudoplastiques. Ainsi, toutes répondent au cahier des charges du procédé de sérigraphie décrit dans la section B page 49. Toutefois, il semble prématuré de prévoir leur comportement lors du procédé de sérigraphie sur la base des données recueillies jusqu'à présent. Bien qu'elles permettent d'avoir une première évaluation du comportement des pâtes, ces expériences souffrent de plusieurs limitations. D'un côté, le mode rotation du rhéomètre impose un mouvement perpétuel à l'échantillon, ce qui

diffère des conditions rencontrées lors de l'impression. De plus, les mesures à contrainte imposée ont montré que les pâtes se comportent comme des solides lorsque la contrainte appliquée est très faible. Leur viscosité étant infinie dans cette région, il est difficile d'obtenir des informations quantitatives et consistantes en les caractérisant à l'aide de modèles réservés aux liquides. D'un autre côté, la viscosité à 5000 s^{-1} donne des informations préliminaires quant à leur comportement dans des conditions similaires à celles de l'étape d'impression. En effet, le taux de cisaillement lors de l'étape d'impression atteint généralement 1000 à $10\,000 \text{ s}^{-1}$ sous l'effet des différentes forces de cisaillement dues à l'application de la racle^[200,201]. Cependant, le protocole expérimental appliqué ici diffère largement du procédé de sérigraphie. Dans ce cas, l'application d'un taux de cisaillement constant en fonction du temps n'est pas représentative de l'étape d'impression durant laquelle la pâte traverse l'écran très rapidement. Pour répondre à ces problématiques, des expériences en mode oscillatoire ont été menées comme cela est expliqué dans la section suivante.

2 Mode oscillatoire

Grâce aux expériences en mode oscillatoire, il est possible de mesurer les contributions visqueuse (liquide) G'' et élastique (solide) G' (voir la section III.2.2 page 99). Elles semblent donc bien indiquées pour caractériser les pâtes de sérigraphie, dont le comportement viscoélastique a été mis en évidence dans la section précédente. Plusieurs travaux traitant de l'étude de la sérigraphie pour la métallisation des cellules^[100,103] ou pour d'autres applications (telles que l'impression des circuits imprimés ou des piles à combustible) ont déjà validé cette approche^[187,189-199].

Dans un cadre général, le comportement viscoélastique d'une pâte quelconque peut être modélisé par le modèle de Kelvin-Voigt. Il représente l'association en parallèle d'un ressort hookéen et d'un amortisseur newtonien décrite par l'équation constitutive suivante^[334,336] :

$$\tau = G\gamma + \mu\dot{\gamma} \quad \Longleftrightarrow \quad \dot{\gamma} = \frac{\tau}{\mu} - \frac{G\gamma}{\mu} \quad [\text{IV.3}]$$

où G (en Pa) et μ (en Pa · s) sont le module élastique du ressort et la viscosité de l'amortisseur. En appliquant une déformation sinusoïdale (voir l'équation [III.7] page 99) à un matériau décrit par ce modèle, la contrainte résultante est donnée par^[334,336] :

$$\tau = G\gamma_0 \sin(\omega t) + \mu\omega\gamma_0 \cos(\omega t) \quad [\text{IV.4}]$$

En comparant cette équation avec la relation [III.14] page 100, les contributions visqueuse et élastique mesurées en mode oscillatoire sont données^[334,336] par $G' = G$ et $G'' = \mu\omega$, avec ω la fréquence angulaire de cisaillement (en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$). Par conséquent, le comportement d'une pâte en fonction de G' et G'' est donné par :

$$\tau = G'\gamma + \frac{G''}{\omega}\dot{\gamma} \quad \Longleftrightarrow \quad \dot{\gamma} = \tau \frac{\omega}{G''} - \frac{G'\omega}{G''}\gamma \quad [\text{IV.5}]$$

Cette relation reste valide lorsque la déformation γ est mesurée lors de l'application d'une contrainte de cisaillement sinusoïdale τ (voir les relations [III.17] et [III.18] page 101) comme c'est le cas dans la suite de ces travaux.

Ainsi, l'équation [IV.5] montre que si G' et G'' sont élevés, la pâte se déforme moins vite et la déformation finale est moins importante. En modulant l'amplitude τ_0 de la contrainte de cisaillement oscillante pour simuler les différentes étapes de la sérigraphie décrites sur la figure II.2 page 47, il est possible d'évaluer à la fois l'imprimabilité⁷ d'une pâte et sa tendance à s'affaisser après impression. Dans le cas de la métallisation des cellules, il faut que la déformation de la pâte γ atteigne rapidement une forte valeur lors de l'étape

7. Dans ce chapitre, la notion d'imprimabilité traduit la plus ou moins grande facilité avec laquelle la pâte traverse l'écran lors de la seconde étape d'un dépôt par sérigraphie.

d'impression pour que cette dernière puisse traverser facilement l'écran. Au contraire, la déformation doit être aussi faible que possible une fois la pâte déposée afin de limiter son affaissement et garantir un fort ratio AR des contacts. Par conséquent, G' et G'' doivent être aussi faibles que possible dans le premier cas et ils doivent être aussi élevés que possible dans le second cas. Comme expliqué dans le paragraphe III.2.2 page 99, le module complexe $|G^*|$ et l'angle de phase δ peuvent également être analysés pour obtenir des informations sur la résistance globale de l'échantillon (due aux deux composantes) et sur la prédominance des caractères visqueux (G'') ou élastique (G').

A Balayage en amplitude

La première étape de ces expériences est d'identifier la valeur de la contrainte τ_0 à appliquer lors des trois étapes du programme de simulation. Pour ce faire, les quatre pâtes ont été sollicitées à l'aide d'une rampe de contraintes τ_0 (balayage en amplitude)⁸ variant de 1 à 10 000 Pa en 10 min. Une fréquence d'oscillation de 1 Hz a été choisie pour simuler l'impression d'une cellule par seconde, ce qui correspond à la cadence d'impression typique d'une ligne de sérigraphie (voir la section 1 page 47). Chaque expérience a été répétée trois fois.

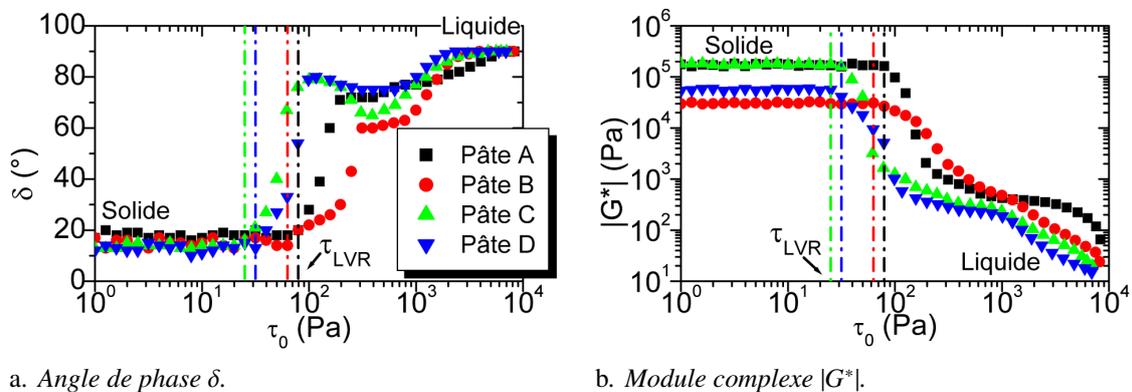


FIGURE IV.6: Évolution de l'angle de phase et du module complexe lors d'un balayage en amplitude en mode oscillatoire. Les lignes discontinues marquent la fin du DVEL et le passage de l'état solide à l'état liquide pour les pâtes C, D, B et A (de gauche à droite).

La figure IV.6 montre que toutes les pâtes ont un comportement similaire. Toutes les courbes sont caractérisées par un plateau pour les faibles valeurs de τ_0 . C'est le domaine de viscoélasticité linéaire (DVEL⁹ ou LVR¹⁰). Dans cette région, les pâtes ont un comportement solide traduit par un faible angle de phase ($G' \gg G''$). Par ailleurs, comme δ diffère de 0° ($G'' \neq 0$ Pa), la viscoélasticité mise en évidence lors des expériences en mode rotation est confirmée. À l'échelle microscopique, les particules bougent autour de leur position d'équilibre. La nature oscillante de la contrainte appliquée leur permet de monter et de retomber dans leur puits de potentiel (comportement solide), mais leur mouvement dans le liquide qui les entoure induit une dissipation d'énergie (comportement liquide). La valeur de τ_0 n'est toutefois pas suffisante pour briser les interactions cohésives au sein du réseau. Cette hypothèse est confirmée par la valeur constante du module complexe $|G^*|$ qui traduit le comportement typique d'un ressort hookéen, c'est-à-dire une relation linéaire entre la contrainte appliquée et la déformation macroscopique de l'échantillon. Comme $|G^*| > 10^4$ Pa, les pâtes sont très résistantes dans cette région.

Lorsque τ_0 dépasse la valeur seuil τ_{LVR} , δ tend vers 90° ($G' \ll G''$). Dans le même temps, $|G^*|$ chute de plusieurs ordres de grandeur. Ces deux observations confirment le passage d'un état viscoélastique solide à l'état liquide. En reprenant le modèle de Kelvin-Voigt (voir l'équation [IV.3] page 129), cette transition a

8. Connu sous le terme anglais « stress sweep ».

9. DVEL : Domaine de ViscoElasticité Linéaire.

10. LVR : « Linear Viscoelastic Region ».

lieu lorsque^[336] :

$$\tau_{LVR} = G_{LVR}\gamma_{LVR} \quad [IV.6]$$

où τ_{LVR} (en Pa) est la contrainte à appliquer pour que le ressort caractérisé par un module G_{LVR} (en Pa) atteigne la déformation γ_{LVR} . D'après la modélisation décrite dans la section précédente, le comportement des pâtes à l'état liquide est seulement influencé par le taux de cisaillement (voir l'équation [IV.1] page 128). Par conséquent, le module élastique G' et l'angle de phase δ devraient être égaux à 0 Pa et 90° dès que la transition a lieu. Cependant, la figure IV.6 montre que le passage de l'état solide à l'état liquide est progressif. Dans le cas des polymères, un tel phénomène est généralement associé à un changement progressif de leur structure interne. Pour les pâtes, il est plus probable que cette évolution soit due à une modification locale qui se généralise dans l'entrefer du rhéomètre plutôt qu'à la présence d'élasticité dans le régime liquide^[334,336,364,370]. En d'autres termes, l'équilibre est rompu par certaines particules qui sortent de leur puits de potentiel grâce à l'application d'une contrainte suffisante. Au fur et à mesure que cette dernière augmente, la déstructuration du réseau se propage spatialement jusqu'à ce que le liquide envahisse totalement l'entrefer. La résistance de l'échantillon est alors grandement diminuée comme le démontre la faible valeur de $|G^*|$ (<100 Pa).

Comme le soulignent les données rapportées dans le tableau IV.1 page 133, la valeur de τ_{LVR} qui marque le début de la transition diffère d'une pâte à l'autre. Il faut noter que τ_{LVR} est liée à la contrainte seuil déterminée lors des expériences en mode rotation. Cependant, le caractère thixotrope des pâtes étudiées induit une modification de leurs propriétés en fonction du temps. Le seuil d'écoulement de tels matériaux n'est donc pas une caractéristique intrinsèque et il dépend du protocole expérimental^[337,369,371]. Néanmoins, la tendance observée dans les expériences précédentes est respectée. La pâte A présente un DVEL ($\tau_{LVR} = 79$ Pa) plus long que les pâtes B, D, et C ($\tau_{LVR} = 63, 31$ et 25 Pa). La figure IV.6 montre également que les pâtes ne possèdent pas toutes la même résistance. Dans le régime solide (dans le DVEL), les pâtes A et C sont caractérisées par un module complexe moyen $|G_{LVR}^*|$ supérieur à celui des pâtes D et B. Dans le régime liquide (lorsque $\delta = 90^\circ$, ce qui correspond à $\tau_0 = 10\,000$ Pa), ce sont les pâtes A et B qui possèdent un module complexe supérieur aux deux autres, en accord avec les courbes de viscosité de la figure IV.5 page 128.

Ainsi, ces expériences montrent qu'il est important de différencier les propriétés des pâtes suivant leur état. La résistance à l'état solide ne préfigure pas celle à l'état liquide et inversement. Par exemple, la pâte C qui présente l'une des plus faibles viscosités à l'état liquide (voir la figure IV.5 page 128) est aussi celle qui résiste le plus à la contrainte à l'état solide. Il faut également souligner que cette pâte a un comportement qui peut paraître paradoxal. Intuitivement, il est attendu qu'une pâte qui se déforme peu dans le régime solide (fort $|G_{LVR}^*|$) passe plus difficilement à l'état liquide (fort τ_{LVR}), pourtant la pâte C qui présente la plus grande résistance à l'état solide est aussi celle dont le DVEL est le plus court. En reprenant l'équation [IV.6], cette observation s'explique par une déformation γ_{LVR} inférieure à celle des autres pâtes.

B Simulation de la sérigraphie

Comme les expériences précédentes ont montré que les pâtes étaient thixotropes et viscoélastiques, leur comportement dépend à la fois de la contrainte appliquée et de leur état lors de l'application de cette dernière. Pour obtenir des informations consistantes sur leur imprimabilité et leur tendance à s'affaisser, il est nécessaire d'étudier leurs propriétés en prenant en compte ces limitations. La dernière étape de cette caractérisation rhéologique est donc la simulation des trois étapes du procédé de sérigraphie. A l'aide des données extraites des expériences de balayage en amplitude, des valeurs de τ_0 égales à 10, 3000 et 10 Pa ont été choisies pour simuler les contraintes subies par la pâte lors des trois étapes décrites sur la figure II.2 page 47. Elles ont été sélectionnées pour reproduire l'état de la pâte sur l'écran (état solide), lors de la traversée de l'écran et du transport vers la cellule (état liquide) et après impression (état solide). La durée des différentes étapes a été fixée pour acquérir un nombre de points suffisamment élevé pour analyser les

données. Une fréquence de 1 Hz a été maintenue tout au long des expériences pour les raisons évoquées précédemment.

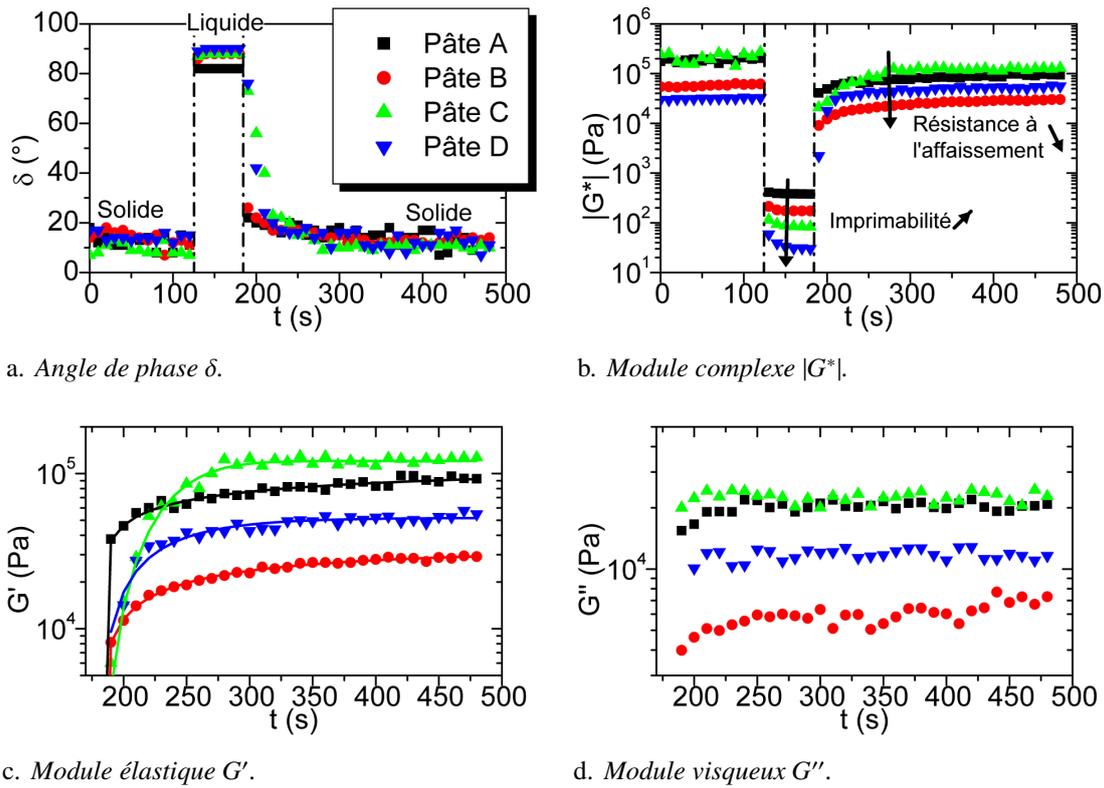


FIGURE IV.7: Évolution de l'angle de phase et du module complexe lors de la simulation des trois étapes (délimitées par des lignes discontinues) de la sérigraphie en mode oscillatoire (a et b) et zoom sur l'évolution des modules élastique et visqueux lors de l'étape de post-impression (c et d). Les lignes continues représentent l'ajustement des points expérimentaux par l'équation [IV.7].

La figure IV.7 montre que toutes les pâtes sont à l'état solide lors de la première étape. En accord avec les résultats précédents, elles présentent un angle de phase de l'ordre de 10 à 20° et un module complexe supérieur à 10^4 Pa pour une contrainte de 10 Pa. Lorsque la contrainte appliquée passe à 3000 Pa, toutes se déstructurent et passent à l'état liquide comme c'est le cas lors de l'étape d'impression des contacts. Comme $\delta \approx 90^\circ$, la valeur du module complexe est presque exclusivement due sa composante visqueuse G'' . Les valeurs rapportées dans le tableau IV.1 permettent de classer les pâtes selon leur imprimabilité. La pâte A qui présente la plus forte résistance à la contrainte dans cet état ($G'' = 388$ Pa) est la moins imprimable, elle est suivie par les pâtes B, C et D ($G'' = 181, 91$ et 37 Pa). Lors de la troisième étape, l'application d'une faible contrainte entraîne un rapide retour à l'état solide pour toutes les pâtes comme le montre l'angle de phase qui tend de nouveau vers 10 à 20°. Cette évolution traduit la restructuration (recouvrance) de la pâte. Par la suite, la croissance de $|G^*|$ indique que le réseau rhéologique continue de se renforcer par vieillissement (voir la section A page 126).

Comme expliqué précédemment, plus G' et G'' sont élevés, moins la déformation finale de la pâte est importante et plus elle est retardée. Ainsi, un module complexe élevé traduit une forte résistance à l'affaissement. Néanmoins, la valeur de δ dans cette région indique que $|G^*|$ est bien plus affecté par sa composante élastique G' que par sa composante visqueuse G'' . Pour caractériser plus précisément la tendance des pâtes à s'affaisser, l'évolution de G' en fonction du temps a donc été ajustée suivant la relation empirique suivante^[104] :

$$G' = G'_\infty - (G'_\infty - G'_0) \exp(-kt^p) \quad \text{[IV.7]}$$

où G'_0 et G'_∞ (en Pa) représentent la valeur du module élastique au début de la troisième étape (égale à la valeur de G' à la fin de la seconde étape) et à un temps infiniment long, k (en s^{-1}) et p sont liés à la ciné-

IV.2 Caractérisation des pâtes de sérigraphie

tique de vieillissement de la pâte durant cette étape. Les données extraites des ajustements représentés sur la figure IV.7c ont conduit à un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,90 pour chacune des pâtes. Elles sont listées dans le tableau IV.1. Selon les valeurs de G'_∞ , la pâte C est celle qui sera la moins déformée après un temps infini ($G'_\infty = 120$ kPa). Elle est suivie par les pâtes A, D et B ($G'_\infty = 173, 55$ et 31 kPa). Ces résultats recoupent ceux obtenus dans le DVEL lors du balayage en amplitude. Cependant, les paramètres k et p diffèrent d'une pâte à l'autre. Bien que la pâte C ait un module élastique G'_∞ supérieur aux autres, l'évolution de G' est plus lente pour cette dernière. Comme les pâtes sont rapidement séchées sur une ligne industrielle (environ 20 s après l'impression), la cinétique du vieillissement est également une caractéristique importante. Par conséquent, la valeur de G' mesurée 20 s après le début de la troisième étape (200 s depuis le début de l'expérience) est également rapportée dans le tableau IV.1. Dans ce cas, c'est la pâte A ($G'_{@200s} = 46$ kPa) qui présente la plus grande résistance à la contrainte. Elle est suivie des pâtes C, D et B ($G'_{@200s} = 15, 14$ et 11 kPa).

3 Conclusions

Pour résumer cette section, il a d'abord été montré que les pâtes de sérigraphie sont des matériaux relativement complexes. En dessous du seuil d'écoulement, elles présentent toutes les propriétés d'un solide viscoélastique. Une fois que ce seuil est dépassé, elles changent d'état pour basculer dans le régime liquide. Ces informations ont été vérifiées lors d'expériences en mode oscillatoire. Par ailleurs, il est important de différencier leurs propriétés dans les deux régimes. La simulation du procédé de sérigraphie a finalement permis d'obtenir des informations quant à leur comportement attendu lors de l'impression. Selon les données rapportées dans le tableau IV.1, la pâte A sera plus difficile à imprimer que les pâtes B, C et D et elle donnera des contacts présentant un ratio AR supérieur à ceux imprimés avec les pâtes C, D et B.

Symbole (unité)	Pâte A	Pâte B	Pâte C	Pâte D
Expériences à contrainte et taux de cisaillement imposés en mode rotation				
τ_c (Pa)	200±2	142±2	72±2	80±2
$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	0,30±0,10	0,30±0,10	0,28±0,10	0,60±0,10
m	0,41±0,05	0,44±0,03	0,48±0,03	0,51±0,05
μ_c (Pa · s)	660±200	470±150	260±90	130±20
$\mu_{\dot{\gamma}=5000s^{-1}}$ (Pa · s)	2,10±0,04	2,10±0,14	1,60±0,08	1,61±0,09
Expériences de balayage en amplitude en mode oscillatoire				
τ_{LVR} (Pa)	79±10	63±10	25±10	31±10
$ G_{LVR}^* $ (kPa)	173±8	31±2	178±4	55±2
$ G_{\delta=90^\circ}^* $ (Pa)	66±3	24±1	20±1	15±1
Expériences de simulation de la sérigraphie en mode oscillatoire				
$G''_{2^{nd} \acute{e}tape}$ (Pa)	388±65	181±61	91±10	37±4
G'_0 (Pa)	51±10	6,0±0,1	3,0±0,1	0,09±0,03
$G'_{@200s}$ (kPa)	46±10	11±1	15±1	14±3
G'_∞ (kPa)	118±22	33±1	120±15	52±1
k (s ⁻¹)	0,15±0,02	0,071±0,006	(5±4)·10 ⁻⁴	0,02±0,10
p	0,41±0,08	0,60±0,03	1,8±0,2	1,0±0,1

TABLE IV.1: Principales données extraites lors de la caractérisation rhéologique des pâtes de sérigraphie.

IV.3. Influence des principaux paramètres d'impression sur les propriétés géométriques des contacts

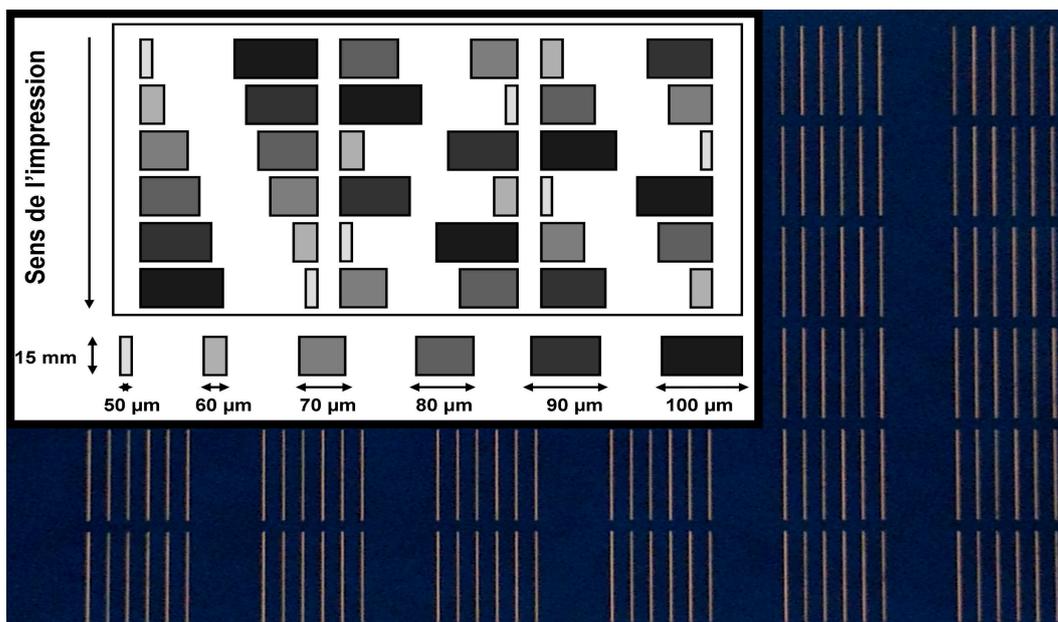
IV.3.1 Description du plan d'expériences

Comme cela a été introduit au début de ce chapitre, un plan factoriel complet $2^3 1^4 1^6$ (216 combinaisons) a été mis en place pour permettre l'étude des principaux paramètres (ou facteurs) et de leurs interactions lors du procédé de sérigraphie sur la ligne industrielle de MPO-Energy (voir le paragraphe III.3.1 page 101). Les quatre pâtes précédentes ont été imprimées avec 9 écrans différents (E1 à E9). Leurs spécifications sont résumées dans le tableau IV.2. Ils diffèrent par leur fraction ouverte (OA) et par la hauteur de la couche d'émulsion (EOM). Sur chacun d'entre eux, le design « test » schématisé sur la figure IV.8a a été reproduit. Il est composé de 6 motifs de 15 mm de long et d'une ouverture w_m de 50, 60, 70, 80, 90 et 100 μm . Pour éviter, un effet potentiel de la tête de sérigraphie, chacune d'entre elles a été dupliquée 6 fois de manière aléatoire. Le design test a également été reproduit 6 fois. Finalement, chaque type d'ouverture est répétée 36 fois sur chaque écran. Les essais ont été menés aléatoirement et tous les autres facteurs (cadence d'impression, distance snap-off, etc.) ont été maintenus constants pour éviter une potentielle altération des données. De même, les paramètres du recuit n'ont pas été modifiés.

Définition du domaine expérimental						
Facteur	Niveau					
	1	2	3	4	5	6
F1 : Pâte	A	B	C	D		
F2 : Ouverture w_m	50 μm	60 μm	70 μm	80 μm	90 μm	100 μm
F3 : Fraction ouverte OA	36 %	50 %	60 %			
F4 : Épaisseur de la couche d'émulsion EOM	10 μm	15 μm	20 μm			

Spécifications des écrans utilisés					
Écran	Nombre de fils (fils/in-fils/cm)	Diamètre des fils d_f (μm)	Fraction ouverte OA (%)	Épaisseur de la couche d'émulsion EOM (μm)	Épaisseur de l'écran h_E (μm)
E1	400 - 157	25	36	10	28
E2	400 - 157	25	36	15	33
E3	400 - 157	25	36	20	38
E4	325 - 128	23	50	10	33
E5	325 - 128	23	50	15	38
E6	325 - 128	23	50	20	43
E7	300 - 118	20	60	10	34
E8	300 - 118	20	60	15	39
E9	300 - 118	20	60	20	44

TABLE IV.2: Codage des facteurs et des niveaux du plan factoriel complet $2^3 1^4 1^6$ mis en place lors des tests d'impression et résumé des spécifications des 9 écrans utilisés lors des tests d'impression. Leur épaisseur a été calculée grâce à l'équation [II.5] page 48 à partir des informations fournies par le fabricant (d_f , OA et EOM).



a. Photographie d'un design test imprimé sur une cellule bleue lors des essais d'impression. L'encart schématise l'une des six colonnes. Chacune d'entre elles est composée de six groupes de motifs (caractérisés par six ouvertures différentes) disposés de manière aléatoire.

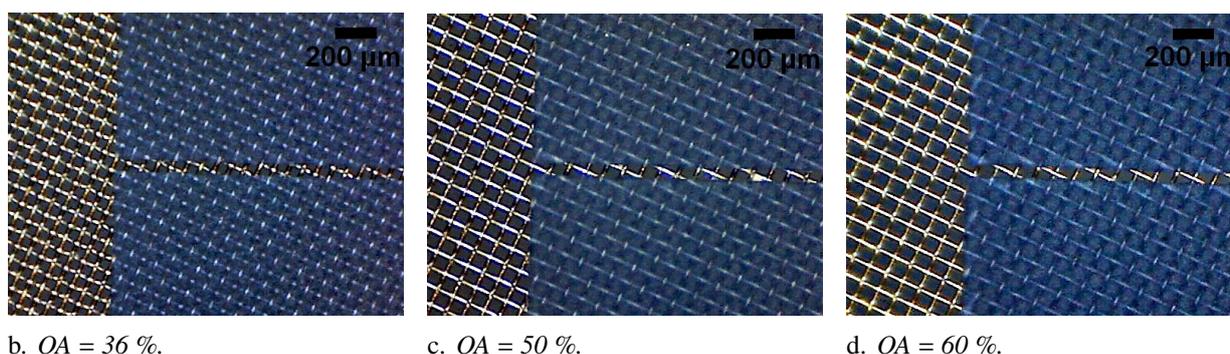


FIGURE IV.8: Photographie du design test imprimé sur une cellule bleue. Il a été reproduit sur chacun des 9 écrans utilisés lors du plan factoriel complet (voir le tableau IV.2). Les photographies de 3 écrans illustrent les différentes fractions ouvertes OA.

Pour chaque combinaison pâte/écran, 20 cellules ont d'abord été imprimées (non considérées lors de l'analyse des dépôts) pour atteindre un régime d'équilibre sur la ligne. Par la suite, un lot mixte de 100 cellules bleues a été utilisé. Parmi celles-ci, 10 cellules ont été choisies aléatoirement pour être caractérisées après dépôt, séchage (≈ 20 s après l'impression) et recuit des contacts. La hauteur et la largeur des 216 lignes imprimées sur chaque cellule (10 points de mesure par ligne) ont été systématiquement mesurées à l'aide du microscope Nikon VMR3020 (voir la section III.4.1 page 105). Trois réponses ont été considérées pour analyser l'influence des facteurs et des interactions sur les résultats :

- *Le ratio hauteur/largeur AR* ($= h_f/w_f$) *des contacts* : comme expliqué dans le chapitre II, c'est l'une des figures de mérite de la métallisation. Par ailleurs, il devrait être influencé par la résistance à l'affaissement des pâtes après impression, ce qui permettrait de corréler les résultats des caractérisations rhéologiques et ceux des tests d'impression.
- *La section A_f* ($= F_f \times h_f \times w_f$) *des contacts* : cette réponse permet d'obtenir des informations sur le volume de pâte et sur la masse d'argent déposée. En outre, elle devrait être influencée par l'imprimabilité des pâtes, ce qui permettrait de corréler les résultats des caractérisations rhéologiques et ceux des tests d'impression.

□ Le coefficient de variation c_v (de A_f et AR)¹¹ : il permet d'estimer la reproductibilité des impressions et (surtout) l'influence des différents facteurs sur l'efficacité de la consommation de pâte. En effet, l'argent qui se trouve au-dessus de la section minimale du contact sera utilisé inutilement car il ne sert pas ou peu à l'extraction des électrons. Il faut également souligner que cette réponse est liée au risque d'interruption des contacts.

La méthodologie d'analyses des résultats décrite dans la section III.5 page 107 a été utilisée pour traiter les résultats. Par ailleurs, l'évolution de la hauteur et de la largeur des lignes est présentée pour expliciter l'influence des différents facteurs sur les trois réponses.

IV.3.2 Analyse de la variance

La figure IV.9 démontre la complexité du procédé de sérigraphie. Les quatre facteurs considérés et des interactions allant jusqu'au troisième ordre (interactions entre trois facteurs) ont une influence statistiquement significative sur chacune des trois réponses. Cependant, certains d'entre eux ont un effet plus important. Les variations du ratio AR et du coefficient de variation c_v sont principalement affectées par la pâte (facteur $F1$) et l'ouverture du motif (facteur $F2$), mais aussi par les interactions entre l'épaisseur de la couche d'émulsion et la fraction ouverte (interaction $F3 \times F4$) et entre la pâte et l'ouverture (interaction $F1 \times F2$). Par ailleurs, l'interaction entre l'ouverture et l'épaisseur de la couche d'émulsion (interaction $F2 \times F4$) a une influence sur le ratio AR , mais pas sur c_v . La section A_f des contacts est également influencée par ces interactions, mais ces dernières restent secondaires en comparaison de l'effet individuel de l'ouverture et de la pâte. Bien que les pâtes utilisées n'aient pas la même composition, ni les mêmes propriétés rhéologiques, l'interaction entre le facteur pâte et les spécifications de l'écran autres que l'ouverture (somme des interactions $F1 \times F3$, $F1 \times F4$ et $F1 \times F3 \times F4$) n'a que peu d'importance en comparaison de leur effet individuel. Par conséquent, le choix de l'écran dépend peu de la pâte utilisée lors de l'optimisation de l'étape de métallisation des cellules (sur l'espace expérimental étudié). Au contraire, il semble nécessaire de prendre en compte les propriétés de celle-ci lorsqu'il faut choisir l'ouverture des motifs.

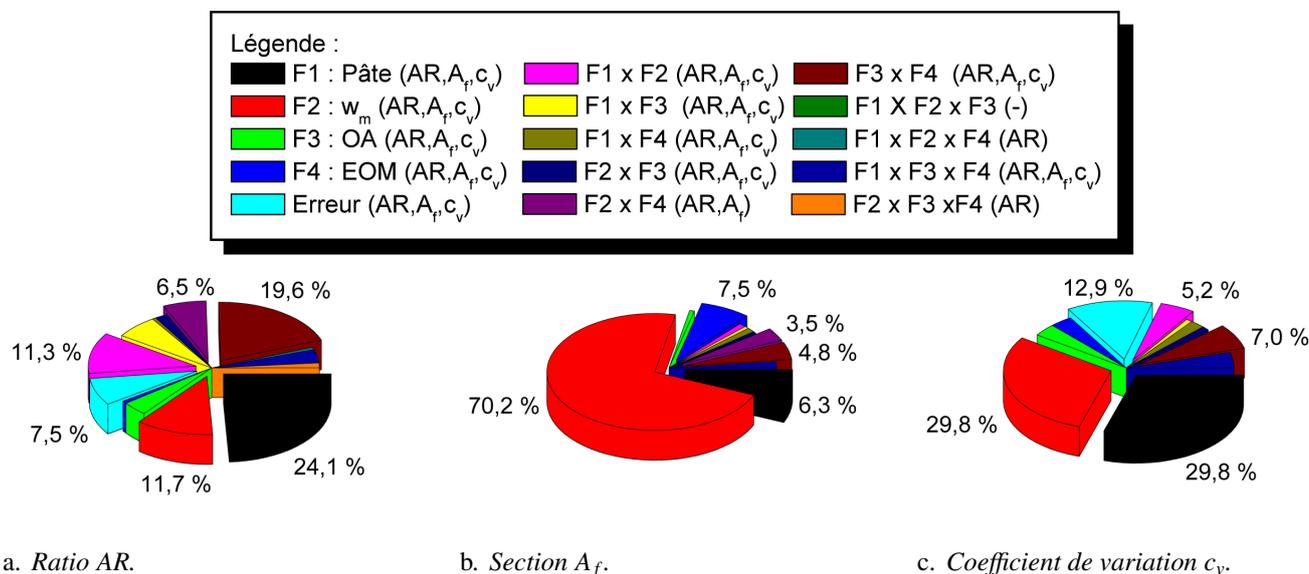


FIGURE IV.9: Diagrammes circulaires représentant la contribution de chaque facteur et interaction aux variations totales des trois réponses. $F_i \times F_j$ représente l'interaction entre les facteurs F_i et F_j . Les facteurs et interactions statistiquement significatifs pour chacune des trois réponses sont donnés dans la légende.

11. Le coefficient de variation calculé pour la section A_f est identique à celui calculé pour le ratio AR . Il est donné par :

$$c_v = \sqrt{(\sigma_{h_f}/h_f)^2 + (\sigma_{w_f}/w_f)^2}, \text{ où } \sigma \text{ est l'écart type de la mesure.}$$

IV.3.3 Effet des principaux paramètres

En considérant les 216 combinaisons étudiées, des valeurs moyennes de $0,223$, $975,4 \mu\text{m}^2$, $21,79 \%$, $86,7 \mu\text{m}$ et $18,9 \mu\text{m}$ ont été obtenues pour le ratio AR , la section A_f , le coefficient de variation c_v , la largeur w_f et la hauteur h_f des contacts. Il faut noter que la section des contacts a été corrigée par un facteur $F_f = 0,57$ quelle que soit la combinaison imprimée pour prendre en compte la forme non rectangulaire des contacts (voir les sections III.6.5 page 121 et IV.4.2 page 144).

1 Effet de la pâte et corrélation avec les caractérisations rhéologiques

La figure IV.10 confirme que le choix de la pâte affecte considérablement les trois réponses. En accord avec les conclusions de la caractérisation rhéologique et la valeur de $G'_{@200s}$ (voir la figure IV.7 page 132 et le tableau IV.1 page 133), la pâte A (niveau 1) permet d'imprimer des contacts avec un ratio supérieur ($AR = 0,253$) aux pâtes C, D et B ($AR = 0,218, 0,213$ et $0,207$ pour les niveaux 3, 4 et 2). Ainsi, ces résultats démontrent la fiabilité des expériences rhéologiques pour évaluer le comportement des pâtes après impression. Par ailleurs, ils montrent que la cinétique de recouvrance est un aspect crucial pour contrôler le ratio des contacts (comparer les valeurs de $G'_{@200s}$ et de G'_{∞}). Comme la largeur w_f des contacts imprimés avec les pâtes A, B, et C est comparable, ce sont principalement les variations de la hauteur h_f qui régissent l'évolution du ratio (voir les niveaux 1, 2 et 3 sur les figures IV.10a, IV.10d et IV.10e). Pour la pâte D (niveau 4), la largeur élevée des contacts est contrebalancée par une hauteur équivalente à celle des lignes déposées avec la pâte A.

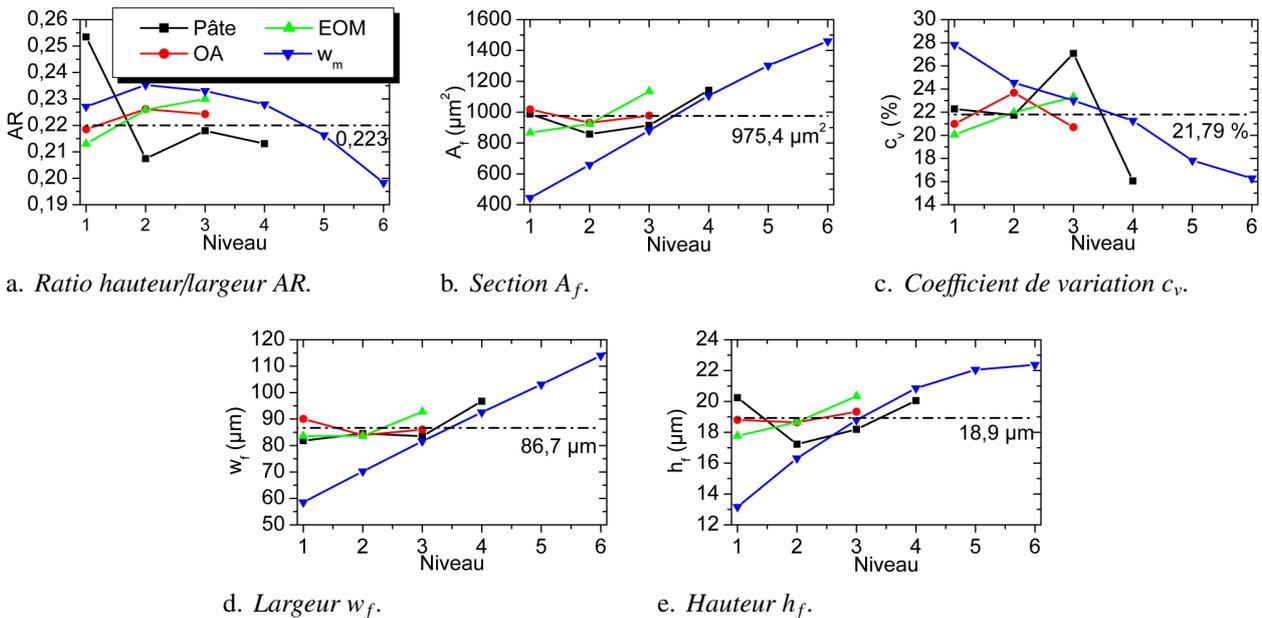


FIGURE IV.10: Effet des principaux facteurs sur les résultats des tests d'impression. Chaque point représente la moyenne obtenue en fixant le facteur considéré (pâte, EOM, OA et w_m) au niveau x_i ($x_i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) correspondant et en faisant varier tous les autres facteurs. Par exemple, la valeur du ratio AR pour la pâte au niveau 1 représente la moyenne des ratios AR mesurés pour les 54 combinaisons ($9 \text{ écrans} \times 6 \text{ ouvertures}$) imprimées avec la pâte A. Les lignes discontinues correspondent à la moyenne obtenue pour toutes les impressions. Voir le tableau IV.2 page 134 pour la définition des niveaux propres à chaque facteur.

Logiquement, les disparités de hauteur et de largeur des dépôts se retrouvent sur l'évolution de la section A_f . La pâte D donne des contacts possédant une section plus importante ($A_f = 1141,3 \mu\text{m}^2$) que les pâtes A, C, et B ($A_f = 988,0, 914,6$ et $857,7 \mu\text{m}^2$). Ici, l'accord avec les expériences rhéologiques est plus mitigé (évaluation de l'imprimabilité des pâtes). Bien que la tendance générale soit respectée comme

le montre la concordance entre l'évaluation de l'imprimabilité (valeur de $G''_{2^{nd} \acute{e}tape}$ rapportée dans le tableau IV.1 page 133) et la section des contacts déposés avec les pâtes B, C et D, la pâte A devrait être celle qui donne les contacts les moins volumineux ($G''_{2^{nd} \acute{e}tape}$ plus élevé). Plusieurs hypothèses peuvent supporter la disparité entre les propriétés rhéologiques et les tests d'impression. En particulier, les mécanismes suivants ont pu biaiser l'analyse des résultats :

- D'une part, la simulation du procédé de sérigraphie a été réalisée en fixant la valeur de la contrainte de cisaillement alors que cette dernière dépend de l'ouverture et des propriétés de l'écran^[200,201]. Par conséquent, l'imprimabilité de la pâte dépend peut être de la contrainte appliquée.
- D'autre part, les quatre pâtes ne sont pas formulées avec les mêmes composés organiques (voir le tableau III.1 page 96). Par conséquent, leur tension de surface¹² et l'affinité chimique avec les matériaux de l'écran n'est probablement pas la même, ce qui a pu influencer leur écoulement lors de la traversée des ouvertures. Cette hypothèse est supportée par les travaux de Tavares et al.^[206] qui ont montré que la composition de la couche d'émulsion avait un impact significatif sur les résultats d'impression (en gardant la même pâte).
- Finalement, comme les mesures ont été réalisées après recuit des pâtes, l'évolution des contacts durant cette étape (voir la section 1 page 52) a pu influencer les réponses.

Contrairement aux deux réponses précédentes, il semble délicat de corréliser l'évolution du coefficient de variation c_v avec les propriétés rhéologiques. À priori, cette réponse peut être influencée à la fois par l'imprimabilité de la pâte et par sa résistance à l'affaissement. D'un côté, une pâte peu imprimable s'écoulera assez difficilement à travers l'écran, ce qui conduira à des variations locales des dépôts. D'un autre côté, une pâte résistante à l'affaissement aura peu tendance à s'écouler le long d'un contact (voir la figure IV.11a). Ces deux mécanismes peuvent influencer c_v . Comme les pâtes étudiées diffèrent à la fois par leur imprimabilité et par leur résistance à l'affaissement, il est difficile d'évaluer la contribution relative de ces propriétés sur l'évolution du coefficient de variation. Il faut toutefois remarquer que les pâtes A et C, qui ont montré la plus forte résistance à l'affaissement, présentent les contacts les plus irréguliers ($c_v = 22,3$ et $27,1$ %). Au contraire, le coefficient de variation des contacts déposés avec la pâte D, qui a été caractérisée comme facilement imprimable, est le plus faible ($c_v = 16,1$ %).

Pour résumer, les observations précédentes montrent que les expériences rhéologiques permettent d'obtenir des informations consistantes sur le comportement général des pâtes lors du procédé de sérigraphie. Cependant, des essais d'impression semblent obligatoires pour déterminer précisément les propriétés des contacts dans des conditions spécifiques. Ici, c'est la pâte A qui permet d'obtenir à la fois le plus fort ratio AR , tout en maintenant une section A_f et un coefficient de variation c_v comparables aux autres. Elle devrait donc donner des cellules présentant un rendement supérieur sans qu'il n'y ait de fortes conséquences sur la consommation d'argent.

2 Effet des autres facteurs

Conjointement aux propriétés de la pâte, la largeur du motif w_m a une importance majeure sur les trois réponses. Comme le souligne logiquement la figure IV.10b, plus celle-ci diminue, plus la section des contacts est réduite. L'évolution du ratio AR en fonction de l'ouverture est plus surprenante. Toutefois, elle peut être aisément expliquée en considérant l'influence de w_m sur la hauteur h_f et la largeur w_f des contacts. Alors que w_f croît proportionnellement à w_m , l'augmentation de h_f est limitée pour les larges ouvertures (à partir du niveau 4 qui correspond à une ouverture de $80 \mu\text{m}$), ce qui conduit finalement à une chute du ratio hauteur/largeur. En contrepartie d'un fort ratio AR , les faibles ouvertures montrent une forte hausse du coefficient de variation. Par exemple, AR augmente de 0,03 quand w_m passe de $100 \mu\text{m}$ à $50 \mu\text{m}$, mais dans

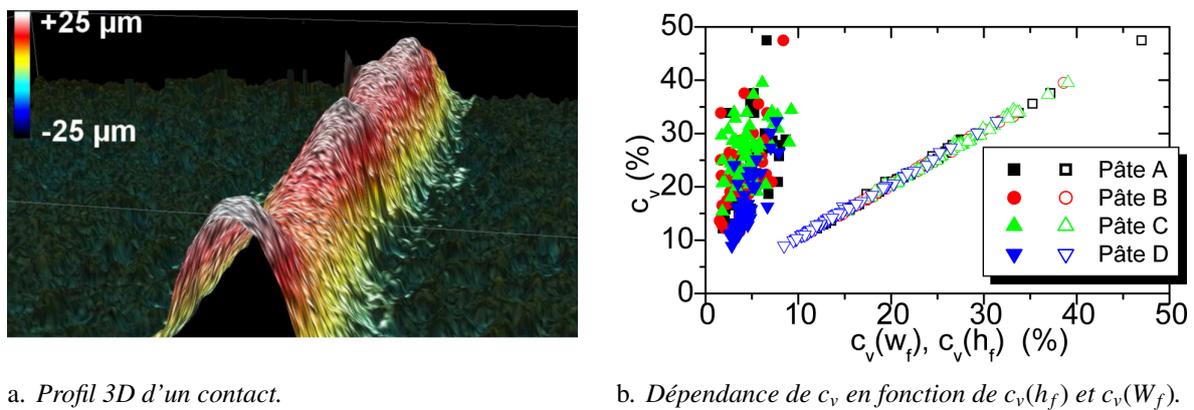
12. Des méthodes avancées, non disponibles lors de ces travaux, sont nécessaires pour mesurer la tension de surface des fluides à seuil^[372].

IV.3 Influence des principaux paramètres d'impression sur les propriétés géométriques des contacts

le même temps c_v marque une hausse de 11,5 %. Par conséquent, il semble intéressant de réduire l'ouverture pour améliorer le rendement des cellules, mais des considérations supplémentaires devraient tenir compte de l'efficacité de la consommation d'argent et du risque d'interruption des contacts.

En accord, avec l'analyse de la variance de la section précédente, les autres facteurs ont une influence plus modérée s'ils sont considérés individuellement. Une augmentation de la fraction ouverte OA permet d'augmenter AR , alors qu'aucune tendance claire ne se dessine pour les autres réponses. À l'inverse, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'émulsion EOM entraîne une hausse plus marquée de toutes les réponses. Dans ce cas, c'est principalement la variation de la hauteur des contacts qui permet d'atteindre un fort ratio AR .

Enfin, la figure IV.11 montre que le coefficient de variation c_v est bien plus influencé par l'inhomogénéité de la hauteur des contacts que par les variations de leur largeur. Ainsi, l'analyse de c_v réalisée dans cette section équivaut à celle de la variation de la hauteur des contacts.



a. Profil 3D d'un contact.

b. Dépendance de c_v en fonction de $c_v(h_f)$ et $c_v(w_f)$.

FIGURE IV.11: Exemple représentatif du profil d'un contact et évolution du coefficient de variation global c_v en fonction du coefficient de variation de w_f (symboles pleins) et h_f (symboles vides) pour toutes les combinaisons imprimées.

IV.3.4 Effet des interactions

L'analyse de la variance réalisée dans le paragraphe IV.3.2 page 136 a montré que l'interaction entre la pâte et l'ouverture et celle entre l'épaisseur de la couche d'émulsion et la fraction ouverte ont influencé les résultats d'impression. Par conséquent, ces facteurs ne doivent pas être optimisés individuellement. Les graphiques permettant de clarifier l'effet de ces deux interactions sur les trois réponses ont donc été tracés. Ils sont commentés dans la section suivante.

1 Interaction entre la pâte et l'ouverture

En accord avec les résultats de l'analyse de la variance, la figure IV.12 met en évidence l'effet de l'interaction entre la pâte et l'ouverture sur le ratio AR . L'ouverture pour laquelle le ratio AR est maximal dépend de la pâte. Pour la pâte C, les larges ouvertures sont favorables, alors que c'est le contraire pour la pâte D. Pour les pâtes A et B, ce sont les ouvertures intermédiaires qui permettent de maximiser le ratio AR . Pour toutes les pâtes, la largeur des contacts diminue avec l'ouverture. Au contraire, les variations de h_f dépendent de la pâte. La hauteur des contacts augmente constamment avec l'ouverture pour la pâte C, alors que pour les autres h_f se stabilise dès que w_m atteint 80 µm. Cependant, lorsque l'ouverture est réduite, la hauteur des contacts déposés avec la pâte D est moins affectée que celle des contacts imprimés avec les pâtes A et B. La combinaison de ces mécanismes explique les variations du ratio AR en fonction de la pâte.

Cette interaction affecte également le coefficient de variation. Dans ce cas, les pâtes A, B et D suivent la même tendance, c_v augmente lorsque w_m diminue. Pour la pâte C, la situation est quelque peu différente. Le coefficient de variation augmente, puis atteint une valeur palier pour les ouvertures inférieures à $80 \mu\text{m}$. Toujours en accord avec l'analyse de la variance, l'interaction entre la pâte et w_m n'a pas d'impact sur A_f , quelle que soit la pâte utilisée, la section des contacts diminue avec l'ouverture.

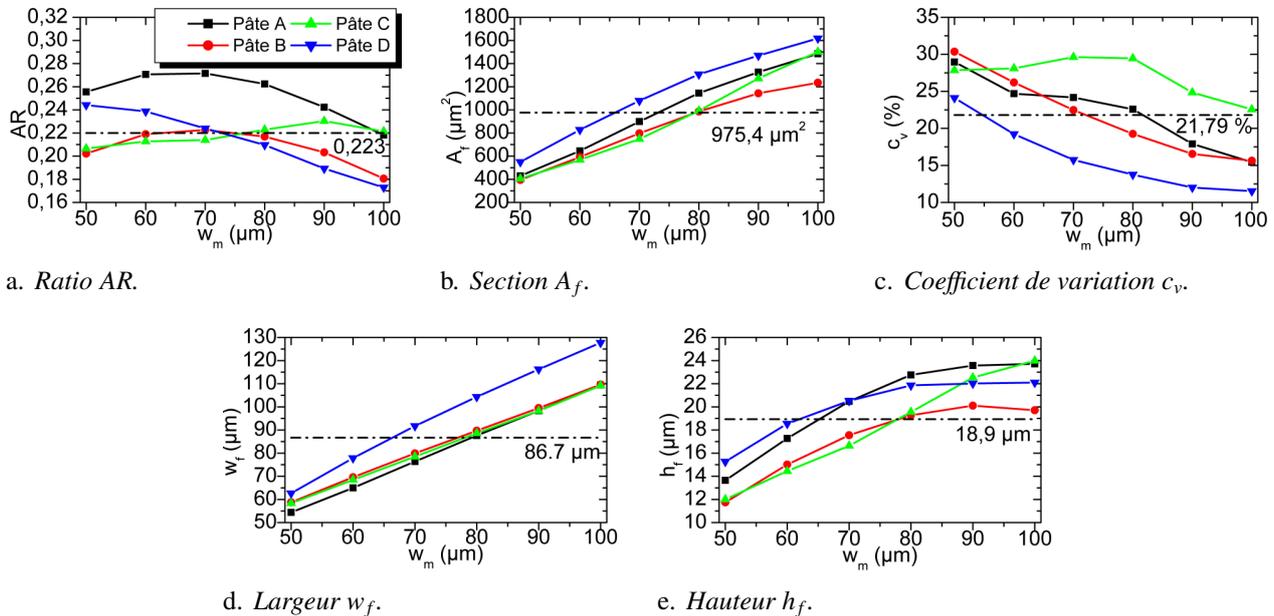


FIGURE IV.12: Effet de l'interaction entre la pâte et l'ouverture w_m sur les résultats des tests d'impression. Chaque point représente la moyenne obtenue pour les 9 écrans. Les lignes discontinues correspondent à la moyenne obtenue pour toutes les impressions.

Finalement, toutes les observations du paragraphe précédent sont probablement liées aux propriétés rhéologiques des pâtes et plus précisément à leur comportement lors de la traversée de l'écran en fonction de l'ouverture. En d'autres termes, le ratio AR n'est pas seulement influencé par la résistance des pâtes à l'affaissement, mais aussi par leur écoulement à travers l'ouverture de l'écran. À cause des limitations précédemment évoquées (disparités de composition, de comportement lors du recuit, etc.), il est difficile de corréler le comportement rhéologique des pâtes avec ces résultats. En particulier, il faut noter que la pâte D qui a été caractérisée comme la plus imprimable lors des expériences rhéologiques permet d'obtenir des contacts présentant un fort ratio AR et une section A_f élevée pour les faibles ouvertures, mais c'est également le cas pour la pâte A qui a été caractérisée comme la moins imprimable.

2 Interaction entre les caractéristiques de l'écran

Comme cela a été expliqué dans le paragraphe IV.3.2 page 136, le choix de l'écran dépend peu de la pâte sur le domaine expérimental étudié dans ces travaux. Par contre, les spécifications de celui-ci ne doivent pas être considérées individuellement. En effet, l'interaction entre l'épaisseur de la couche d'émulsion EOM et la fraction ouverte OA a plus contribué à la variation des résultats que l'effet individuel de chacun de ces facteurs. L'effet de cette interaction est visible sur les diagrammes des contours de la figure IV.13 page 142 en comparant les graphiques correspondant à chaque fraction ouverte. Lorsque la fraction ouverte est fixée à 36 %, le ratio AR augmente quand l'épaisseur de la couche d'émulsion diminue. Dans ce cas, c'est principalement la plus faible largeur des contacts qui permet d'atteindre un fort ratio AR . Une explication peut être la faible épaisseur h_E de l'écran qui limite le volume de pâte transférée et donc l'affaissement des contacts qui en résulte. Cette hypothèse est supportée par l'évolution de la section des contacts. La situation est inversée lorsque la fraction ouverte est fixée à 60 %. Dans ce cas, il faut augmenter EOM pour maximiser

IV.3 Influence des principaux paramètres d'impression sur les propriétés géométriques des contacts

le ratio AR . Ici, c'est principalement l'évolution de la hauteur des contacts qui est en cause. En accord avec la variation de la section A_f , cette observation peut être expliquée par un transfert de pâte facilité lorsque la fraction ouverte augmente. Enfin, pour une fraction ouverte de 50 %, la situation est intermédiaire. La variation des propriétés géométriques des contacts semble plus dépendre de la largeur des motifs comme cela est expliqué dans le paragraphe suivant.

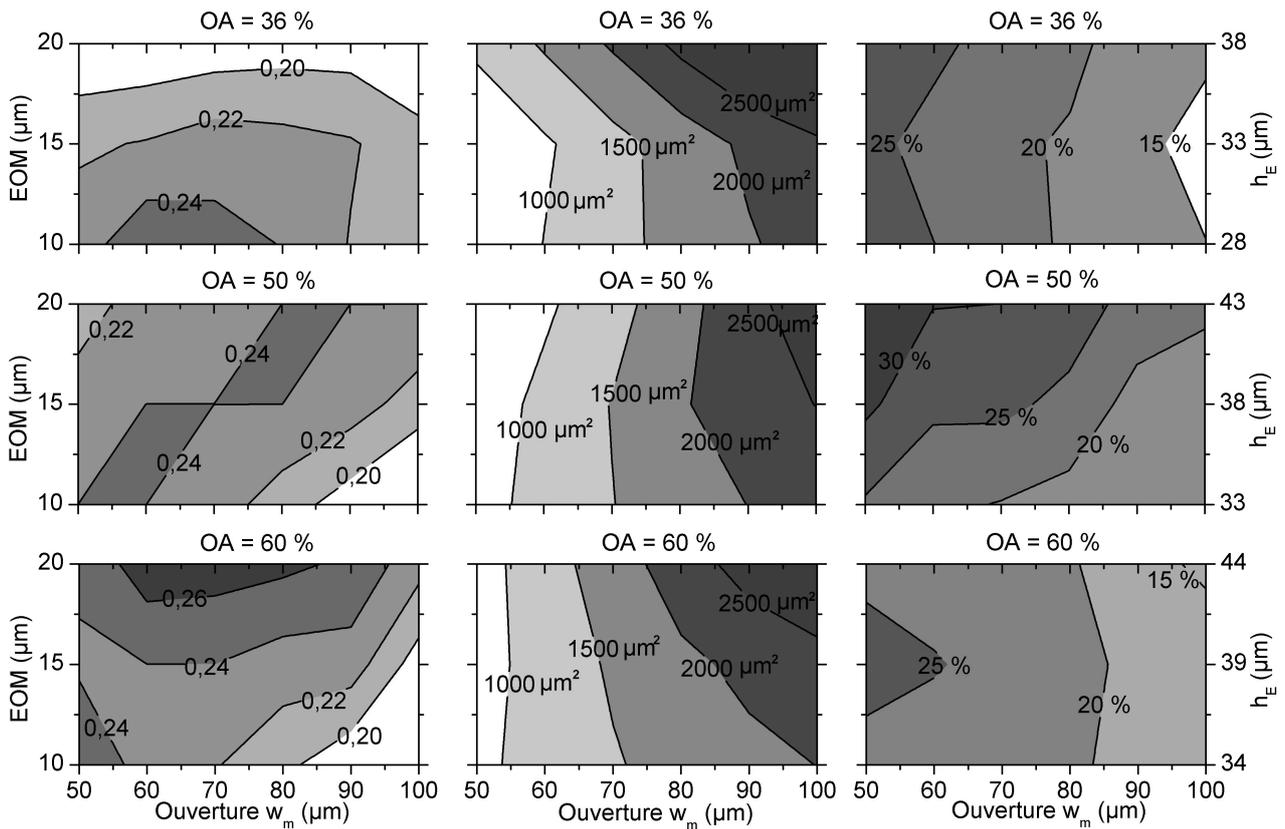
L'évolution des lignes de contours au sein de chaque diagramme est principalement due à l'interaction entre l'ouverture et l'épaisseur de la couche d'émulsion. Pour les ouvertures relativement larges, la hauteur des contacts augmente avec EOM . Au fur et à mesure que w_m diminue, cette tendance disparaît jusqu'à s'inverser pour les ouvertures les plus étroites (sauf pour une OA de 36 % et une EOM de 20 μm). Par ailleurs, il faut noter que l'ouverture minimale pour laquelle la hauteur des contacts continue d'augmenter avec l'épaisseur de la couche d'émulsion dépend de la fraction ouverte. Plus la fraction ouverte augmente, plus cette ouverture « seuil » diminue (comparer l'évolution de la région en haut à droite des trois diagrammes des contours de h_f). Par exemple, la hauteur des contacts continue d'augmenter avec l'épaisseur de la couche d'émulsion pour une ouverture de 60 μm si la fraction ouverte est de 60 %, alors que pour une fraction ouverte de 50 % cette tendance s'arrête dès que l'ouverture est inférieure à 80 μm . Dans le même temps, la largeur des contacts est relativement peu affectée par cette interaction comme le montrent les lignes de contours qui dépendent presque exclusivement de l'ouverture (lignes parallèles à l'axe EOM , sauf pour une OA de 36 % et une EOM de 20 μm). La combinaison de ces deux mécanismes entraîne une hausse du ratio AR et de la section A_f des contacts avec l'épaisseur de la couche d'émulsion jusqu'à ce que l'ouverture seuil (qui dépend de la fraction ouverte) soit atteinte. En dessous de cette dernière, cette tendance s'inverse. Cette évolution est particulièrement visible sur les diagrammes des contours correspondant à une fraction ouverte de 50 %.

En considérant l'influence des spécifications de l'écran sur le transfert de la pâte, les observations précédentes peuvent être expliquées de la façon suivante :

- Pour les larges ouvertures, la pâte est facilement transférée. Il est possible d'épaissir la couche d'émulsion pour augmenter la hauteur et le ratio AR des contacts. Dans le même temps, le volume des dépôts augmente considérablement.
- Pour les ouvertures étroites, les forces d'adhésion entre la pâte et l'écran sont plus importantes. La traversée de l'écran devient plus difficile. Ici, il est préférable de limiter l'épaisseur de la couche d'émulsion. Comme le volume des dépôts est réduit, leur étalement après impression est probablement moins important, ce qui conduit à un ratio AR relativement élevé.

Le transfert de la pâte dépend aussi de la fraction ouverte. Par conséquent, le seuil entre les ouvertures larges et étroites est régi par cette dernière. Avec une fraction ouverte importante, il est possible de réduire l'ouverture et d'épaissir la couche d'émulsion pour augmenter le ratio AR des contacts. Lorsque la fraction ouverte est faible, le transfert d'encre est déjà trop difficile pour permettre un épaissement conséquent de la couche d'émulsion. Il faut toutefois noter que cette explication va à l'encontre de l'évolution de la section des contacts pour une fraction ouverte de 36 % et une épaisseur de la couche d'émulsion de 20 μm . Pour cet écran, il est possible que le facteur de correction F_f , qui a été considéré comme constant quel que soit l'écran utilisé, soit différent. Quoi qu'il en soit, ce dernier est à proscrire car il donne les contacts avec l'un des plus faibles ratios AR .

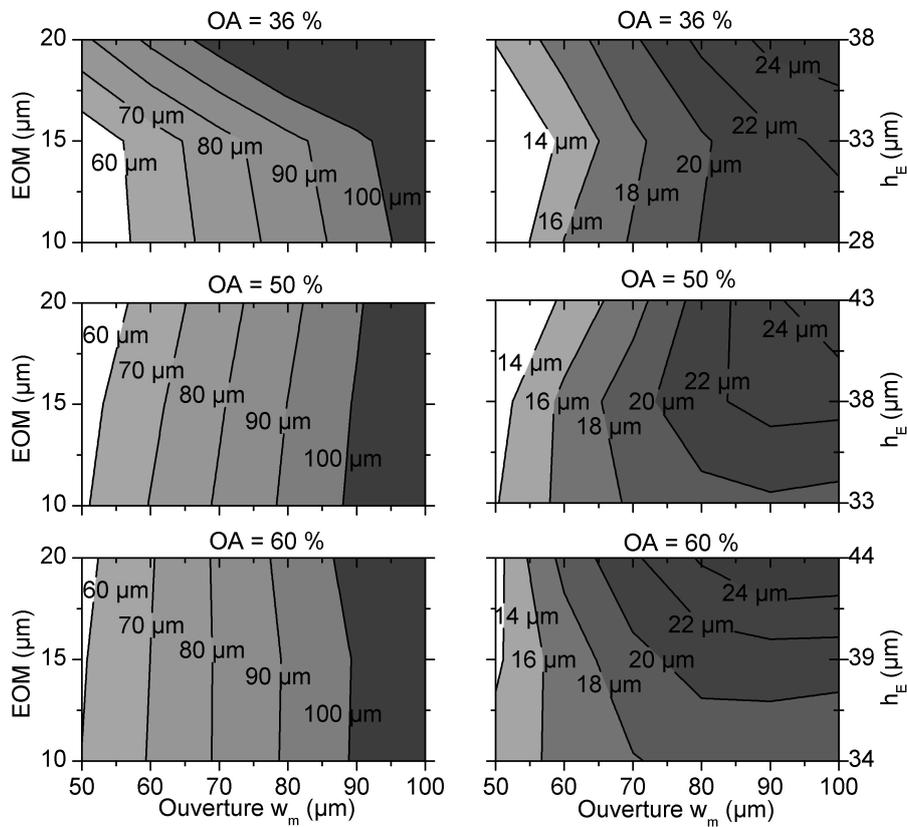
Enfin, le coefficient de variation ne semble pas suivre de tendance claire en fonction de ces interactions. En accord avec les résultats de la section précédente, les lignes de contours sont principalement affectées par la réduction de l'ouverture qui conduit au dépôt de contacts moins homogènes.



a. Ratio AR.

b. Section A_f .

c. Coefficient de variation c_v .



d. Largeur w_f .

e. Hauteur h_f .

FIGURE IV.13: Diagrammes des contours des différentes réponses en fonction de l'épaisseur de la couche d'émulsion EOM et de l'ouverture w_m pour une fraction ouverte OA de 36 %, 50 % et 60 %. Ils représentent l'effet des interactions entre les caractéristiques de l'écran sur les résultats des tests d'impression. Chaque point représente la moyenne obtenue avec les 4 pâtes.

IV.3.5 Conclusions

D'après les résultats présentés tout au long de la section précédente, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

- La pâte est le facteur qui affecte le plus le dépôt des contacts. L'évaluation de ses propriétés rhéologiques permet d'évaluer son comportement après impression et de prédire sa tendance à donner des contacts présentant un fort ratio AR . Par contre, ce dernier dépend également du comportement de la pâte lors de l'impression qui est probablement influencé par ses autres caractéristiques (composition chimique, tension de surface, etc.). Pour obtenir des données précises sur son imprimabilité et sur l'uniformité des contacts, il est nécessaire de procéder à des tests d'impression.
- Le second facteur important est l'ouverture w_m des motifs de l'écran. Plus l'ouverture diminue, plus la section des contacts est réduite et moins les dépôts sont uniformes. Par contre, l'évolution du ratio AR en fonction de l'ouverture dépend des propriétés et du comportement de la pâte lors de la traversée de l'écran. En général, la largeur des contacts augmente proportionnellement à l'ouverture des motifs, alors que leur hauteur tend vers une limite pour les larges ouvertures, ce qui conduit finalement à une réduction du ratio AR pour ces dernières. À l'inverse, une faible ouverture ($< 80 \mu\text{m}$) garantit un ratio AR relativement élevé.
- L'écran est le troisième facteur qui influence le plus les dimensions des dépôts. Mise à part l'interaction entre la pâte et l'ouverture des motifs, le choix des spécifications de l'écran est relativement indépendant de la pâte utilisée. Par contre, l'épaisseur de la couche d'émulsion, la fraction ouverte et l'ouverture des motifs doivent être considérées simultanément. C'est l'interaction entre ces facteurs qui influe sur le transfert d'encre et sur les dimensions des contacts résultants. Il faut combiner une fraction ouverte élevée avec une couche d'émulsion épaisse pour maximiser le ratio AR des contacts. Au contraire, il faut réduire l'épaisseur de cette dernière avec une faible fraction ouverte. Dans le même temps, il faut aussi limiter l'épaisseur de la couche d'émulsion pour les ouvertures les plus étroites, sauf si la fraction ouverte est suffisante pour assurer un bon transfert de la pâte. Enfin, il faut souligner que l'effet de ces interactions sur la section et le coefficient de variation des contacts est plus limité en comparaison de l'effet individuel de chacun de ces facteurs.

Finalement, la plupart de ces résultats sont liés au comportement de la pâte en fonction des spécifications de l'écran. Des travaux plus fondamentaux seraient nécessaires pour les préciser.

Quoi qu'il en soit, il est possible d'orienter dès à présent le choix des paramètres pour optimiser le procédé de sérigraphie. La pâte A devrait donner des contacts présentant un fort ratio AR sans qu'il n'y ait un impact majeur sur la consommation d'argent. Quelles que soient les spécifications de l'écran, la figure IV.13 montre qu'il faut utiliser une ouverture comprise entre 60 et $80 \mu\text{m}$ pour obtenir un ratio AR élevé et réduire la consommation de pâte, tout en maximisant l'uniformité des contacts. Concernant les spécifications de l'écran, elles dépendent du but de l'optimisation. En d'autres termes, l'écran permettant de maximiser le rendement est différent de celui permettant de minimiser la consommation de pâte. Pour la même ouverture, un écran avec une fraction ouverte de 60% et une couche d'émulsion de $20 \mu\text{m}$ permet de déposer les contacts possédant le ratio AR le plus élevé. Un écran avec une fraction ouverte de 36% et une couche d'émulsion de $10 \mu\text{m}$ permet de déposer des contacts avec un ratio AR relativement élevé, tout en minimisant leur section.

IV.4. Détermination des données des simulations

IV.4.1 Principe

Les résultats de la section précédente ont permis d'obtenir des informations sur l'influence des principaux paramètres du procédé de sérigraphie sur les propriétés géométriques des dépôts. Cependant, les cellules finales ne sont pas caractérisées par le ratio AR et la section des contacts imprimés, mais pas leur rendement et la masse d'argent déposée. En outre, bien que le ratio AR soit l'une des figures de mérite de la métallisation, la simple simulation basée sur le calcul des pertes de puissance représentée sur la figure IV.14 montre que le rendement des cellules n'est pas directement proportionnel à ce ratio. En accord avec les travaux de Yang et al.^[273], le gain en rendement dû à une réduction de la largeur des contacts est supérieur à celui dû à une augmentation de leur hauteur. Par ailleurs, pour une même augmentation du ratio AR , le gain en rendement est supérieur si la largeur initiale des contacts est réduite.

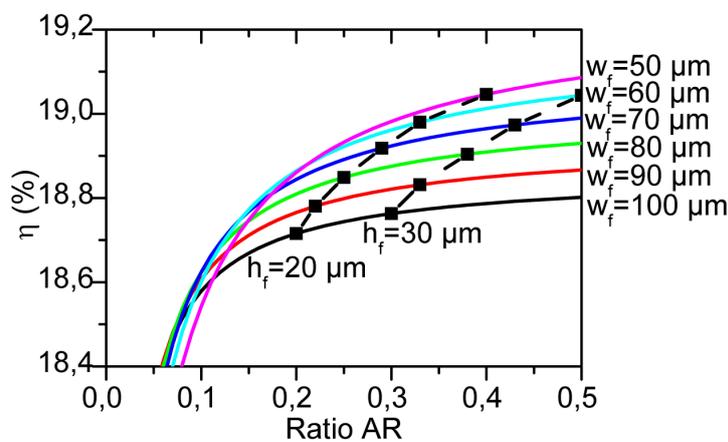


FIGURE IV.14: Simulation basée sur le calcul des pertes de puissance montrant l'influence du ratio AR sur l'évolution du rendement η d'une cellule industrielle ($\rho_c=5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $\rho_l=3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $F_f=0,57$) en fonction de la largeur initiale des contacts. L'espacement des contacts est optimisé pour tous les points (voir le paragraphe III.6.3 page 116).

Pour préciser les conclusions précédentes et évaluer l'effet des paramètres du procédé sur le rendement des cellules et la masse de pâte déposée, les mesures recueillies lors du plan d'expériences ont été utilisées pour simuler les pertes de puissance associées. Pour obtenir des données consistantes, il a d'abord fallu évaluer les propriétés électriques des contacts et celles des cellules non métallisées (voir la section III.6 page 112). Pour ce faire, un écran situé au centre du domaine expérimental a été sélectionné (voir la figure IV.1 page 124 et le tableau IV.2 page 134). Il est caractérisé par une fraction ouverte de 50 %, une couche d'émulsion de 15 μm et une ouverture de 70 μm . Quatre lots mixtes de 100 cellules ont été imprimés et recuits à l'aide des quatre pâtes. Une grille de métallisation standard composée de 77 contacts (espacement $s = 2 \text{ mm}$) et 3 barres collectrices d'une largeur de 1,5 mm a été utilisée.

IV.4.2 Caractérisations au centre du domaine expérimental

Comme le montre le tableau IV.3 page 146, les propriétés électriques (résistance série r_s , résistance shunt r_{sh} , tension V_{mp} et densité de courant j_{mp} au point de fonctionnement maximal, etc.) de toutes les cellules ont été mesurées à la fin de la ligne de production grâce à un testeur industriel. Des caractérisations supplémentaires ont été réalisées dans les locaux de MPO-Energy pour extraire la résistance carrée de l'émetteur ($R_{\square,e}$), l'épaisseur (d_b) et la résistivité (ρ_b) de la base.

D'autre part, 5 cellules par lot ont été choisies de manière aléatoire pour déterminer les propriétés des contacts en fonction de la pâte. Le profil 3D et les dimensions des contacts ont été mesurés à l'aide du microscope Nikon VMR3020. Il faut souligner que les valeurs des largeurs et hauteurs rapportées sont en

IV.4 Détermination des données des simulations

accord avec les tests précédents. Comme illustré sur la figure IV.11 page 139, la détermination du profil des contacts permet de calculer un facteur de correction F_f qui prend en compte leur forme non rectangulaire. Ce dernier s'échelonne entre 0,53 à 0,60, ce qui est en accord avec les travaux de Magnone et al.^[211]. Par ailleurs, leur résistivité de ligne a été mesurée à l'aide d'un appareil dédié (GP-Solar). Conformément aux valeurs typiquement rapportées dans la littérature (voir le tableau II.3 page 73), toutes les pâtes permettent d'obtenir une résistivité ρ_l de l'ordre de $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Finalement, leur résistivité de contact ρ_c a été extraite dans les locaux de l'INES grâce à un banc de mesure basé sur la méthode TLM. Ici, les valeurs sont toujours en accord avec la littérature, mais elles diffèrent significativement d'une pâte à l'autre. Les pâtes A et B présentent de meilleures propriétés que les pâtes C et D ($\rho_c = 5,0, 4,8, 8,2$ et $11,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$).

En connaissant les dimensions de la grille de métallisation et la largeur des contacts et des barres collectrices, il est possible de remonter au taux d'ombrage $\%p_o$ à l'aide de l'équation [III.58] page 114. Par la suite, les équations décrites dans le tableau III.2 page 115 peuvent être utilisées pour calculer la résistance série r_S à l'aide des propriétés électriques des cellules et des contacts. Il faut noter que pour trouver les contributions résistives associées, la valeur de la résistivité de contact entre la base et la face arrière ($\rho_{c, \text{far}}$) est extraite de la littérature et que la résistance carrée de l'émetteur sous les contacts ($R_{\square, c}$) de la face avant a été supposée égale à celle de l'émetteur sous la couche antireflet ($R_{\square, e}$). La comparaison entre la résistance série calculée et la mesure expérimentale montre un décalage Δr_S compris entre $0,03$ et $0,07 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (en fonction de la pâte). Cette observation peut être principalement expliquée par la combinaison de deux facteurs. D'une part, les pertes dues au contact entre l'émetteur et les barres collectrices sont négligées dans les simulations. D'autre part, ces calculs ne tiennent pas compte des variations de la section A_f le long d'un contact (ce sont les hauteurs et largeurs moyennes qui sont utilisées). Par la suite, un décalage moyen $\Delta r_S = 0,04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a été systématiquement ajouté au calcul de la résistance série pour compenser cet écart.

Une fois que le taux d'ombrage ($\%p_o$), la résistance série (r_S), la résistance shunt (r_{Sh}) et les caractéristiques électriques (V_{mp} , j_{mp} et p_{mp}) des cellules métallisées sont connus, il est possible de calculer la tension (V'_{mp}), les densités de courant (j''_{mp}) et de puissance (p''_{mp}) au point de fonctionnement optimal d'une cellule non métallisée en utilisant les équations [III.45], [III.46], [III.49] et [III.50] listées dans la section III.6.1 page 112. Le tableau IV.3 (quatre colonnes centrales) montre que quelle que soit la pâte utilisée, les valeurs obtenues de cette façon se recoupent. Par la suite, V'_{mp} , j''_{mp} et p''_{mp} ont donc été fixés (colonne de droite du tableau IV.3) à 564 mV , $37,52 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $21,16 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (équivalent à un rendement de $21,16 \%$) en moyennant les données obtenues avec chacun des quatre lots mixtes. Ces propriétés correspondent à celles qui pourraient être obtenues sur une cellule en l'absence des pertes électriques et optiques due à la grille de métallisation et aux autres composants résistifs (base, aluminium en face arrière, etc. voir la figure III.13 page 112).

Par ailleurs, le volume de la grille de métallisation peut être calculé à l'aide de l'équation [III.62] page 116 dès que les dimensions des contacts, des barres collectrices et de la grille de métallisation sont connues. En rapportant ce volume et la masse d'argent mesurée expérimentalement dans l'équation [III.61], il est possible de trouver le facteur de correction F_m qui traduit l'hétérogénéité de la microstructure de la pâte après recuit (présence de pores et de fritte de verre). Les valeurs listées dans le tableau IV.3 montrent que F_m ne varie pas significativement d'une pâte à l'autre, ce qui signifie que leur composition après recuit est similaire.

Finalement, en combinant les dimensions des contacts mesurées dans la section IV.3 page 134 et en extrapolant les autres caractéristiques rapportées dans cette section sur tout le domaine expérimental, il est possible de simuler le rendement des cellules et la masse d'argent déposée en fonction des différents paramètres du procédé de sérigraphie. Il faut souligner que :

- Les propriétés de la cellule non métallisée ne correspondent pas à celles d'une cellule individuelle, mais aux caractéristiques moyennées des 100 cellules des lots mixtes. Cette méthodologie permet donc d'éliminer toutes les variations dues aux autres étapes de fabrication qui auraient pu interagir avec l'étape de métallisation et influencer les résultats (voir la figure II.18 page 71) si une seule cellule

Symbole (unité)	Données extraites au centre du domaine expérimental				Données utilisées pour simuler les pertes de puissance
	Pâte A	Pâte B	Pâte C	Pâte D	
	<i>Valeurs mesurées</i>				
*a (mm)	26				26
*b (mm)	12,5				12,5
*l_f (mm)	25,25				25,25
S_{cpv} (cm ²)	239				239
$^\dagger R_{\square,e}$ (Ω/\square)	78±2				78
$^\dagger \rho_b$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1,5±0,2				1,5
$^\dagger d_b$ (μm)	190±2				190
$^\ddagger \rho_{l, far}$ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	50±5				50
$^*N_{bc}$	3				3
*s (mm)	2				variable
$^*w_{bc}$ (mm)	1,50				1,50
$^\ddagger h_{bc}$ (μm)	12,5±2,0	10,7±2,0	12,2±2,2	11,6±1,7	mesures de la section IV.3
$^\ddagger w_f$ (μm)	78,7±3,3	75,1±3,9	77,9±4,8	84,3±3,4	
$^\ddagger h_f$ (μm)	19,6±3,7	17,2±3,3	20,6±4,9	19,6±2,1	
$^\ddagger \rho_l$ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	2,8±0,1	3,2±0,1	3,2±0,1	3,2±0,1	dépend de la pâte
$^\ddagger \rho_c$ ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	5,0±2,8	4,8±2,1	8,2±4,1	11,5±5,1	
$^\dagger r_S$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,74±0,04	0,77±0,05	0,84±0,10	0,80±0,05	calculé
$^\dagger r_{Sh}$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	14,5±4,0	15,1±4,3	13,4±3,4	16,3±4,3	14,845
$^\dagger V_{mp}$ (mV)	537±1	537±2	535±3	536±3	calculé
$^\dagger j_{mp}$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	35,00±0,10	35,10±0,09	34,99±0,12	34,91±0,12	calculé
$^\dagger p_{mp}$ ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	18,81±0,08	18,84±0,08	18,72±0,16	18,70±0,09	calculé
$^\dagger \eta$ (%)	18,81±0,08	18,84±0,08	18,72±0,16	18,70±0,09	calculé
$^\ddagger m_{Ag}$ (mg)	170,0±8,5	154,6±7,7	174,2±8,7	174,2±8,0	calculé
	<i>Valeurs supposées</i>				
$\rho_{c, far}$ ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	10 ^[373,374]				10
$R_{\square,c}$ (Ω/\square)	78				78
	<i>Valeurs calculées</i>				
$\%p_o$ (%)	6,71	6,53	6,67	6,98	calculé
F_f	0,53	0,60	0,53	0,60	0,57
Δr_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,07	0,04	0,04	0,03	0,04
V'_{mp} (mV)	563	564	564	564	564
j''_{mp} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	37,52	37,55	37,53	37,49	37,52
p''_{mp} ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	21,13	21,17	21,15	21,16	21,16
η'' (%)	21,13	21,17	21,15	21,16	21,16
F_m	0,86	0,86	0,86	0,84	0,85

TABLE IV.3: Résumé des données qui ont été extraites au centre du domaine expérimental du plan d'expériences factoriel pour être utilisées lors des simulations des pertes de puissance (* : dimensions spécifiées de la grille de métallisation ; † : moyenne des valeurs mesurées sur les 100 cellules d'un lot mixte ; ‡ : moyenne des valeurs mesurées sur 5 cellules). Les valeurs rapportées dans les quatre colonnes centrales ont été moyennées pour construire celle de droite.

IV.5 Influence des paramètres d'impression sur le rendement des cellules et la masse d'argent déposée

avait été caractérisée.

- Le rendement et la masse d'argent simulés correspondent à ceux qui seraient obtenus sur une cellule métallisée avec une grille composée de trois barres collectrices et d'un nombre de contacts optimisé pour maximiser le rendement (meilleur compromis entre les pertes optiques et électriques, voir la section III.6.3 page 116). En d'autres termes, cette méthodologie permet de s'affranchir de l'effet d'une grille de métallisation non optimale qui pourrait fausser les interprétations.
- Pour étudier l'influence de la pâte, les résistivités de ligne et de contact associées à chacune d'entre elles ont été utilisées. À l'inverse, c'est une résistance shunt moyenne $r_{sh} = 14,845 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ qui a été supposée. En effet, cette dernière ne varie pas sensiblement d'une pâte à l'autre (voir le tableau IV.3). Il est possible que la largeur des contacts ait un effet sur r_{sh} , mais son influence sur le rendement est négligeable par rapport aux variations dues aux autres pertes électriques si elle reste comprise entre 10 et 20 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ($\Delta\eta_{e,sh} \approx -0,0015 \%$ lorsque r_{sh} diminue de 1 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Il en est de même pour Δr_s qui a été fixé à 0,04 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ quelles que soient la pâte et les dimensions des contacts.
- Pour les mêmes raisons (peu de variation entre les pâtes), un facteur de correction moyen $F_m = 0,85$ a été utilisé pour simuler la masse d'argent déposée. Par ailleurs, cette valeur est en accord avec celle rapportée par Green^[5].
- Comme la détermination du facteur de correction F_f pour chacune des 216 combinaisons aurait nécessité beaucoup de temps (mesure du profil 3D de chaque contact), ce dernier a été fixé à 0,57 sur tout le domaine expérimental. Bien que cette valeur soit en accord avec la littérature^[211], cette hypothèse suppose que la forme des dépôts ne dépend pas des paramètres du procédé de sérigraphie. De plus, ce sont les dimensions moyennes des contacts qui ont été utilisées pour simuler les pertes de puissance, négligeant ainsi l'effet des variations de hauteur (voir la figure IV.11 page 139).
- Les pertes par recombinaisons sont déjà incluses dans les caractéristiques de la cellule non métallisée. Par contre, ces simulations ne tiennent pas compte de leur variation en fonction de la largeur des contacts (voir la section 1 page 118).

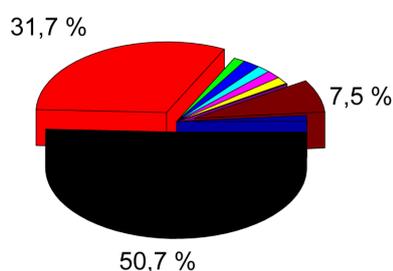
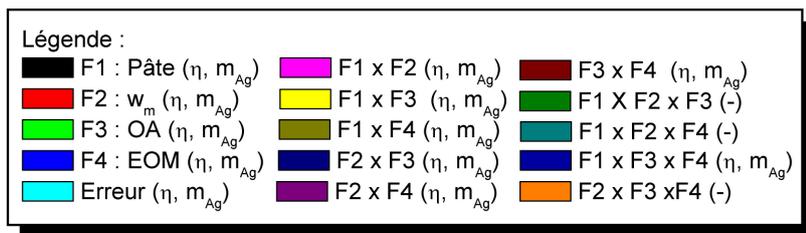
Les deux derniers points de cette liste constituent les deux principales hypothèses de ces simulations.

IV.5. Influence des paramètres d'impression sur le rendement des cellules et la masse d'argent déposée

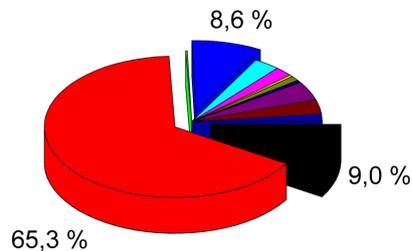
Tout au long de cette section, la méthodologie développée dans la section IV.3 page 134 (analyse de la variance, diagramme des effets, etc.) a été répétée en considérant non plus les propriétés géométriques des contacts, mais le rendement des cellules et la masse d'argent simulés. Par ailleurs, il faut souligner qu'en fixant le prix de vente des cellules et le coût de l'argent, ces deux réponses peuvent être facilement unifiées pour obtenir la valeur ajoutée de l'étape de métallisation (voir le paragraphe 2 page 74).

IV.5.1 Analyse de la variance

La figure IV.15 montre que la pâte ($F1$) et l'ouverture des motifs ($F2$) sont les deux facteurs qui contribuent le plus aux variations du rendement η et de la masse d'argent m_{Ag} simulés. Ils sont suivis par l'épaisseur de la couche d'émulsion ($F4$) et par son interaction avec la fraction ouverte ($F3 \times F4$). En comparant ces résultats avec ceux de la figure IV.9 page 136, les facteurs qui ont une influence sur le rendement correspondent à ceux qui affectent le ratio AR des contacts. Logiquement, il en est de même pour la section des contacts et la masse d'argent. Toutefois, la prise en compte des propriétés électriques des pâtes a nettement renforcé leur importance. La contribution relative de l'ouverture des motifs sur la variation des résultats devient aussi plus importante. Dans le même temps, l'influence des interactions entre les différents facteurs est considérablement réduite.



b. Rendement η .

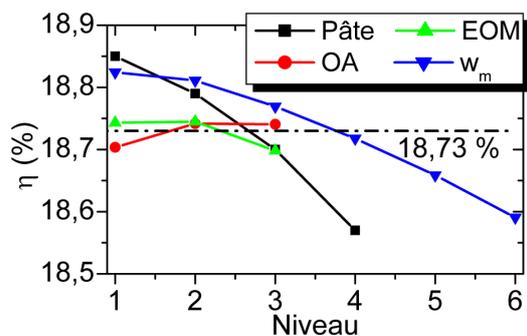


c. Masse d'argent m_{Ag} .

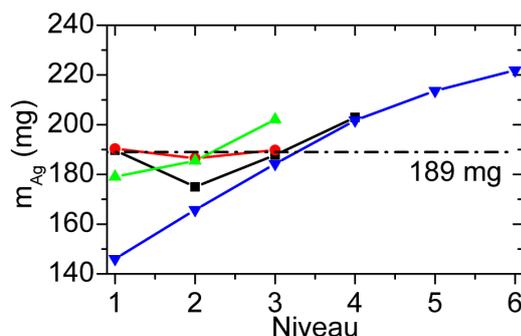
FIGURE IV.15: Diagrammes circulaires représentant la contribution de chaque facteur et interaction aux variations totales des deux nouvelles réponses (rendement et masse d'argent simulés). $F_i \times F_j$ représente l'interaction entre les facteurs F_i et F_j . Les facteurs et interactions statistiquement significatifs pour chacune des réponses sont donnés dans la légende.

IV.5.2 Effet des principaux paramètres

Un rendement moyen de 18,73 % et une masse d'argent moyenne de 189 mg ont été obtenus par simulation en considérant les 216 combinaisons du plan d'expériences.



a. Rendement η .



b. Masse d'argent m_{Ag} .

FIGURE IV.16: Effet des principaux facteurs sur le rendement et la masse d'argent. Les lignes discontinues correspondent à la moyenne obtenue pour toutes les simulations. Voir le tableau IV.2 page 134 pour la définition des niveaux propres à chaque facteur.

La figure IV.16 confirme l'effet majeur de la pâte et de l'ouverture w_m sur le rendement η et la masse d'argent m_{Ag} . Les tendances suivies par la section A_f des contacts (voir la figure IV.10b page 137) en fonction des différents facteurs se retrouvent sur l'évolution de m_{Ag} . La masse d'argent diminue presque proportionnellement à l'ouverture w_m (niveaux 6 à 1), alors qu'elle augmente avec l'épaisseur de la couche d'émulsion EOM (niveau 1 à 3). La fraction ouverte OA n'a pratiquement aucune influence. Finalement, la pâte D ($m_{Ag} = 203$ mg) entraîne bien une consommation d'argent supérieure aux pâtes A, C et B ($m_{Ag} = 190, 188$ et 175 mg) à cause de contacts plus larges et plus épais. Au contraire, l'évolution du rendement présente des différences significatives avec celle du ratio AR (voir la figure IV.10a page 137). En effet, la

IV.5 Influence des paramètres d'impression sur le rendement des cellules et la masse d'argent déposée

pâte B (niveau 2) qui a donné les contacts possédant le plus faible ratio AR n'est pas celle associée au plus faible rendement. L'effet de l'ouverture sur le rendement semble également différente de son effet sur le ratio AR .

Pour clarifier les observations précédentes, la figure IV.17 montre l'évolution de la distribution des pertes de rendement $\Delta\eta$ en fonction de la pâte et de l'ouverture. En accord avec le comportement de la largeur des contacts (voir la figure IV.10d page 137), les pertes optiques $\Delta\eta_o$ ($=\Delta\eta_{o,bc} + \Delta\eta_{o,f}$) diminuent avec l'ouverture. Dans le même temps, l'espacement entre les contacts s_{opt} peut être réduit (multiplication du nombre de contacts) pour limiter les pertes électriques $\Delta\eta_{e,e}$ dans l'émetteur. Ainsi, une réduction de w_m de $10\ \mu\text{m}$ a un double effet bénéfique qui permet d'augmenter le rendement d'environ $0,05\ \%$ (absolu)¹³. Dans le même temps, la consommation d'argent est réduite de $15\ \text{mg}$. Cependant, le gain est limité à $0,01\ \%$ si l'ouverture passe de 60 à $50\ \mu\text{m}$. En effet, la forte réduction de la section des contacts (voir la figure IV.10b page 137) conduit à une augmentation des pertes électriques $\Delta\eta_{e,f}$ au sein des lignes. Lorsque cette hausse n'est plus compensée par la réduction de $\Delta\eta_{o,f}$ et $\Delta\eta_{e,e}$, le rendement atteint un palier comme le montre la figure IV.16 (niveaux 1 et 2).

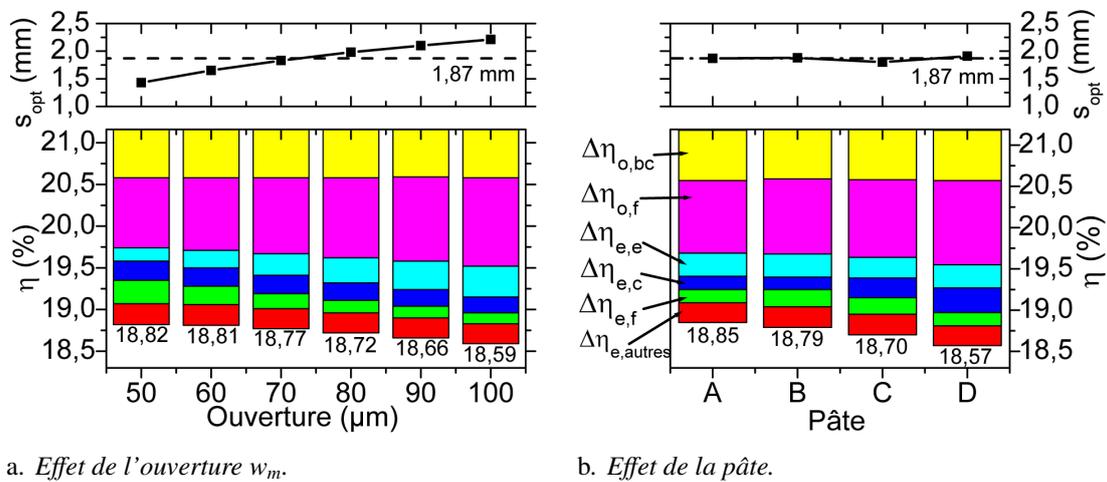


FIGURE IV.17: Évolution de l'espacement optimal s_{opt} entre les contacts et de la distribution des pertes de rendement $\Delta\eta$ en fonction de l'ouverture (moyenne sur 36 combinaisons) et de la pâte (moyenne sur 64 combinaisons).

L'évolution des pertes en fonction de la pâte montre également que le rendement est influencé par les pertes optiques $\Delta\eta_o$. Ces dernières sont particulièrement élevées pour la pâte D qui donne les contacts les plus larges. Par ailleurs, la forte résistivité de contact mesurée avec cette pâte (voir le tableau IV.3 page 146) conduit à des pertes $\Delta\eta_{e,c}$ supérieures à celles des autres pâtes. Bien que les pertes au sein des lignes $\Delta\eta_{e,f}$ soient inférieures grâce à la forte section des contacts, le rendement (moyen) simulé pour les cellules imprimées avec cette pâte est limité à $18,57\ \%$. Au contraire, la pâte A qui permet d'imprimer les contacts les moins larges, présente les cellules avec les plus faibles pertes optiques. Comme les résistivités de contact et de ligne mesurées avec cette pâte sont relativement faibles (voir le tableau IV.3), les pertes associées sont limitées. Finalement, cette pâte permet d'obtenir les cellules avec le rendement le plus élevé. Les pâtes B et C donnent, quant à elles, des rendements intermédiaires. Par rapport aux deux autres pâtes, la plus faible section des contacts déposés avec ces dernières se traduit par une hausse des pertes au sein des lignes $\Delta\eta_{e,f}$. Cependant, la faible résistivité de contact mesurée avec la pâte B compense ces dernières par une réduction des pertes associées $\Delta\eta_{e,c}$.

Pour conclure, les observations rapportées dans cette section montrent que l'évaluation du ratio AR des contacts permet d'obtenir des informations sur les performances des cellules en fonction des différents paramètres, mais que les mesures électriques sont nécessaires pour préciser ces dernières.

13. Toutes les données se rapportant au rendement sont exprimées en valeur absolue dans ces travaux.

IV.5.3 Effet des interactions

L'analyse de la variance réalisée dans le paragraphe IV.5.1 page 147 a montré que la plupart des interactions qui ont une importance sur les propriétés géométriques des contacts deviennent négligeables lorsque le rendement et la masse d'argent sont considérés. Seule celle entre l'épaisseur de la couche d'émulsion et la fraction ouverte de l'écran a une importance majeure.

La figure IV.18 montre que les lignes de contours de la masse d'argent m_{Ag} simulée suivent logiquement celles de la section A_f des contacts (voir la figure IV.13b page 142). La consommation d'argent augmente avec l'épaisseur de la couche d'émulsion EOM et l'ouverture des motifs w_m . D'autre part, les lignes de contours des pertes optiques $\Delta\eta_o$ et celles de l'espacement optimal des contacts opt suivent une tendance similaire à celles de la largeur w_f des contacts (voir la figure IV.13d page 142). Comme expliqué précédemment, plus les contacts sont étroits, moins les pertes optiques sont importantes et plus il est possible de multiplier leur nombre pour réduire les pertes électriques dans l'émetteur. Par conséquent, l'espacement optimal des contacts et les pertes optiques dépendent en premier lieu de l'ouverture des motifs.

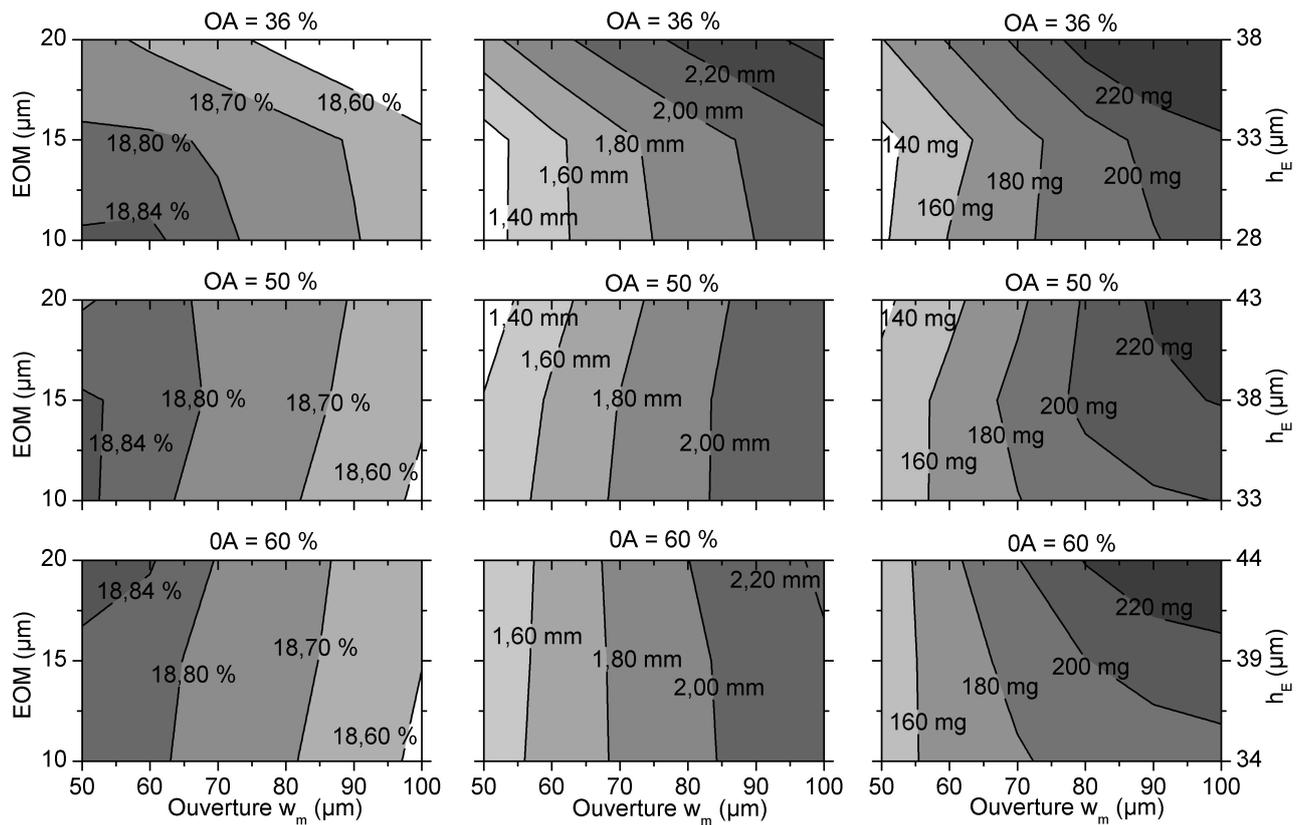
L'évolution des pertes électriques $\Delta\eta_e$ est plus difficile à expliquer. Comme celles qui sont dues à la résistivité de contact dépendent peu des dimensions des contacts (voir l'expression de r_c dans le tableau III.2 page 115), c'est principalement le compromis entre les pertes dans l'émetteur $\Delta\eta_{e,e}$ et celles au sein des lignes $\Delta\eta_{e,f}$ qui régit la forme des lignes de contours de la figure IV.18d. Les pertes résistives dans les lignes diminuent lorsque la largeur ou la hauteur des contacts augmentent. Par contre, une augmentation de la largeur conduit à une hausse des pertes dans l'émetteur (due à l'augmentation de l'espacement des contacts). Par conséquent, les pertes électriques suivent l'évolution du ratio AR des contacts (voir la figure IV.13a page 142). Comme l'interaction entre l'épaisseur de la couche d'émulsion et la fraction ouverte a un effet sur le ratio AR , cette tendance se retrouve sur les lignes de contours des pertes électriques, mais aussi sur celles du rendement. En effet, ce dernier dépend à la fois des pertes optiques et des pertes électriques. Finalement, les conclusions de l'analyse des interactions réalisée dans la section précédente sont validées. Il faut réduire l'épaisseur de la couche d'émulsion ($10\ \mu\text{m}$) lorsqu'une faible fraction ouverte (36 %) est utilisée et inversement ($20\ \mu\text{m}$ et 60 %). De plus, comme les pertes optiques sont prédominantes, l'interaction entre w_m et EOM a un effet négligeable sur le rendement (lignes de contours parallèles à l'axe EOM dans la majorité des cas) et il est préférable de minimiser l'ouverture quelle que soit l'épaisseur de la couche d'émulsion.

IV.5.4 Conclusions

Finalement, les simulations des pertes de puissance ont bien permis de confirmer et de préciser les conclusions de la section IV.3.5 page 143 :

- ❑ La pâte est le facteur qui a le plus d'influence sur le rendement des cellules. La prise en compte des propriétés électriques renforce son effet. Ainsi, une pâte qui ne permet pas d'obtenir des contacts avec un fort ratio AR peut donner des cellules avec un rendement relativement élevé si ces derniers présentent de faibles résistivités de ligne et de contact.
- ❑ Le second facteur qui impacte le plus le rendement reste l'ouverture des motifs. À cause de la prédominance des pertes optiques, son effet est également renforcé. Lorsque l'ouverture est réduite, le rendement augmente et la consommation d'argent diminue. Cependant, le gain en rendement est limité à 0,01 % si l'ouverture passe de 60 à 50 μm .
- ❑ Le troisième facteur important est le choix de l'écran. L'effet de l'interaction entre la fraction ouverte et l'épaisseur de la couche d'émulsion reste plus influent que l'effet individuel de chacun de ces facteurs. Pour maximiser le rendement, il faut associer une fraction ouverte élevée avec une couche d'émulsion épaisse (60 % et 20 μm) et inversement (36 % et 10 μm). Par ailleurs, l'interaction entre l'ouverture et l'épaisseur de la couche d'émulsion devient négligeable par rapport à l'effet individuel de l'ouverture. Il faut toutefois noter qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche d'émulsion conduit généralement à une hausse de la consommation d'argent.

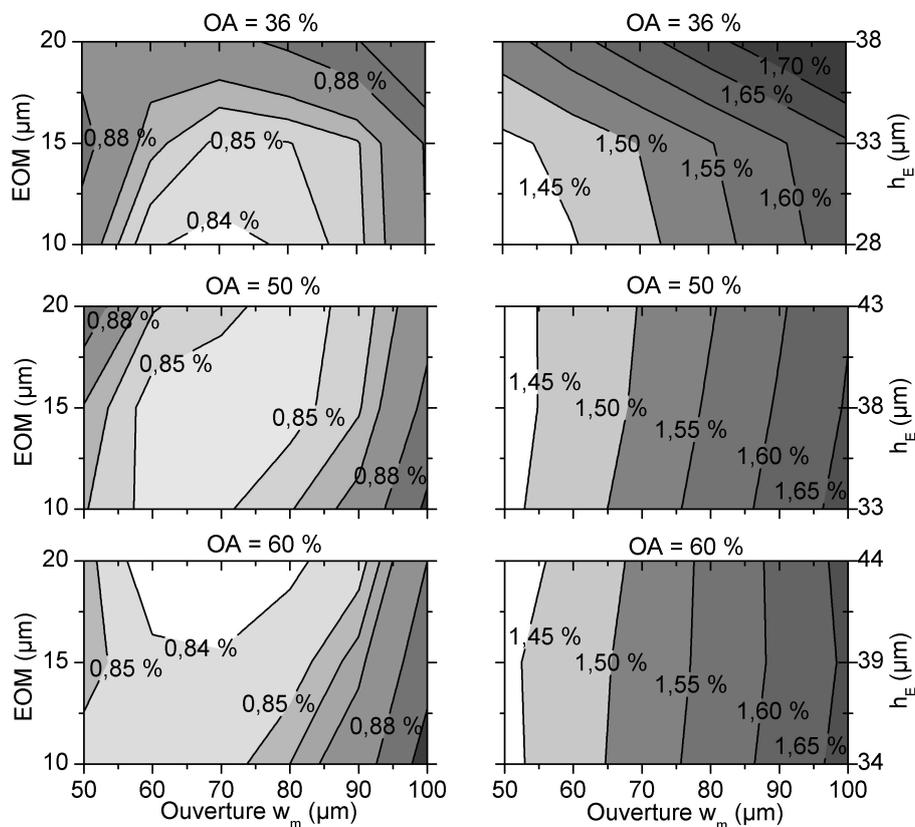
IV.5 Influence des paramètres d'impression sur le rendement des cellules et la masse d'argent déposée



a. Rendement η .

b. Espacement des contacts s_{opt} .

c. Masse d'argent m_{Ag} .



d. Somme des pertes électriques $\Delta\eta_e$.

e. Somme des pertes optiques $\Delta\eta_o$.

FIGURE IV.18: Diagrammes des contours des différentes réponses en fonction de l'épaisseur de la couche d'émulsion EOM et de l'ouverture w_m pour une fraction ouverte OA de 36 %, 50 % et 60 %. Ils représentent l'effet des interactions entre les caractéristiques de l'écran sur le rendement et la masse d'argent simulés. Chaque point représente la moyenne obtenue pour les 4 pâtes.

De même, le choix des paramètres pour optimiser le procédé se précise. Grâce aux meilleures propriétés géométriques et électriques des contacts déposés avec la pâte A, cette dernière devrait permettre d'obtenir un meilleur rendement. La pâte B permettrait quant à elle de réduire la consommation d'argent sans fortes conséquences sur le rendement. Une ouverture de 50 à 60 μm doit être utilisée pour maximiser le rendement et réduire la masse d'argent déposée. Finalement, un écran avec une fraction ouverte de 60 % et une couche d'émulsion de 20 μm doit être utilisé pour obtenir le rendement le plus élevé, alors qu'un écran avec une fraction ouverte de 36 % et une couche d'émulsion de 10 μm permettrait d'obtenir de bonnes performances tout en réduisant la consommation d'argent.

IV.6. Test de confirmation et résultats optimisés

IV.6.1 Mesures électriques

Pour confirmer les résultats précédents, plusieurs combinaisons ont été sélectionnées pour imprimer une grille de métallisation standard sur des lots mixtes de 100 cellules. Comme expliqué précédemment, l'utilisation de ces lots permet de s'affranchir de toutes interactions potentielles avec les autres étapes du procédé de fabrication des cellules. La figure IV.19 montre un bon accord entre les données expérimentales et celles issues des simulations, confirmant ainsi toutes les conclusions précédentes. Par ailleurs, la pâte A permet bien d'obtenir un rendement plus élevé que les pâtes B, C et D et la consommation d'argent est généralement inférieure avec la pâte B (voir la figure IV.16 page 148). Seuls quelques points expérimentaux divergent sensiblement des valeurs simulées, ce qui conduit finalement à un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,70. Pour ces derniers, il est probable que l'inhomogénéité de la section des contacts et une variation de la forme des contacts soient en cause (voir la section IV.4.2 page 144). Pour préciser les conclusions de l'étude précédente, il serait nécessaire de prendre en compte ces deux aspects dans les simulations^[211,212].

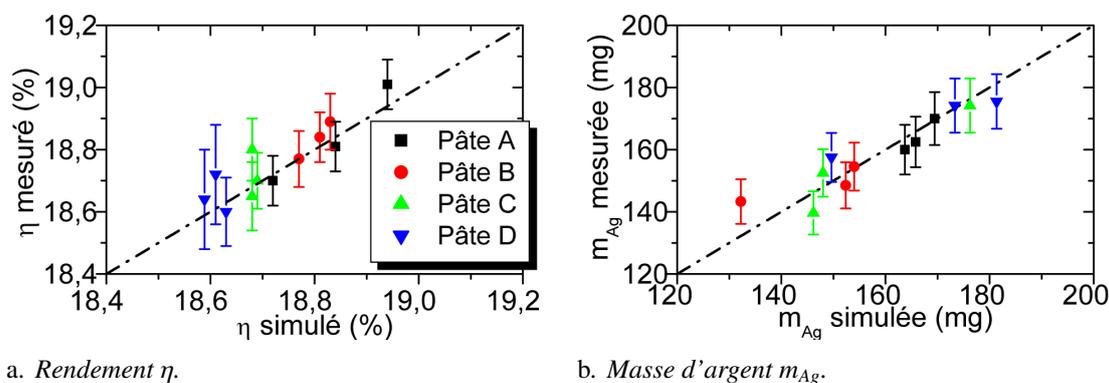


FIGURE IV.19: Résultats du test de confirmation : valeurs mesurées en fonction des données simulées. Les lignes discontinues représentent une corrélation parfaite.

Parmi les combinaisons précédentes, quatre ont été optimisées pour atteindre un rendement maximal avec chacune des quatre pâtes sans prendre en considération la consommation d'argent. D'après les conclusions précédentes, un écran avec une fraction ouverte de 60 % et une couche d'émulsion de 20 μm a été choisi. Une ouverture de 60 μm a été sélectionnée. En effet, le gain en rendement est limité en passant à une ouverture de 50 μm et le coefficient de variation des contacts (et le risque d'interruption associé) augmente significativement (voir la figure IV.10c page 137). Le tableau IV.4 montre un bon accord entre les mesures réalisées sur ces lots et celles réalisées durant le plan d'expériences (voir la figure IV.12 page 140). Pour cette combinaison écran/ouverture, la pâte A permet d'imprimer les contacts les moins larges. Elle est suivie des pâtes B, C et D. La variation de la largeur des contacts se retrouve sur l'évolution du courant

IV.6 Test de confirmation et résultats optimisés

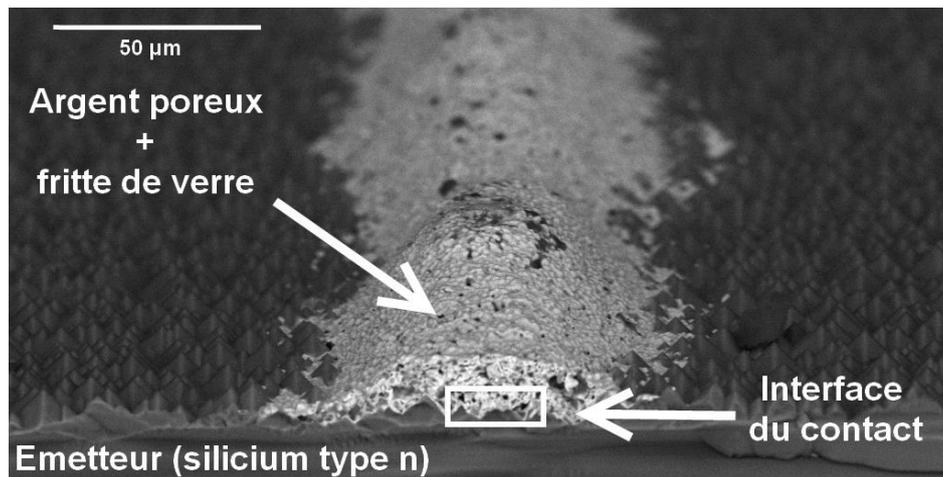
de court-circuit j_{sc} . Par ailleurs, la combinaison des bonnes propriétés électriques et du fort ratio AR des contacts déposés avec la pâte A permet d'obtenir un facteur de forme FF relativement élevé, ce qui conduit finalement à un rendement de 19,0%. Les pâtes B et C présentent un FF légèrement inférieur qui peut être expliqué par le plus faible ratio AR et les moins bonnes propriétés électriques des contacts. Finalement, la pâte D, qui a montré la résistivité de contact la plus élevée, est celle qui est caractérisée par le plus faible FF , malgré une section importante des contacts déposés avec cette pâte. Il faut souligner que toutes ces observations sont en accord avec l'analyse des pertes de la figure IV.17b page 149.

Symbole (unité)	Pâte A	Pâte B	Pâte C	Pâte D
s (mm)	1,66	1,79	1,97	1,90
w_f (μm)	64,7 \pm 2,4	71,4 \pm 3,7	73,2 \pm 3,8	77,4 \pm 2,1
h_f (μm)	18,6 \pm 3,3	15,9 \pm 2,8	15,7 \pm 3,5	19,4 \pm 1,7
AR	0,29 \pm 0,06	0,22 \pm 0,04	0,23 \pm 0,07	0,25 \pm 0,03
c_v (%)	19,6	19,2	31,4	11,4
m_{Ag} (mg)	160 \pm 7	148 \pm 8	155 \pm 9	175 \pm 6
FF (%)	78,8 \pm 0,2	78,4 \pm 0,3	78,1 \pm 0,2	77,6 \pm 0,4
V_{oc} (mV)	640 \pm 1	639 \pm 1	639 \pm 1	639 \pm 1
j_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	37,7 \pm 0,1	37,6 \pm 0,1	37,6 \pm 0,1	37,5 \pm 0,1
η (%)	19,0 \pm 0,1	18,9 \pm 0,1	18,8 \pm 0,1	18,6 \pm 0,1

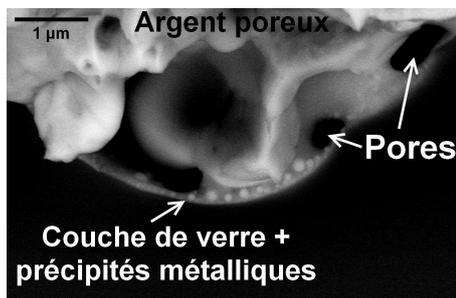
TABLE IV.4: Principales caractéristiques des lots mixtes de 100 cellules imprimés avec des combinaisons optimisées ($OA = 60\%$, $EOM = 20\mu\text{m}$, $w_m = 60\mu\text{m}$) pour chacune des quatre pâtes. L'espacement des contacts s correspond à la valeur de s_{opt} calculée grâce aux données du plan d'expériences pour ces combinaisons pâte/écran/ouverture particulières.

IV.6.2 Investigations MEB des contacts

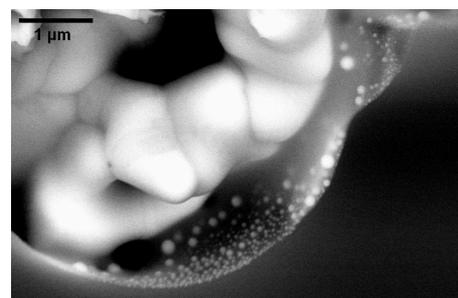
Les résultats de la section précédente ont montré que les différences entre les pâtes s'expliquaient en partie par des variations de la résistivité de contact. Pour tenter d'apporter une explication, des investigations MEB ont été menées sur les contacts imprimés avec chacune des pâtes. La figure IV.20 montre que tous présentent une microstructure similaire. En accord avec l'étude bibliographique (voir la section II.2.2 page 52), la pâte d'argent frittée est relativement poreuse. Dans tous les cas, la partie massive du contact est séparée du silicium par une couche de fritte de verre solidifiée contenant de nombreux précipités métalliques. Des études par EDX n'ont pas permis d'identifier avec précision la composition de ces derniers. Pour toutes les pâtes, l'épaisseur de la couche de verre à l'interface est très variable, elle est comprise entre quelques dizaines et plusieurs centaines de nanomètres. Finalement, aucune cristallite n'a été identifiée sur chacun des quatre échantillons, ce qui peut s'expliquer par la faible taille des zones analysées. Pour la même raison, il est difficile de tirer des conclusions et d'expliquer pourquoi les pâtes A et B permettent d'obtenir une résistivité de contact inférieure aux pâtes C et D. Des mesures complémentaires après dissolution des contacts seraient nécessaires.



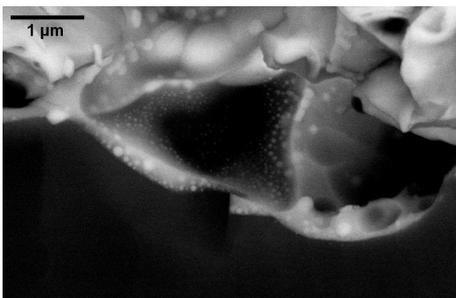
a. Vue générale d'un contact.



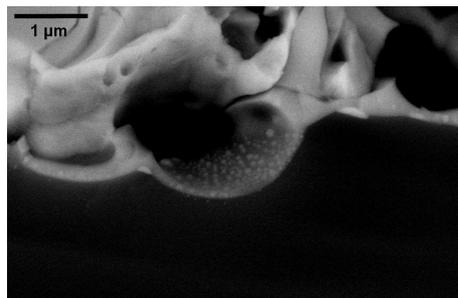
b. Pâte A.



c. Pâte B.



d. Pâte C.



e. Pâte D.

FIGURE IV.20: Images MEB de l'interface des contacts déposés avec chacune des quatre pâtes.

IV.7. Conclusion et perspectives

IV.7.1 Conclusion

La première section de ce chapitre a été consacrée à l'étude des propriétés rhéologiques de quatre pâtes commerciales. Elle a montré que toutes étaient pseudoplastiques et thixotropes. Par contre, leurs propriétés ne peuvent pas être résumées à celles d'un solide ou d'un liquide. Des mesures à contrainte et taux de cisaillement imposés en mode rotation ont montré qu'elles adoptaient le comportement d'un solide viscoélastique en dessous d'un certain seuil. Une fois que ce dernier est dépassé, les pâtes s'écoulent comme un liquide. Par la suite, des mesures en mode oscillatoire ont été réalisées pour différencier leurs propriétés dans les deux régimes. En particulier, leur imprimabilité et leur résistance à l'affaissement après impression ont été évaluées et comparées grâce à une simulation reproduisant les trois étapes du procédé de sérigraphie.

Dans un second temps, un plan d'expériences multifactoriel a été mis en place sur la ligne de production de MPO-Energy. Il a confirmé l'apport des expériences rhéologiques pour évaluer le comportement des

pâtes lors de l'impression et leur tendance à donner des contacts possédant un fort ratio hauteur/largeur. Cependant, ces expériences ont également mis en évidence que les résultats dépendaient non seulement des pâtes, mais aussi de leur interaction avec l'ouverture des motifs. En effet, la composition des pâtes et les propriétés qui en découlent semblent avoir un rôle sur leur comportement lors de l'impression. Par conséquent, les caractérisations rhéologiques donnent une première indication sur leur imprimabilité et leur tendance à s'affaisser, mais des tests d'impression dans les conditions choisies semblent indispensables pour obtenir des informations plus précises sur le ratio AR , le coefficient de variation c_v et la section A_f des contacts. L'analyse des résultats des 216 combinaisons imprimées a montré que le choix des autres spécifications de l'écran dépendait très peu de la pâte utilisée. Une forte fraction ouverte (60 %) doit être associée à une couche d'émulsion épaisse (20 μm) pour obtenir un ratio AR maximal. Une faible fraction ouverte (36 %) doit être associée à une fine couche d'émulsion (10 μm) pour obtenir un ratio AR relativement élevé et minimiser la consommation d'argent.

Comme les performances des cellules métallisées dépendent non seulement du ratio AR des contacts, mais aussi de leurs propriétés électriques, des mesures ont été réalisées au centre du domaine expérimental pour obtenir ces dernières. Par la suite, la résistance shunt et les résistivités de ligne et de contact ont été combinées aux mesures des dimensions géométriques des impressions pour évaluer l'effet des paramètres du procédé de sérigraphie sur le rendement des cellules et la masse d'argent déposée. Les conclusions du plan d'expériences ont ainsi pu être précisées. La prise en compte des propriétés électriques renforce l'effet de la pâte et de l'ouverture. En accord avec la littérature (voir la figure II.18 page 71), il faut que les contacts déposés présentent à la fois de faibles résistivités de ligne et de contact et un fort ratio AR pour maximiser le rendement. Malgré l'effet de l'interaction entre la pâte et l'ouverture sur le ratio AR des contacts, une faible ouverture permet d'obtenir un rendement plus élevé pour toutes les pâtes à cause de la prédominance des pertes optiques. Par ailleurs, la réduction de l'ouverture des motifs permet de réduire la consommation d'argent, mais les pertes électriques deviennent significatives lorsque cette dernière devient trop étroite à cause de la faible hauteur des contacts déposés. En prenant en compte l'augmentation du coefficient de variation associée à une telle réduction, il a été montré qu'il était préférable de limiter l'ouverture des motifs à 60 μm . Le choix des autres spécifications de l'écran reste inchangé. Il faut associer une fraction ouverte élevée avec une couche d'émulsion épaisse et inversement.

Finalement, un test de confirmation sur des lots mixtes de 100 cellules a confirmé les conclusions précédentes sur une ligne de production industrielle. Il faut toutefois noter que ces dernières pourraient être précisées en prenant en compte l'influence de la forme et de l'uniformité des contacts. Quoiqu'il en soit, un rendement moyen de 19,0 % a été obtenu avec des paramètres optimisés, ce qui correspond à une hausse de 0,2 % par rapport au rendement typiquement mesuré sur ces lots.

IV.7.2 Perspectives

La première étape pour améliorer les résultats précédents sans changer le procédé de métallisation serait l'optimisation du profil de température du recuit qui n'a pas été traitée lors de ces travaux. En effet, les valeurs mesurées dans la section IV.6.1 page 152 sont légèrement supérieures à celles qui sont rapportées dans la littérature pour des contacts optimisés (voir le chapitre II page 45).

Comme l'émetteur des cellules étudiées dans cette thèse est réalisé par implantation ionique, une seconde piste d'amélioration serait une co-optimisation des dimensions de la grille de métallisation (c'est à dire l'espacement des contacts) et du profil de dopage. Pour évaluer les gains potentiels, une cellule non métallisée a été simulée avec le logiciel PC1D en supposant les paramètres décrits dans le tableau III.3 page 118. Bien que ces derniers aient été choisis en accord avec la littérature, le principe des simulations diffère de celui utilisé jusqu'à présent, les résultats présentés ici sont donc sensiblement différents des précédents. Ils sont plus éloignés du cas réel (comparer les sections III.6.1 page 112 et III.6.4 page 117) comme cela est expliqué par la suite. Pour simuler les contacts déposés par sérigraphie, une résistivité de ligne ρ_l de

$3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ a été supposée en accord avec les mesures réalisées dans la section IV.4 page 144. Sur la base des résultats optimisés présentés dans la section précédente, la largeur des contacts a été fixée à $70 \mu\text{m}$ et leur hauteur à $20 \mu\text{m}$. Finalement, la résistivité théorique d'un contact AgSi (voir la figure I.26a page 42) a été multipliée par un facteur 10^4 pour traduire l'inhomogénéité de l'interface des contacts et obtenir des résultats plus réalistes. Comme expliqué dans la section 2 page 56, cela correspondrait au cas d'un contact dont la surface est composée de 10 % de cristallites, 0,1 % d'entre elles étant en contact direct avec la poudre d'argent frittée (voir la relation [II.10] page 57). Il faut toutefois remarquer que ce facteur a été appliqué quel que soit le dopage de surface de l'émetteur, alors que selon la littérature (voir les sections B page 54 et A page 59), la densité de cristallites décroît (généralement) avec la concentration en impuretés. Les courbes commentées par la suite correspondent donc à un scénario plutôt optimiste. En utilisant cette approche, la résistivité de contact simulée pour un dopage de surface N_D similaire à celui des cellules des lots mixtes est de $1,6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Elle est donc sensiblement inférieure à celle qui a été mesurée expérimentalement, mais elle correspond à peu près à celle attendue après optimisation du recuit.

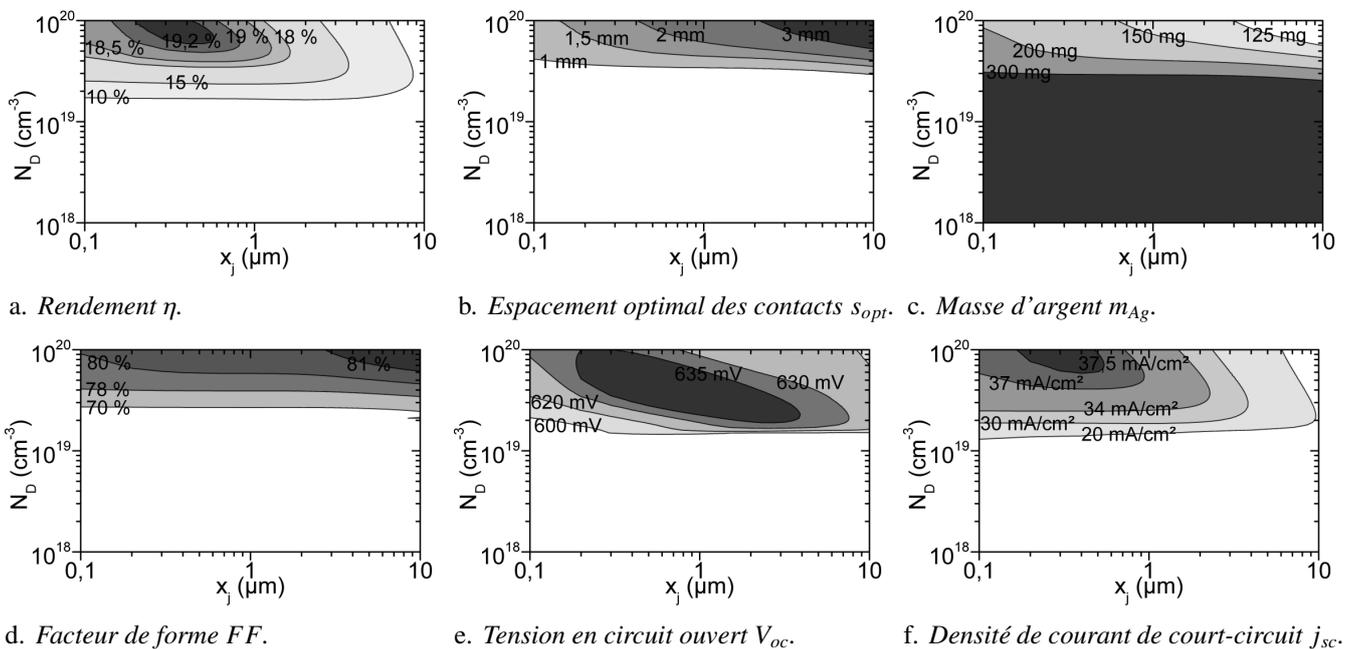


FIGURE IV.21: Diagrammes des contours des principales propriétés électriques d'une cellule et de la masse d'argent déposée en fonction du dopage de surface N_D et de la profondeur de jonction x_j d'un émetteur homogène (même profil de dopage sous les contacts et la couche antireflet). Des contacts de $70 \mu\text{m}$ de large par $20 \mu\text{m}$ de haut avec un facteur $F_f=0,57$ ont été simulés. La résistivité de ligne ρ_l a été fixée à $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. La résistivité de contact théorique $\rho_c=f(N_D)$ de la figure I.26a page 42 a été corrigée par un facteur 10^4 pour prendre en compte hétérogénéité de l'interface des contacts. Voir le tableau III.3 page 118 pour plus d'informations sur la cellule simulée.

Pour un profil de dopage correspondant à celui des cellules étudiées au cours de ces travaux ($N_D \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $x_j \approx 0,4 \mu\text{m}$), la figure IV.21 montre que le rendement simulé est supérieur ($\eta = 19,2\%$) à celui qui a été mesuré dans la section précédente (+0,2 % par rapport à celui des cellules métallisées avec la pâte A). Cette disparité s'explique par la plus faible résistivité de contact considérée lors de ces simulations et surtout par la non prise en compte des recombinaisons dans la jonction pn^[347] (simulations basées sur le modèle à une diode avec un facteur d'idéalité égal à 1, voir la section III.6.4 page 117). Par conséquent, le facteur de forme ($FF = 80,5\%$) est surévalué (+1,7 % par rapport à celui des cellules métallisées avec la pâte A). Il faut noter que Greulich et al.^[347] rapportent une hausse systématique du FF de +1,5 % en utilisant cette méthode, ce qui est en accord avec ces résultats. La tension de circuit ouvert ($V_{oc} = 634 \text{ mV}$) et la densité de courant de court-circuit ($j_{sc} = 37,6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) sont sensiblement moins élevées que les mesures expérimentales (-6 mV et $-0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ par rapport à celles des cellules métallisées avec la

pâte A) à cause des différentes hypothèses réalisées pour construire ces graphiques. La diminution de j_{sc} s'explique par la plus grande largeur des contacts simulés ($70\ \mu\text{m}$ contre $64,7\ \mu\text{m}$ pour ceux déposés avec la pâte A) et celle de V_{oc} par les paramètres supposés dans le tableau III.3 page 118. En particulier, il est probable que les vitesses de recombinaison en face avant considérées dans les calculs ($FSRV_{met}$ et $FSRV_{pass}$) soient supérieures aux valeurs réelles¹⁴. Pour améliorer la corrélation entre ces simulations et les valeurs expérimentales, il faudrait donc utiliser des paramètres mesurés plutôt que ceux du tableau III.3 page 118. Il en est de même pour la résistivité de contact qu'il faudrait extraire en fonction du dopage de l'émetteur (après optimisation du recuit pour chaque profil de dopage). Bien que les données présentées ici diffèrent sensiblement des mesures expérimentales, cette méthode permet toutefois d'estimer les gains potentiels d'une co-optimisation de la grille de métallisation et du profil de dopage de l'émetteur en prenant pour référence les valeurs simulées (plutôt que celles mesurées) pour un profil de dopage standard ($N_D \approx 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ et $x_j \approx 0,4\ \mu\text{m}$).

La figure IV.21 montre qu'une modification du profil de dopage ne permet pas d'améliorer significativement les performances des cellules. En effet, dans ce cas, le profil optimal est défini par un dopage de surface $N_D = 8 \cdot 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ et une profondeur de jonction de $x_j = 0,4\ \mu\text{m}$ ($R_{\square,e} = 77\ \Omega/\square$). Grâce à ce dernier, il serait possible d'obtenir une cellule caractérisée par $FF = 80,5\ \%$, $V_{oc} = 636\ \text{mV}$ et $j_{sc} = 37,6\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui correspond à un rendement de $\eta = 19,2\ \%$. L'espacement optimal entre les contacts pour un tel profil est $s_{opt} = 1,9\ \text{mm}$ pour une consommation d'argent $m_{Ag} = 163\ \text{mg}$. Ainsi, aucun gain significatif n'est possible par rapport à un profil de dopage standard. En effet, lorsque la concentration en dopants diminue, la forte résistivité de contact associée (voir les sections I.4.3 page 42 et II.2.2 page 52) entraîne une chute du FF . Dans le même temps, le nombre de contacts est multiplié pour limiter les pertes résistives, ce qui conduit à une chute de V_{oc} et j_{sc} à cause de l'augmentation de la surface métallisée (hausse du taux d'ombrage et des recombinaisons). Il faut toutefois noter qu'une jonction légèrement plus profonde permettrait d'augmenter l'espacement entre les contacts et donc de réduire quelque peu la consommation d'argent grâce à de plus faibles pertes dans l'émetteur ($R_{\square,e}$ plus élevée, voir la figure III.16 page 120).

Mise à part une modification facilitée du profil de dopage de l'émetteur par rapport aux procédés de diffusion, un avantage majeur de l'implantation ionique est la possibilité d'ajuster spatialement ce dernier sans avoir recours à des étapes supplémentaires. Dans ce cas, il est possible de sur-doper localement le silicium sous les contacts pour créer un émetteur sélectif. Par la suite, il suffit d'aligner les contacts avec les zones fortement dopées pour améliorer la résistivité de contact indépendamment du profil de dopage sous la couche antireflet. Pour évaluer le potentiel de cette technique, les hypothèses précédentes ont été reprises en fixant la résistivité de contact ρ_c à $1,6\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (correspondante à celle attendue pour un dopage de surface de $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ sous les contacts). La figure IV.22 montre que les lignes de contours diffèrent du cas précédent. Ici, les pertes dues à la résistivité de contact ne dépendent plus du dopage et l'évolution du facteur de forme FF est régie par les lignes de contours de la résistance carrée de l'émetteur (voir la figure III.16 page 120). Malgré la diminution de ce dernier, il devient intéressant de limiter la concentration en donneurs à la surface de l'émetteur pour réduire les pertes par recombinaisons. Le profil optimal est maintenant caractérisé par un dopage de surface $N_D = 1 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ et une profondeur de jonction de $x_j = 7\ \mu\text{m}$ ($R_{\square,e} = 57\ \Omega/\square$). Grâce à ce dernier, il serait possible d'obtenir une cellule caractérisée par $FF = 81,1\ \%$, $V_{oc} = 651\ \text{mV}$ et $j_{sc} = 37,7\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui correspond à un rendement de $\eta = 19,9\ \%$. L'espacement optimal entre les contacts pour un tel profil est $s_{opt} = 2,1\ \text{mm}$ pour une consommation d'argent $m_{Ag} = 153\ \text{mg}$. Par rapport aux résultats de la section précédente (pour un profil de dopage standard), un gain de $0,7\ \%$ serait possible pour une consommation d'argent réduite de $10\ \text{mg}$. Il faut toutefois noter qu'un tel profil est difficile à obtenir technologiquement. En fixant $N_D = 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ et $x_j = 1\ \mu\text{m}$ ($R_{\square,e} = 123\ \Omega/\square$), le gain en rendement serait quand même de $0,4\ \%$. Par ailleurs, une jonction plus profonde permettrait toujours de réduire la consommation d'argent.

14. Par exemple, la présence de la couche d'oxyde thermique (quelques nanomètres de SiO_2) qui améliore la passivation à la surface de l'émetteur sous la couche antireflet n'a pas été prise en compte lors des simulations.

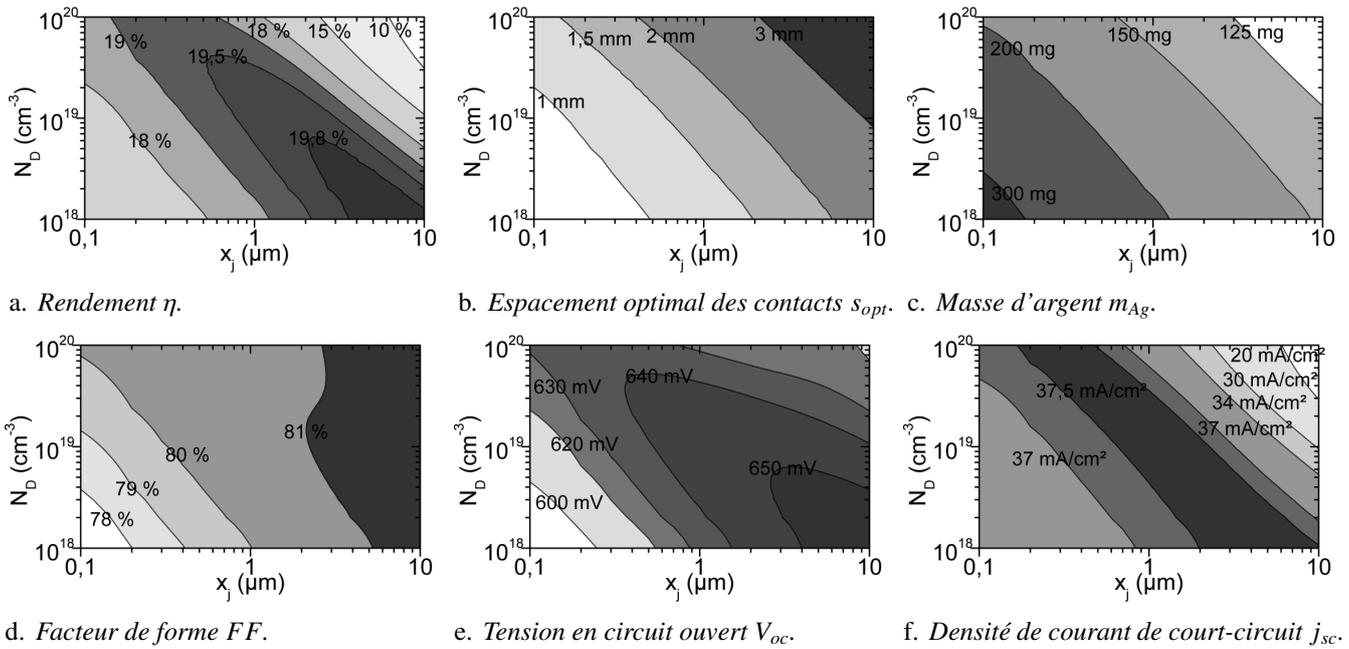


FIGURE IV.22: Diagrammes des contours des principales propriétés électriques d'une cellule et de la masse d'argent déposée en fonction du dopage de surface N_D et de la profondeur de jonction x_j d'un émetteur sélectif ($N_D=10^{20}$ cm $^{-3}$ sous les contacts). La résistivité de contact ρ_c a été fixée à $1,6$ m $\Omega \cdot$ cm 2 . Voir la légende de la figure précédente pour la définition des autres propriétés de la cellule simulée.

Développement d'un procédé de métallisation basé sur le concept double couche

V.1. Introduction

L'objectif principal des expériences décrites dans ce chapitre est d'adapter le procédé de flexographie au dépôt de lignes étroites pouvant jouer le rôle de couche d'accroche pour des contacts basés sur le concept double couche. Comme souligné dans la section iv. page 88, la flexographie semble répondre au cahier des charges de la métallisation des cellules à l'échelle industrielle. Pour étudier en détail cette technique d'impression, une presse de laboratoire a été utilisée durant tous les essais décrits par la suite (IGT-F1, voir la section III.3.2 page 102). La méthodologie développée pour étudier le procédé de sérigraphie a été reproduite pour analyser l'influence des différents paramètres d'impression sur la qualité des lignes déposées.

Comme l'illustre la figure V.1, plusieurs encres ont d'abord été caractérisées à l'aide du protocole expérimental développé dans le chapitre IV. Elles sont toutes dérivées d'une pâte de sérigraphie classique à cause des difficultés de formulation évoquées précédemment. Par la suite, des essais d'impression ont été réalisés pour identifier les paramètres importants. En effet, aucune publication ne rapportait l'utilisation de la flexographie pour métalliser des cellules photovoltaïques au début de cette thèse. Contrairement à l'étude de la sérigraphie durant laquelle certains paramètres ont pu être supprimés du domaine expérimental grâce aux données de la littérature, ici, il a d'abord fallu distinguer les facteurs importants des facteurs secondaires. Par conséquent, trois plans d'expériences ont été mis en place. Le premier permet d'identifier les facteurs et les interactions qui affectent le plus les résultats, alors que le second se concentre sur l'étude détaillée de leur effet. Finalement, le troisième permet de préciser les paramètres optimaux. Parallèlement, les réponses à analyser ont été modifiées. En effet, le ratio AR de la couche d'accroche n'est pas très important pour ce type de contacts car c'est surtout l'étape d'épaississement par LIP qui va déterminer ce dernier. Par contre, cette couche doit être aussi fine et étroite que possible tout en étant suffisamment continue pour limiter le risque d'interruptions des contacts. Ainsi, la largeur de la ligne w_c , le gain de ligne LG ¹, la fraction métallisée MA ² et le coefficient de variation c_v (de la largeur des impressions) ont été systématiquement mesurés. Une fois les résultats optimisés, les propriétés des contacts ont été utilisées pour simuler les caractéristiques des cellules métallisées. Finalement, la couche d'accroche imprimée a été épaissie par LIP pour démontrer la faisabilité de cette technique de métallisation.

La section suivante détaille le comportement rhéologique des quatre encres utilisées lors des tests d'impression. La troisième partie présente l'identification des paramètres importants avant de se focaliser sur

1. LG : « Line Gain ».

2. MA : « Metallized Area ».

l'étude et l'optimisation du procédé de flexographie pour le dépôt de la couche d'accroche. La quatrième section tire parti des investigations menées dans le chapitre précédent pour évaluer le rendement et la consommation d'argent attendus grâce à ce schéma de métallisation. Les résultats présentés permettent par ailleurs d'optimiser les dimensions de la grille de métallisation à ce type de contacts. Par la suite, la faisabilité de ce concept est démontrée dans la cinquième partie de ce chapitre grâce à des essais d'épaissement de la couche d'accroche. La conclusion revient sur les principaux points étudiés avant d'aborder différentes pistes d'amélioration.

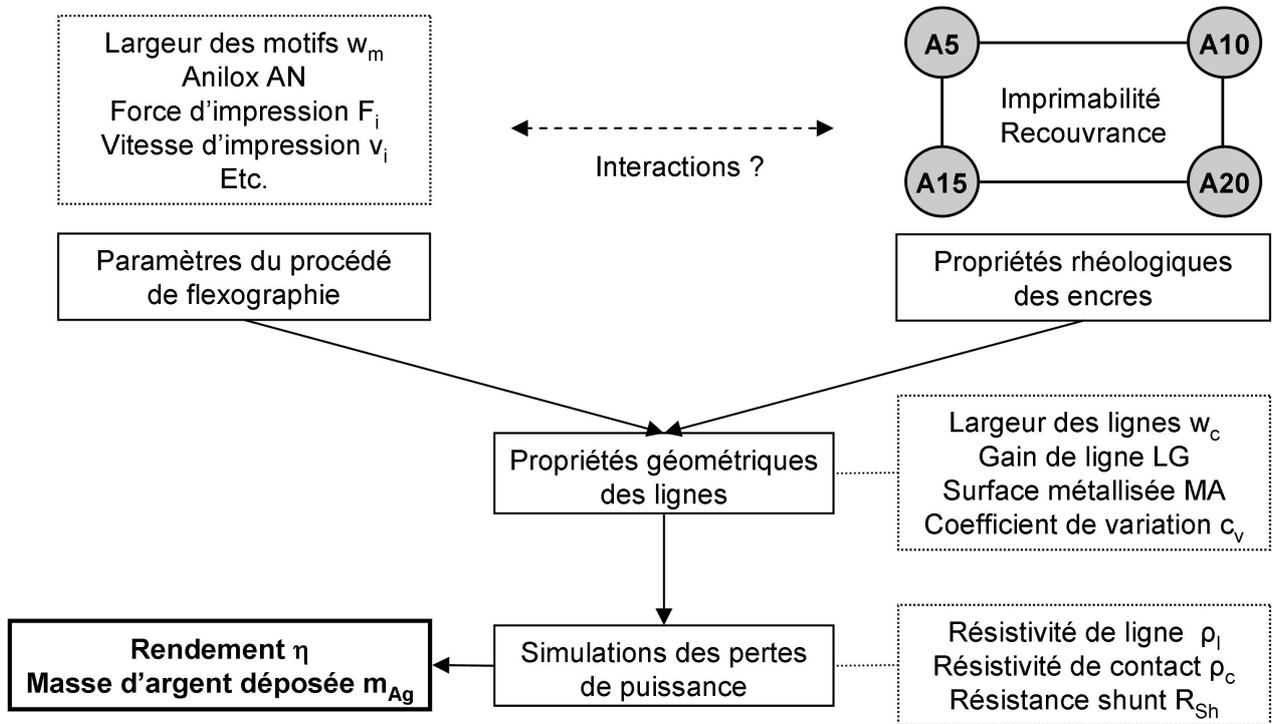


FIGURE V.1: Schéma résumant le principe de l'étude de la flexographie à l'échelle du laboratoire.

V.2. Formulation et caractérisation des encres de flexographie

V.2.1 Formulation des encres

Dans le cadre de l'application du procédé de flexographie au dépôt d'une couche d'accroche, l'encre doit aussi présenter des propriétés viscoélastiques spécifiques afin de répondre aux contraintes des différentes étapes de l'impression. En effet, ce procédé peut également être décomposé en trois phases :

1. *La pré-impression ou phase d'alimentation en encre du groupe d'impression* durant laquelle l'encre est mise au contact des alvéoles gravées de l'anilox grâce à des systèmes de type barboteur ou chambre à racles.
2. *L'impression ou phase des transferts d'encre* durant laquelle l'encre va tout d'abord passer sous la racle afin d'uniformiser l'épaisseur de la couche présente à la surface de l'anilox. Sous l'effet des fortes contraintes de cisaillement, cette dernière va se fluidifier afin de permettre le remplissage des alvéoles. Par la suite, elle est transférée sur les reliefs du cliché lors de l'encreage de celui-ci. Finalement, un dernier transfert entre le cliché et la cellule permet la reproduction des motifs sur la cellule³.
3. *La post-impression* durant laquelle le dépôt est figé à la surface de la cellule. C'est lors de cette étape que les mécanismes qui conduisent à l'étalement de l'encre prennent place.

3. Il faut toutefois noter qu'une modélisation plus précise devrait séparer temporellement les deux transferts^[302].

V.2 Formulation et caractérisation des encres de flexographie

Par conséquent, l'encre ne doit pas trop s'écouler lors de la première étape, puis elle doit se fluidifier lors de la phase d'impression. Finalement, elle doit rapidement retrouver ses propriétés initiales lors de la dernière phase afin d'éviter un fort étalement des lignes déposées. Une encre de flexographie doit toutefois être considérablement plus fluide qu'une pâte de sérigraphie lors de la seconde étape, mais la gamme de viscosité adéquate reste relativement large. Selon Frey et al.^[303] et Lorenz et al.^[250], des encres caractérisées par une viscosité variant de 50 à 500 mPa · s (pour un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ supérieur à 1000 s⁻¹) peuvent être utilisées.

Comme la formulation inorganique (poudre d'argent et fritte de verre) d'une encre est complexe, c'est une pâte de sérigraphie standard (commerciale) qui a été diluée pour répondre à ces spécifications. Par ailleurs, cette démarche a déjà porté ces fruits lors du développement d'autres procédés de métallisation tels que le dépôt par aérosol (voir la section i. page 84). Lors de ces travaux, la pâte A a été choisie sur la base des résultats présentés dans le chapitre précédent. En effet, cette dernière a permis d'imprimer des contacts présentant à la fois une faible résistivité de contact (voir le tableau IV.3 page 146) et un fort ratio *AR* (voir la figure IV.10a page 137), ce qui devrait permettre de réduire l'élargissement de la couche d'accroche. Elle a été diluée à l'aide d'un solvant approprié (voir le tableau III.1 page 96) qui a été fourni par la société qui la commercialise. Plus précisément, les encres A5, A10, A15 et A20 ont été obtenus en ajoutant 5, 10, 15 et 20 %m (fraction massique) de solvant à la pâte initiale. La figure V.2 permet d'illustrer visuellement l'impact de la dilution sur le comportement de l'encre après dépôt. Plus la concentration en solvant augmente, plus l'encre a tendance à s'étaler. Par ailleurs, il faut souligner que les deux échantillons présentés sur cette figure ont pu être imprimés par flexographie, ce qui confirme la large gamme d'encres pouvant être utilisées avec ce procédé. La section suivante détaille les expériences rhéologiques qui ont été menées pour préciser et quantifier les différences entre les quatre formulations.



FIGURE V.2: Photographie des encres A5 et A20 au repos, 10 minutes après dépôt (du même volume) sur une cellule bleue. Elle met en évidence leur différence de comportement.

V.2.2 Caractérisations rhéologiques

Comme pour la caractérisation des pâtes de sérigraphie, le point de départ des expériences rhéologiques est la construction des courbes d'écoulement et de viscosité à l'aide de mesures à contrainte et à taux de cisaillement imposés en mode rotation.

1 Mode rotation

A Mesures à contrainte imposée

La figure V.3 montre que l'ajout de solvant dans la pâte initiale ne change pas fondamentalement l'évolution de la viscosité en fonction du temps lors de l'application d'une contrainte de cisaillement constante. Quelle que soit la dilution, les encres formulées montrent toujours une bifurcation de la viscosité (voir la

section A page 126) qui traduit la présence de deux régimes. Lorsque la contrainte τ est inférieure au seuil d'écoulement τ_c , la viscosité tend vers l'infini et le taux de cisaillement vers 0 ($\mu > 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ et $\dot{\gamma} < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) sous l'effet du vieillissement de la microstructure. Une fois que τ_c est atteint, μ chute de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre une valeur finie inférieure à $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ($\dot{\gamma} > 1 \text{ s}^{-1}$) sous l'effet du rajeunissement de la microstructure. Il y a donc une compétition entre ces deux mécanismes. La contrainte seuil τ_c marque le passage d'un régime solide où l'encre présente les propriétés d'un solide viscoélastique à un régime liquide (voir le paragraphe A page 126).

Comme expliqué précédemment, la dualité comportementale des encres formulées semble adaptée au cahier des charges du procédé de flexographie. Bien que toutes les courbes de la figure V.3 aient le même aspect, la valeur du seuil d'écoulement dépend toutefois de la dilution. En effet, ces résultats préliminaires montrent que τ_c diminue lorsque la concentration en solvant augmente. De même, la viscosité μ_c et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_c$ correspondants diffèrent d'une encre à l'autre. Le paragraphe suivant revient sur les mesures à taux de cisaillement imposé qui ont permis de préciser ces disparités.

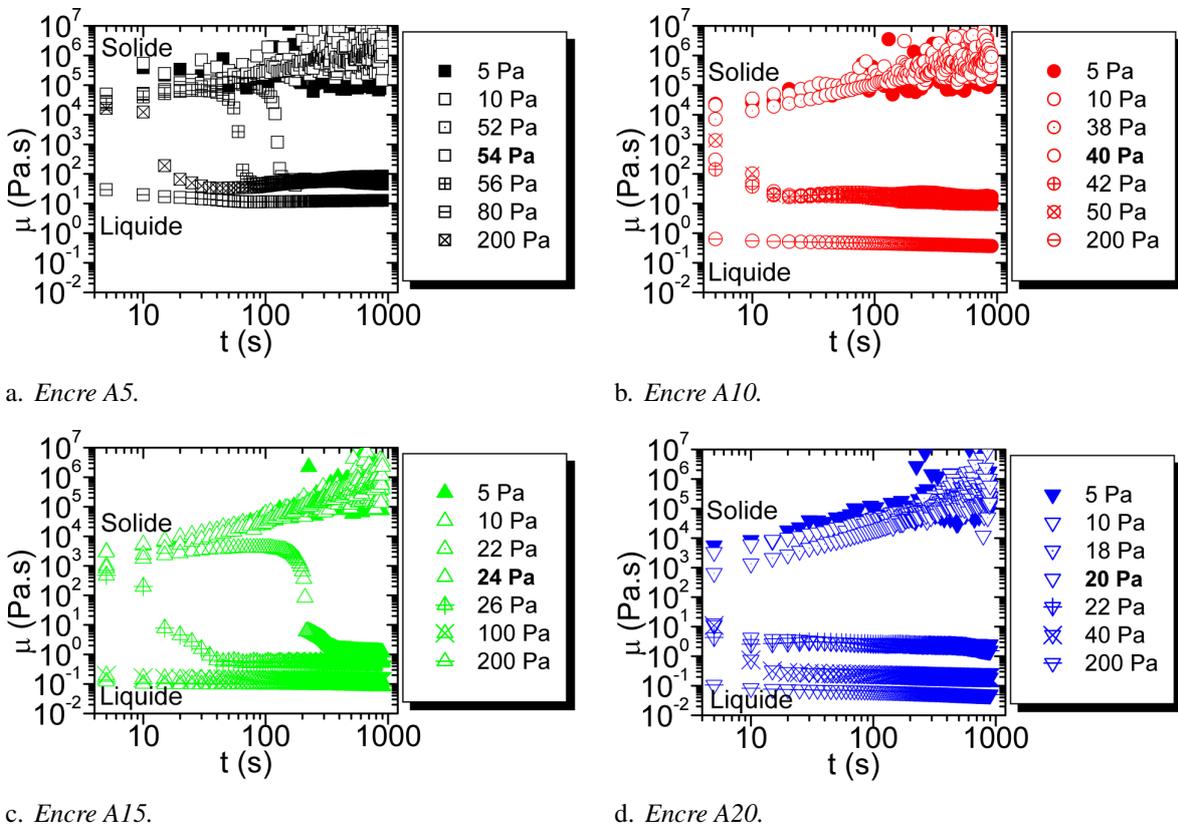


FIGURE V.3: Évolution de la viscosité μ en fonction du temps t lors des mesures à contrainte τ imposée. La contrainte seuil τ_c pour laquelle l'encre passe d'un régime solide à un régime liquide est marquée en gras pour chacune des encres (voir la section A page 126).

B Mesures à taux de cisaillement imposé

Lors des expériences précédentes, le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_c$ correspondant à la limite d'un écoulement stable a été relevé (voir le tableau V.1 page 167). Ce dernier est supérieur à 1 s^{-1} pour les encres A10 à A20. Pour compléter les données précédentes, la viscosité et la contrainte de cisaillement ont donc été mesurées en fonction du temps en appliquant un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ de 10, 100, 1000 et 5000 s^{-1} pour toutes les encres. En outre, une mesure a été réalisée à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ pour l'encre A5 qui est caractérisée par $\dot{\gamma}_c = 0,70 \text{ s}^{-1}$. Chaque mesure a été répétée trois fois. Une fois l'équilibre atteint, les données recueillies (à $t \approx 600 \text{ s}$) ont

V.2 Formulation et caractérisation des encres de flexographie

été couplées aux précédentes pour construire les courbes de viscosité et d'écoulement représentées sur la figure V.4. Une nouvelle fois, les mesures faites lors des deux expériences montrent un excellent accord.

La figure V.4 met en évidence la conservation du caractère pseudoplastique de la pâte de sérigraphie après dilution. La viscosité des quatre encres diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Ici, ce comportement semble adapté aux transferts d'encre prenant place durant le dépôt par flexographie. En effet, l'encre doit être en mesure de s'écouler facilement dès qu'elle passe sous la racle pour remplir correctement les alvéoles de l'anilox, puis assurer une bonne reproduction des motifs désirés sur la cellule. Comme tous les échantillons caractérisés présentent un comportement similaire à celui de la pâte de sérigraphie initiale (fluide à seuil pseudoplastique), les équations constitutives [IV.1] et [IV.2] page 128 ont été utilisées pour ajuster les points expérimentaux. Les données rapportées dans le tableau V.1 page 167, qui récapitule toutes les données extraites des caractérisations rhéologiques, ont conduit à un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,99.

Comme introduit dans le paragraphe précédent, la valeur du seuil d'écoulement τ_c diffère d'une encre à l'autre. Il passe progressivement de 54 à 20 Pa lorsque la dilution augmente (à comparer avec la valeur de 200 Pa relevée pour la pâte A, voir le tableau V.1 page 167). De même, la viscosité μ_c diminue logiquement lorsque la concentration en solvant augmente. Elle passe de 76 Pa · s pour l'encre A5 à 2,4 Pa · s pour l'encre A20 ($\mu_c = 660$ Pa · s pour la pâte A). À l'inverse, la dilution ne semble pas affecter la pseudoplasticité de la pâte de départ comme le montre le paramètre m qui oscille entre 0,39 et 0,42 ($m = 0,41$ pour la pâte A). Finalement, la viscosité mesurée à un taux de cisaillement de 5000 s^{-1} diminue lorsque la concentration en solvant augmente. Elle passe de 500 mPa · s pour l'encre A5 à 52 mPa · s pour l'encre A20 (à comparer avec la valeur de 2,10 Pa · s relevée pour la pâte A).

D'après ces données, c'est donc la première dilution de la pâte qui impacte le plus les propriétés rhéologiques des encres. Au contraire, les encres A15 et A20 présentent des propriétés relativement proches. Par ailleurs, il faut noter que la gamme de viscosité des quatre encres formulées couvre toute celle qui peut être imprimée par flexographie (voir le paragraphe V.2.1 page 160).

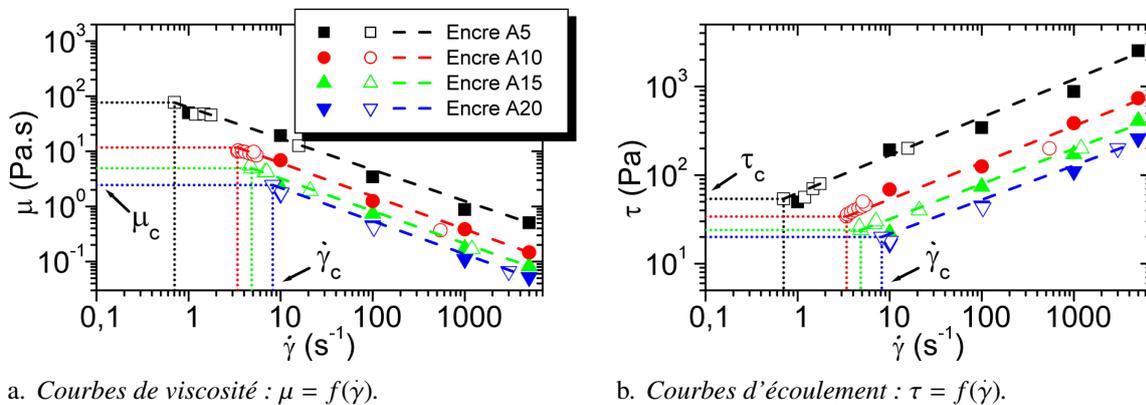


FIGURE V.4: Évolution de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour chacune des quatre encres. Les symboles ouverts et pleins décrivent les valeurs obtenues lors des expériences à contrainte et à taux de cisaillement imposés. Les lignes discontinues représentent l'ajustement des points expérimentaux par les équations constitutives [IV.1] et [IV.2] page 128 pour les encres A5 à A20 (de haut en bas) et celles en pointillés marquent le passage du régime solide au régime liquide pour chacune d'entre elles.

Les observations précédentes ont montré que les quatre encres sont des fluides à seuil pseudoplastiques qui semblent adaptés au procédé de flexographie. Par ailleurs, elles sont caractérisées par la présence de deux régimes qui sont dus à la nature viscoélastique de la pâte initiale. Pour des raisons similaires à celles évoquées dans le paragraphe A page 126, des mesures en mode oscillatoire ont été mises en place pour obtenir des informations plus précises quant à leur comportement durant l'impression.

2 Mode oscillatoire

Durant ces expériences, le protocole expérimental développé dans le chapitre précédent a été appliqué aux quatre encres de flexographie. En effet, ce dernier a permis d'obtenir des données qui ont pu être corrélées aux résultats des tests d'impression par sérigraphie. Par ailleurs, les encres étudiées sont toutes viscoélastiques, ce qui renforce l'intérêt d'une étude en mode oscillatoire. Enfin, ce procédé peut également être décomposé en trois étapes, ce qui permet de quantifier à la fois l'imprimabilité⁴ et la résistance à l'étalement des différentes formulations. Comme pour l'impression par sérigraphie, la déformation doit être maximale lors de la seconde étape pour favoriser la bonne reproduction des motifs du cliché, alors qu'elle doit être minimale lors de la troisième pour réduire l'étalement des lignes. Les modules visqueux G'' et élastique G' doivent donc être aussi faibles que possible dans la seconde étape de la simulation, alors qu'ils doivent être aussi élevés que possible dans la troisième.

A Balayage en amplitude

Lors de ces tests, une rampe de contraintes τ_0 allant de 1 à 1000 Pa a été appliquée en 10 min. Chaque expérience a été répétée trois fois. Une fréquence d'oscillation de 1 Hz a été maintenue pour simuler l'impression d'une cellule par seconde. En effet, d'après les dimensions géométriques de la presse de laboratoire utilisée lors des tests d'impression, le cliché d'une longueur (ou développement) d'environ 50 cm effectuée une révolution par seconde lorsque la vitesse d'impression est fixée à $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

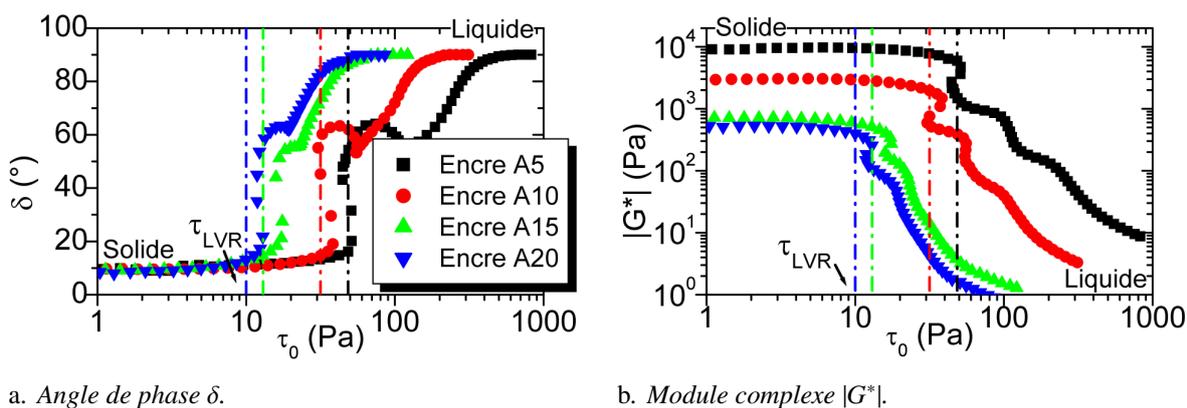


FIGURE V.5: Évolution de l'angle de phase et du module complexe lors d'un balayage en amplitude en mode oscillatoire. Les lignes discontinues marquent la fin du DVEL et le passage à l'état liquide pour les encres A20, A15, A10 et A5 (de gauche à droite).

La figure V.5 confirme que les encres étudiées ont conservé les propriétés viscoélastiques de la pâte initiale. Toutes montrent un premier plateau (le DVEL ou LVR) qui traduit la présence d'un régime solide lorsque la contrainte appliquée τ_0 est inférieure à τ_{LVR} . Bien que la dilution augmente la concentration en liquide au détriment de celle en particules solides, l'angle de phase δ reste proche de 10° ($G' \gg G''$) dans cette région. Par conséquent, la déformation subie par les échantillons est majoritairement de nature élastique. Dans le même temps, le module complexe $|G^*|$ est considérablement affecté par la dilution. En effet, il passe de 8,7 kPa pour l'encre A5 à 0,50 kPa pour l'encre A20 ($|G^*| = 173 \text{ kPa}$ pour la pâte A). C'est ce qui explique la différence de comportement mise en évidence sur la figure V.2 page 161. Bien que les deux encres soient dans le régime solide au repos (c'est-à-dire qu'elles s'écoulent peu), la plus faible résistance à la contrainte de l'encre A20 (plus faible $|G^*|$) conduit à une déformation et à un étalement plus important sous l'effet des forces de surface. De plus, le mécanisme d'étalement sera plus rapide dans ce cas

4. Dans ce chapitre, la notion d'imprimabilité traduit la plus ou moins grande facilité avec laquelle l'encre est transférée de l'anilox à la cellule (via le cliché) lors de la seconde étape d'un dépôt par flexographie.

à cause de la plus faible composante visqueuse G'' de cette encre. Il faut également noter que c'est encore une fois la première dilution qui affecte le plus les résultats et que les encres A15 et A20 présentent toujours des propriétés très proches.

Une fois que la contrainte appliquée dépasse τ_{LVR} , les encres passent progressivement dans le régime liquide. Néanmoins, cette transition a lieu d'autant plus tôt que la concentration en solvant augmente. En accord avec la tendance observée pour la contrainte seuil τ_c dans la section précédente, τ_{LVR} est respectivement de 48, 31, 13 et 10 Pa pour les encres A5 à A20 ($\tau_{LVR} = 79$ Pa pour la pâte A). De même, la valeur de $|G^*|$ dans le régime liquide (pour $\delta = 90^\circ$) montre un bon accord avec les courbes de viscosité (voir le tableau V.1 page 167). Par conséquent, la dilution diminue aussi la résistance à la contrainte appliquée dans cette région.

Les résultats présentés dans cette section montrent donc que le rapport (δ) des déformations visqueuse et élastique reste inchangé lorsque la dilution de l'encre augmente. Par contre, les deux composantes G' et G'' sont réduites, ce qui conduit finalement à une résistance globale $|G^*|$ inférieure (à la fois dans le régime solide et dans le régime liquide). À l'échelle microscopique, ces conclusions peuvent être expliquées par une réduction de la cohésion du réseau d'interactions due à la diminution relative de la concentration en liant (qui joue le rôle de pont entre les particules) lorsque celle en solvant augmente^[103,197].

B Simulation de la flexographie

À l'aide des données extraites des expériences de balayage en amplitude, des valeurs de τ_0 égales à 3, 1000 et 3 Pa ont été choisies pour reproduire l'état de l'encre durant les trois étapes décrites dans le paragraphe V.2.1 page 160. Elles ont été sélectionnées pour simuler le comportement de l'encre sur l'anilox (régime solide), lors du passage sous la racle et durant les transferts d'encre (régime liquide) et après impression (régime solide). Leur durée a été fixée pour acquérir un nombre de points suffisamment élevé pour analyser les données. Une fréquence de 1 Hz a été choisie pour reproduire une vitesse d'impression de $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Chaque expérience a été répétée trois fois.

La figure V.6 confirme les résultats de la section précédente, le module complexe $|G^*|$ est clairement plus affecté par la dilution que l'angle de phase δ . Lors de la première étape, ce dernier est principalement influencé par sa composante élastique G' ($\delta \approx 10^\circ$), il est compris entre 11 kPa pour l'encre A5 et 0,5 kPa pour l'encre A20. Dès que la deuxième étape débute, l'angle de phase tend vers 90° , traduisant le changement de phase des quatre encres. Ici, c'est la composante visqueuse G'' qui détermine la valeur de $|G^*|$. Selon les données rapportées dans le tableau V.1 page 167, l'imprimabilité de l'encre augmente avec la dilution. En effet, lors de cette étape l'encre A5 est caractérisée par $G'' = 9,4$ Pa et les encres A10 à A20 par $G'' = 3,37, 1,36$ et $0,88$ Pa. En accord avec les résultats précédents, cette évolution n'est pas directement proportionnelle à la concentration en solvant comme en témoigne la similitude entre les encres A15 et A20. Dès que la contrainte appliquée est fixée à sa valeur initiale, les quatre encres repassent rapidement dans le régime solide ($\delta \approx 10^\circ$) en laissant place au processus de vieillissement. Plus $|G^*|$ est important durant cette étape, moins l'encre aura tendance à s'étaler après l'impression (voir la section B page 131).

Comme c'est principalement leur composante élastique G' qui régit leur comportement lors de la troisième étape, la relation [IV.7] page 132 a été de nouveau utilisée pour extraire des informations quantitatives ($R^2 > 0,99$). D'après les valeurs de G'_∞ rapportées dans le tableau V.1 page 167, l'encre A5 ($G'_\infty = 12,1$ kPa) s'étalera moins que les encres A10, A15 et A20 ($G'_\infty = 2,95, 0,74$ et $0,378$ Pa). Par ailleurs, l'évolution du paramètre p montre que la déformation de cette encre sera moins rapide. Cependant, lors des tests menés par la suite, les lignes imprimées ont été caractérisées après un séchage à l'air qui a duré plusieurs heures. Contrairement à l'étude réalisée dans le chapitre précédent, la cinétique de la restructuration des encres est un paramètre secondaire dans ce cas et c'est principalement la valeur de G'_∞ qui permet d'évaluer leur tendance à s'étaler.

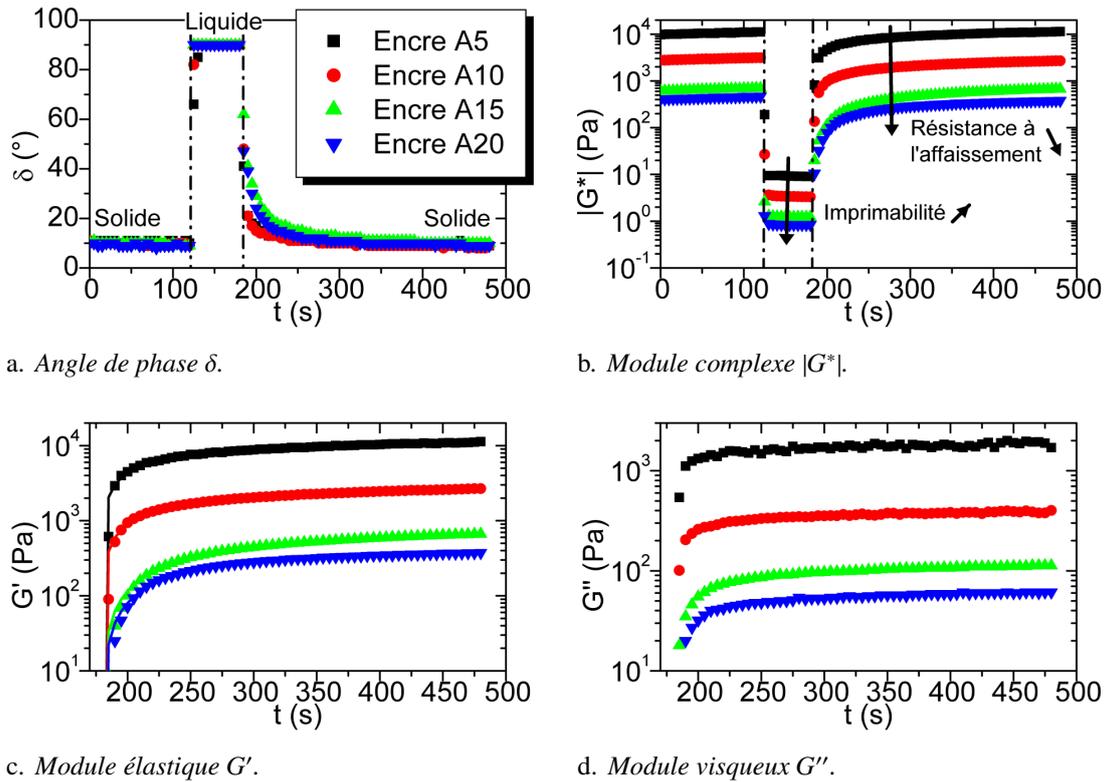


FIGURE V.6: Évolution de l'angle de phase et du module complexe lors de la simulation des trois étapes (délimitées par des lignes discontinues) de la flexographie en mode oscillatoire (a et b) et zoom sur l'évolution des modules élastique et visqueux lors de l'étape de post-impregnation (c et d). Les lignes continues représentent l'ajustement des points expérimentaux par l'équation [IV.7] page 132.

3 Conclusions

La caractérisation rhéologique des quatre encres a montré que ces dernières conservaient les propriétés viscoélastiques de la pâte initiale. Même lorsque la concentration en solvant devient considérable (encre A20), les expériences en mode rotation ont mis en évidence une bifurcation de la viscosité qui traduit la présence de deux régimes (solide viscoélastique et liquide). Ces observations ont ensuite été validées lors de tests en mode oscillatoire. Par conséquent, les quatre encres semblent adaptées à l'impression par flexographie. Par ailleurs, leur viscosité à fort taux de cisaillement répond au cahier des charges de ce procédé.

Les expériences de simulation ont ensuite permis d'obtenir des informations quantitatives sur le comportement des encres pendant et après impression. Selon ces dernières, la dilution de la pâte initiale affecte à la fois leur imprimabilité et leur résistance à l'étalement. L'encre A5 devrait moins s'étaler que les encres A10, A15 et A20. En contrepartie, elle devrait être la plus difficile à imprimer. Il faut toutefois souligner que l'évolution des propriétés rhéologiques n'est pas directement proportionnelle à la concentration en solvant.

V.3 Influence des paramètres d'impression sur les propriétés de la couche d'accroche

Symbole (unité)	Encre A5	Encre A10	Encre A15	Encre A20
Expériences à contrainte et taux de cisaillement imposés en mode rotation				
τ_c (Pa)	54±2	40±2	24±2	20±2
$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	0,70±0,10	3,4±0,3	4,9±0,2	8,2±0,4
m	0,42±0,01	0,39±0,01	0,40±0,01	0,39±0,02
μ_c (Pa · s)	76±10	11±1	4,9±0,2	2,4±0,2
$\mu_{\dot{\gamma}=5000s^{-1}}$ (Pa · s)	0,50±0,06	0,15±0,06	0,082±0,012	0,052±0,008
Expériences de balayage en amplitude en mode oscillatoire				
τ_{LVR} (Pa)	48±10	31±10	13±5	10±3
G_{LVR}^* (kPa)	8,7±0,8	2,9±0,2	0,70±0,05	0,50±0,03
$G_{\delta=90^\circ}^*$ (Pa)	8,8±0,5	3,3±0,2	1,28±0,05	0,91±0,06
Expériences de simulation de la flexographie en mode oscillatoire				
$G''_{2^{nd} \acute{e}tape}$ (Pa)	9,4±0,1	3,37±0,03	1,36±0,01	0,88±0,01
G'_0 (Pa)	0	0	0	0
G'_∞ (kPa)	12,1±0,3	2,95±0,07	0,74±0,11	0,378±0,003
k (s ⁻¹)	0,069±0,005	0,048±0,003	0,010±0,001	0,013±0,001
p	0,62±0,02	0,67±0,02	0,94±0,02	0,98±0,02

TABLE V.1: Principales données extraites lors de la caractérisation rhéologique des encres de flexographie.

V.3. Influence des paramètres d'impression sur les propriétés de la couche d'accroche

V.3.1 Description générale des plans d'expériences

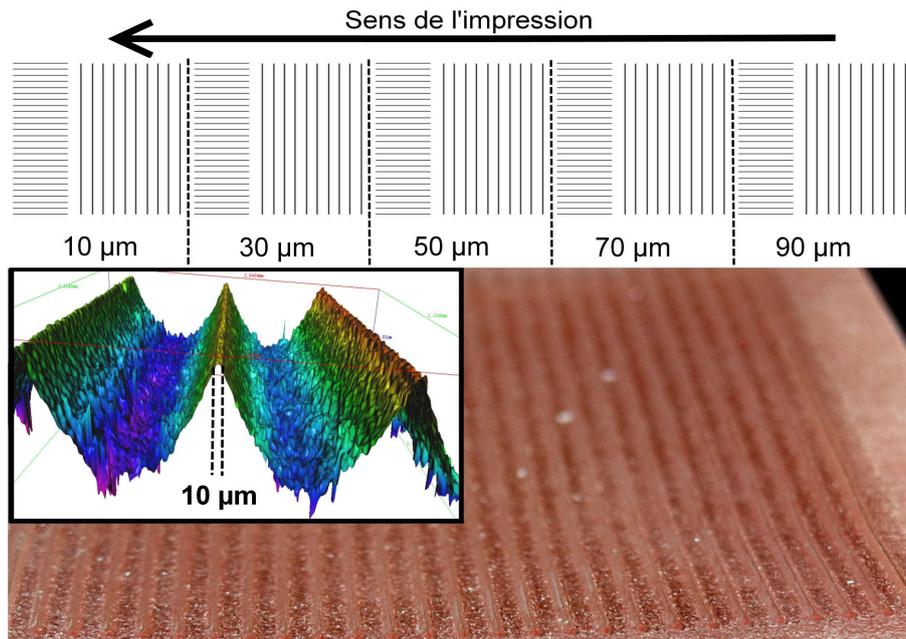
Comme cela a été introduit au début de ce chapitre, le nombre restreint de travaux traitant de l'application de la flexographie à la métallisation des cellules photovoltaïques ne permet pas d'établir la liste des paramètres du procédé à optimiser en priorité. Par conséquent, l'effet de chacun des 8 facteurs disponibles sur la presse de laboratoire utilisée lors de ces travaux a d'abord été étudié grâce à un plan factoriel fractionnaire (2^{8-3})⁵ à 2 niveaux. Par la suite, deux plans factoriels complets ($1^4 1^5 1^9 2^2$ et $3^3 2^1$) ont été mis en place pour étudier en détail et optimiser le procédé pour le dépôt de lignes pouvant jouer le rôle de couche d'accroche. Chacun des plans d'expériences est défini par son propre domaine expérimental.

La largeur w_m et le sens des motifs S_m (par rapport au sens d'impression) gravés sur le cliché sont deux des facteurs qui ont été étudiés. Le cliché test schématisé sur la figure V.7 a été gravé par laser avec des motifs d'une largeur de 10, 30, 50, 70 et 90 μm placés parallèlement et perpendiculairement au sens d'impression. Chaque type d'ouverture a été répétée plusieurs fois dans les deux directions. L'anilox AN est un autre des facteurs étudiés. En effet, c'est une pièce maîtresse de la flexographie car il détermine les conditions d'encre des motifs du cliché. Il régit donc la qualité de l'impression via la quantité d'encre qui est transférée. Comme l'illustre la figure V.7, il est principalement caractérisé par :

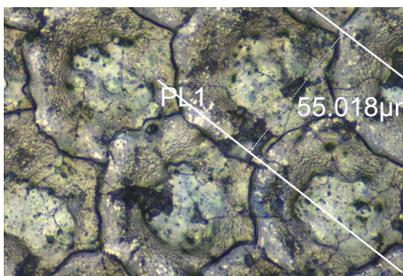
- *Sa linéature* (en l/cm) qui correspond au nombre de lignes d'alvéoles gravées à sa surface par unité de longueur. C'est donc l'inverse de la largeur (ou ouverture) des alvéoles.
- *Son volume théorique* (en mL/m²) qui correspond au volume total des alvéoles par unité de surface.

5. Plan factoriel fractionnaire 2^{8-3} : 8 facteurs à deux 2 niveaux sont considérés, $2^8 = 256$ essais devraient donc être menés pour construire un plan factoriel complet. Pour limiter la durée de l'expérimentation, ce nombre a été divisé par $2^3 = 8$ et seulement $2^{8-3} = 2^5 = 32$ combinaisons ont été imprimées.

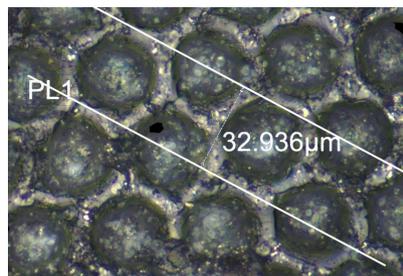
Il faut toutefois souligner que ces deux caractéristiques ne peuvent pas être choisies indépendamment. En effet, il est nécessaire de maintenir un certain ratio profondeur/ouverture⁶ (de l'ordre de 30 %) des alvéoles pour permettre la libération de l'encre lors du transfert vers le cliché.



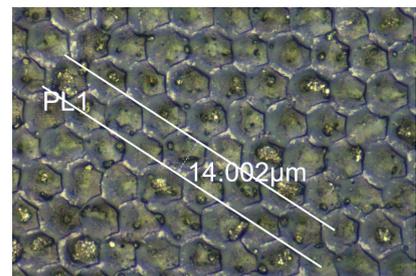
a. Schéma et photographie du cliché test utilisé lors des impressions. L'encart représente un profil 3D de trois motifs de 10 µm gravés par laser au sommet des reliefs.



b. Anilox AN5 (180 l/cm, 4 mL/m²).



c. Anilox AN7 (300 l/cm, 4,5 mL/m²).



d. Anilox AN9 (710 l/cm, 2 mL/m²).

FIGURE V.7: Schéma et images d'un cliché et de trois anilox utilisés lors de l'étude du procédé de flexographie. Chaque anilox AN est caractérisé par sa linéature (en l/cm) et son volume (en mL/m²).

Comme souligné dans l'introduction, l'évaluation de la qualité d'une couche d'accroche diffère de celle des contacts déposés par sérigraphie. Les réponses suivantes ont été considérées durant tous les tests d'impression :

- ❑ *La largeur des lignes w_c* : c'est la réponse principale à optimiser pour maximiser le rendement des cellules. En outre, elle devrait être influencée par la résistance à l'étalement des encres.
- ❑ *Le gain de ligne LG* : il est défini par le rapport de la largeur de la ligne imprimée w_c sur celle du motif w_m . Cette réponse a été choisie pour étudier les mécanismes qui conduisent à l'élargissement des lignes imprimées.
- ❑ *La fraction métallisée MA* : elle est définie par le rapport de la surface métallisée (au sein d'une ligne) sur la surface totale de la ligne imprimée. Elle devrait être influencée par l'imprimabilité des encres. Cette réponse a été choisie pour étudier l'influence des paramètres du procédé sur le transfert d'encre et la continuité des lignes. Par ailleurs, la hauteur des lignes déposées par flexographie est souvent inférieure à la hauteur des pyramides due à la texturation de la cellule^[250,303]. Par conséquent, aucune

6. Connue sous le terme anglais « depth-to-opening ratio ».

V.3 Influence des paramètres d'impression sur les propriétés de la couche d'accroche

mesure ne peut être réalisée suffisamment rapidement pour analyser les nombreuses impressions de cette étude. De même, la masse d'encre déposée ne peut pas être comparée entre les différents échantillons à cause de l'absence d'un système d'alignement sur la presse de laboratoire utilisée (le nombre de lignes imprimées diffère d'une cellule à l'autre).

- *Le coefficient de variation c_v (de la largeur des lignes)* : il permet d'estimer la reproductibilité des impressions. Comme la hauteur des lignes déposées n'a pas été mesurée, c'est le coefficient de variation de la largeur des lignes qui a été considéré durant cette étude.

Comme l'illustre la figure V.8, le logiciel ImageJ a ensuite été utilisé pour extraire systématiquement les différentes réponses à partir des images brutes des lignes imprimées.

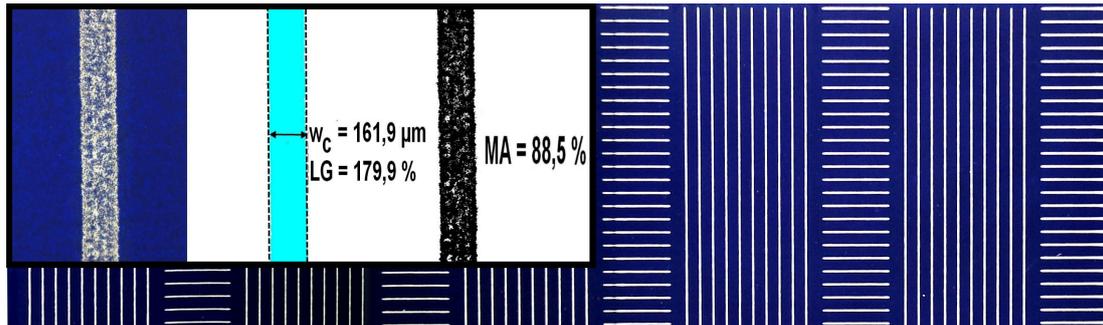


FIGURE V.8: Photographie d'une cellule imprimée avec le cliché test. L'encart illustre l'extraction de la largeur de ligne w_c , du gain de ligne LG et de la fraction métallisée MA à partir de l'image brute d'une ligne imprimée avec un motif de $90 \mu\text{m}$.

L'objectif final est de réduire la largeur des lignes imprimées, tout en maintenant une fraction métallisée suffisante pour qu'elles puissent être épaissies par LIP. Pour chaque combinaison des différents plans d'expériences décrits par la suite, deux cellules (de $15,6 \times 4 \text{ cm}^2$ à cause des limitations de la presse de laboratoire) ont été imprimées. Après un séchage à l'air d'une journée, 10 lignes de 1 mm de long ont été mesurées sur chaque cellule grâce au mode microscope d'un profilomètre optique Alicona InfiniteFocus. Par conséquent, chaque combinaison a été analysée 20 fois.

V.3.2 Identification des paramètres importants

Le tableau V.2 présente les 8 facteurs qui ont été étudiés lors de ce premier plan d'expériences. En plus des facteurs déjà discutés (encre, largeur des motifs w_m , sens des motifs S_m et anilox AN), les forces d'encrage F_e et d'impression F_i qui sont appliquées entre l'anilox et le cliché et entre le cliché et la cellule ont été considérées. L'influence de la vitesse d'impression v_i et celle du nombre de rotations N_r du cliché au contact de l'anilox durant l'encrage de celui-ci ont également été examinées. Les niveaux ont été choisis pour couvrir un domaine expérimental relativement large, tout en prenant en compte certaines contraintes technologiques. Des essais préliminaires ont, par exemple, montré que les cellules cassaient si la force d'impression était trop élevée ($> 100 \text{ N}$), cette dernière a donc été limitée à 80 N. De même, la largeur minimale des motifs est actuellement limitée à $10 \mu\text{m}$ par les fabricants de clichés et la linéature de l'anilox AN9 ($7101/\text{cm}$) est l'une des plus élevées pouvant être réalisées⁷.

Par ailleurs, c'est un plan d'expériences fractionnaire qui a été utilisé pour réduire le nombre d'impressions. Il a été construit selon la table orthogonale de Taguchi L_{32} . C'est une matrice d'expériences standard qui permet de choisir les essais à réaliser sans biaiser l'interprétation des résultats^[342]. En contrepartie d'un nombre d'essais réduit (dans ce cas $2^{8-3} = 32$ au lieu de $2^8 = 256$), cette méthodologie ne permet pas d'étudier toutes les interactions, mais seulement un nombre restreint d'entre elles. C'est alors l'expérimen-

7. Actuellement, la linéature maximale disponible est d'environ $10001/\text{cm}$ (alvéoles d'une ouverture de $10 \mu\text{m}$).

tateur qui doit sélectionner les interactions à considérer en fonction de leur effet potentiel sur les différentes réponses.

Les interactions étudiées lors de cette étude sont listées dans la légende de la figure V.10. Par exemple, celles entre l'encre et les forces d'impression F_i et d'encrage F_e (interactions $F1 \times F4$ et $F1 \times F6$) ont été sélectionnées à cause de l'effet potentiel des forces appliquées sur le comportement de l'encre lors de l'impression qui pourrait influencer les différentes réponses. Enfin, il faut noter que le nombre d'essais a été jugé insuffisant pour réaliser une analyse de la variance. Seuls les diagrammes des effets et des interactions ont été construits pour rapidement identifier les paramètres à étudier lors d'un second plan d'expériences plus détaillé.

Définition du domaine expérimental du plan d'expérience n° 1		
Facteur	Niveau	
	-1	1
F1 : Encre	A20	A5
F2 : Largeur du motif w_m (μm)	10	90
F3 : Anilox AN (l/cm ; mL/m^2)	AN9 (710 ; 2)	AN1 (90 ; 20)
F4 : Force d'impression F_i (N)	80	20
F5 : Sens des motifs S_m	perpendiculaire	parallèle
F6 : Force d'encrage F_e (N)	50	10
F7 : Vitesse d'impression v_i ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,5	0,3
F8 : Nombre de rotations N_r	4	2

TABLE V.2: Codage des facteurs et des niveaux du plan factoriel fractionnaire 2^{8-3} mis en place lors des tests d'impression menés pour identifier les facteurs importants. Les différents anilox sont caractérisés par leur linéature (en l/cm) et leur volume (en mL/m^2).

Sur le domaine expérimental n° 1 (32 combinaisons), des valeurs moyennes de 145,2 μm , 626,6 %, 82,6 % et 4,7 % ont été obtenues pour la largeur w_c , le gain de ligne LG , la fraction métallisée MA et le coefficient de variation c_v . La valeur élevée du gain de ligne révèle donc qu'un ou plusieurs mécanismes sont responsables d'un élargissement considérable des lignes imprimées.

La figure V.9 montre que la largeur des motifs w_m (F2) et l'anilox AN (F3) sont ceux qui ont le plus grand effet sur la largeur des lignes et leur élargissement. Ils sont suivis par l'encre (F1), la force d'impression (F4) et le sens des motifs (F5). Tous ces facteurs ont donc un impact sur les mécanismes d'élargissement des lignes. D'autre part, la fraction métallisée dépend principalement de l'anilox, puis de l'encre, du sens des motifs et de la force d'impression. Finalement, le coefficient de variation ne semble pas affecté par l'effet d'un facteur particulier, mis à part celui de l'ouverture. Il faut souligner que ces premiers résultats sont en accord avec ceux des expériences rhéologiques. En effet, la largeur de ligne w_c passe de 130,9 μm pour l'encre A5 à 159,5 μm pour l'encre A20. Dans le même temps, la fraction métallisée MA marque une hausse de 11,8 %. Par conséquent, l'encre A20 a plus tendance à s'étaler et elle montre une imprimabilité supérieure. Par ailleurs, la vitesse d'impression v_i a un effet relativement faible, ce qui suggère que la cadence d'impression de ce procédé peut être facilement modifiée sans que cela soit dommageable pour la qualité des lignes.

La figure V.10 confirme l'effet des interactions qui ont été sélectionnées sur les différentes réponses. Celle entre la largeur des motifs et l'anilox ($F2 \times F3$) a une influence non négligeable sur le gain de ligne et le coefficient de variation, alors que celle entre l'encre et l'anilox ($F1 \times F3$) affecte principalement la largeur des lignes et la fraction métallisée. Par conséquent, ces deux interactions doivent être considérées lors d'une étude plus détaillée du procédé. À l'inverse, les autres interactions ont un impact plus limité par rapport à celui des facteurs individuels. Elles peuvent donc être négligées par la suite.

V.3 Influence des paramètres d'impression sur les propriétés de la couche d'accroche

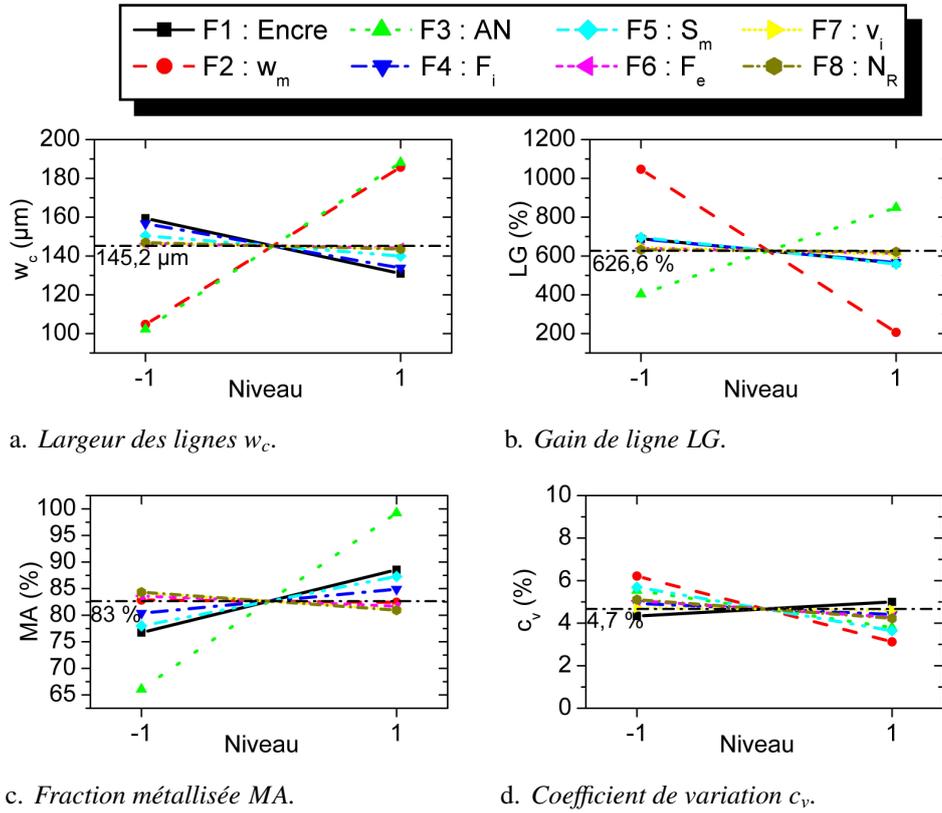


FIGURE V.9: Effet des facteurs listés dans le tableau V.2 sur les résultats des tests d'impression du premier plan d'expériences. Chaque point représente la moyenne obtenue pour 16 combinaisons.

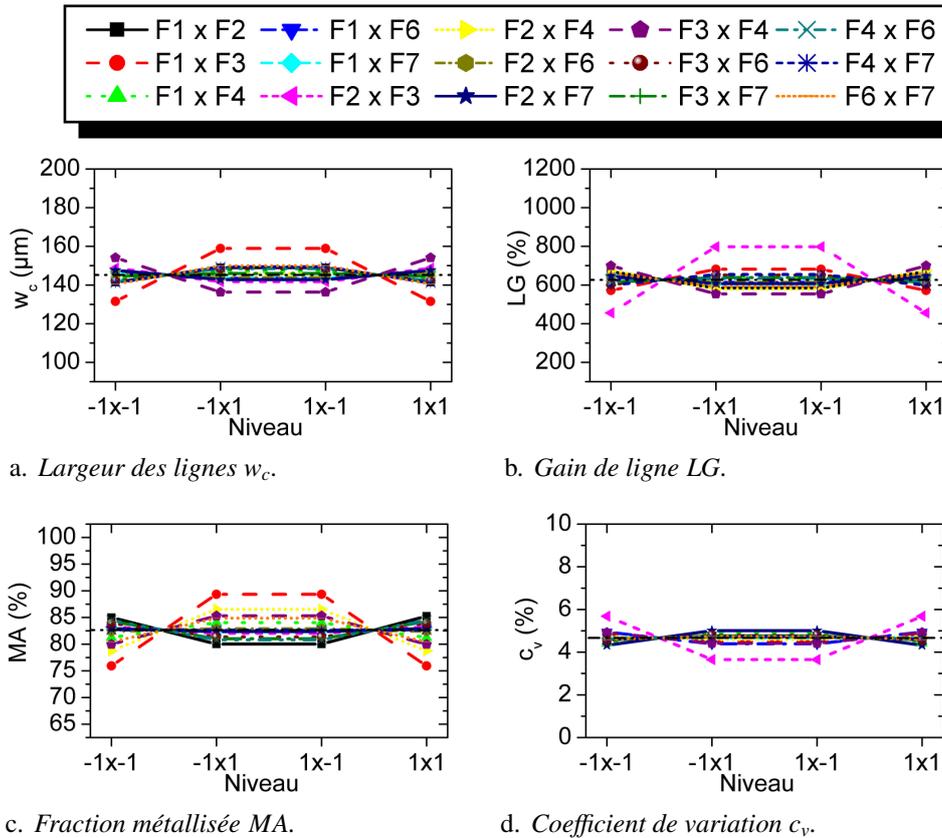


FIGURE V.10: Effet des interactions ($F_i \times F_j$) entre les facteurs listés dans le tableau V.2 sur les résultats des tests d'impression menés lors du premier plan d'expériences. Chaque point représente la moyenne obtenue pour 8 combinaisons. La valeur correspondante au point -1×1 (et ainsi de suite) représente la moyenne des données obtenues avec le facteur F_i réglé au niveau -1 et le facteur F_j réglé au niveau 1 moins l'effet individuel de chacun des deux facteurs (voir la section III.5.1 page 107). Les lignes horizontales correspondent à la moyenne obtenue pour toutes les impressions.

V.3.3 Étude détaillée du procédé

À partir des observations du paragraphe V.3.2 page 169, le plan factoriel complet $1^4 1^5 1^9 2^2$ (720 combinaisons) a été conçu pour étudier en détail le procédé de flexographie. Comme le résume le tableau V.3, les facteurs et interactions qui ont le plus influencé les résultats précédents ont été sélectionnés. Pour ne pas fausser les interprétations, les paramètres restants (facteurs $F6$ à $F8$ dans le tableau V.2 page 170) ont été maintenus constants tout au long des expérimentations. Dans le même temps, le nombre de niveaux a été multiplié pour la plupart des facteurs considérés. En d'autres termes, cela revient à observer plus précisément ce qui se passe entre les points du premier plan d'expériences. Les quatre encres qui ont été caractérisées dans la section V.2.2 page 161 ont été imprimées avec 9 des anilox disponibles sur la presse de laboratoire du LGP2. Comme expliqué précédemment, leur volume et leur linéature ne peuvent pas être modifiés indépendamment. Il est donc difficile de séparer le facteur anilox en un facteur linéature et un facteur volume (comme cela a été réalisé dans le chapitre précédent pour l'écran, la hauteur de la couche d'émulsion et la fraction ouverte). Cependant, le tableau V.3 montre que les anilox AN3 à AN6 possèdent la même linéature. Ainsi, la comparaison des résultats obtenus avec ces derniers permet d'estimer l'effet individuel du volume de l'anilox. À l'inverse, le volume des anilox AN8 et AN9 est identique. La comparaison des résultats obtenus avec ces derniers permet d'estimer l'effet individuel de la linéature de l'anilox.

Définition du domaine expérimental du plan d'expérience n° 2					
Niveau	Facteur				
	F1 : Encre	F2 : Largeur du motif w_m (μm)	F3 : Anilox AN (l/cm ; mL/m ²)	F4 : Force d'impression F_i (N)	F5 : Sens des motifs S_m
1	A5	10	AN1 (90 ; 20)	10	parallèle
2	A10	30	AN2 (140 ; 10)	50	perpendiculaire
3	A15	50	AN3 (180 ; 8)		
4	A20	70	AN4 (180 ; 6)		
5		90	AN5 (180 ; 4)		
6			AN6 (180 ; 2,7)		
7			AN7 (300 ; 4,5)		
8			AN8 (590 ; 2)		
9			AN9 (710 ; 2)		

TABLE V.3: Codage des facteurs et des niveaux du plan factoriel complet $1^4 1^5 1^9 2^2$ mis en place lors des tests d'impression menés pour étudier en détail le procédé de flexographie.

Une fois les essais réalisés et les différentes réponses mesurées, la méthodologie développée dans le chapitre précédent a été reproduite pour interpréter les résultats. Ainsi, une analyse de la variance a d'abord été conduite pour identifier quels sont les facteurs et interactions responsables des variations observées sur le nouveau domaine expérimental. Par la suite, les diagrammes des effets des facteurs et des interactions significatifs ont été construits. La section suivante présente les principales conclusions de cette étude.

1 Analyse de la variance

La figure V.11 confirme la plupart des résultats du premier plan d'expériences. Bien que des interactions du troisième ordre aient une influence sur les différentes réponses, les facteurs les plus importants sur

V.3 Influence des paramètres d'impression sur les propriétés de la couche d'accroche

le nouveau domaine expérimental sont la largeur des motifs w_m et l'anilox AN. Ces deux facteurs sont responsables de 83,7, 78,4, 78,6 et 56,7 % des variations observées sur w_m , LG , MA et c_v . Néanmoins, l'anilox contribue moins aux variations du gain de ligne et du coefficient de variation qu'à celles de la largeur de ligne et de la fraction métallisée. Par ailleurs, l'encre a une influence non négligeable sur l'évolution de la largeur des lignes. Par contre, c'est l'interaction entre ce facteur et l'anilox ($F1 \times F3$) qui doit être considérée pour faire varier la fraction métallisée. Toujours en accord avec le premier plan d'expériences, l'interaction entre la largeur du motif et l'anilox ($F2 \times F3$) affecte significativement le gain de ligne et le coefficient de variation. De même, l'effet de la force d'impression et celui du sens des motifs apparaissent de nouveau secondaires sur ce domaine expérimental.

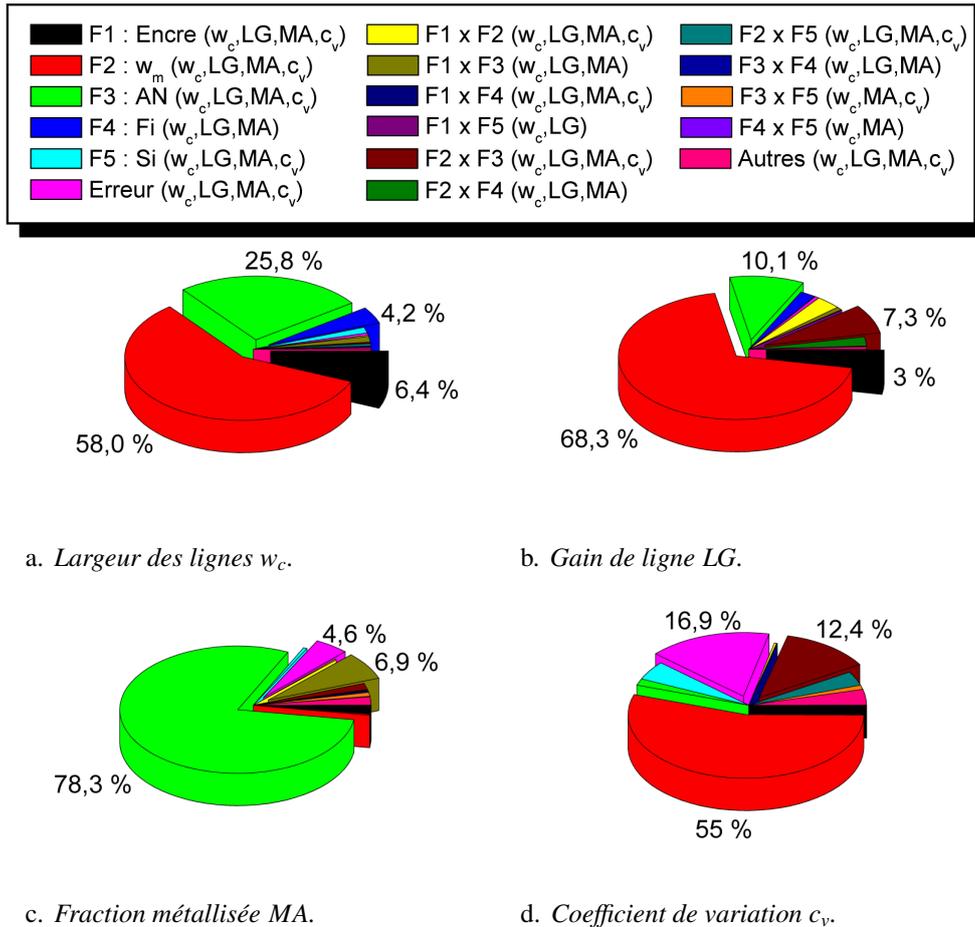


FIGURE V.11: Diagrammes circulaires représentant la contribution de chaque facteur et interaction aux variations totales des quatre réponses observées lors du second plan d'expériences. $F_j \times F_j$ représente l'interaction entre les facteurs F_j et F_j . Les facteurs et interactions statistiquement significatifs pour chacune des quatre réponses sont donnés dans la légende.

2 Effet des principaux paramètres

Sur le domaine expérimental n° 2 (720 combinaisons), des valeurs moyennes de 133,9 μm , 374,0 %, 92,8 % et 15,6 % ont été obtenues pour la largeur w_c , le gain de ligne LG , la fraction métallisée MA et le coefficient de variation c_v .

La figure V.12 est en accord avec l'analyse de la variance réalisée dans le paragraphe précédent. La largeur des motifs et l'anilox sont les deux facteurs ayant le plus d'importance. La largeur des lignes décroît proportionnellement à celle des motifs (environ $-14 \mu\text{m}$ lorsque w_m est réduit de $10 \mu\text{m}$), alors que le gain de ligne augmente légèrement (environ $+14 \%$ lorsque w_m est réduit de $10 \mu\text{m}$ pour les niveaux 5 à 2)

avant de marquer une forte hausse lorsque la largeur des motifs est réduite à $10\ \mu\text{m}$ (+505,5 % entre les niveaux 2 et 1). Le coefficient de variation suit la même tendance (+34,5 % lorsque la largeur des motifs passe à $10\ \mu\text{m}$). Ces observations surprenantes semblent donc liées aux mécanismes d'élargissement mis en évidence lors du premier plan d'expériences. Lors d'investigations sur les applications classiques du procédé de flexographie, des travaux^[375-378] ont par exemple montré que des points de trame plus petits sont plus facilement déformés à cause de leur stabilité réduite (plus faible ratio surface/hauteur des reliefs, voir l'encart de la figure V.7a page 168). Cependant, les variations observées ici semblent trop importantes pour être uniquement dues à ce mécanisme. Comme cela est discuté dans la section 3, cette observation peut être expliquée en considérant l'interaction entre l'anilox et la largeur des motifs.

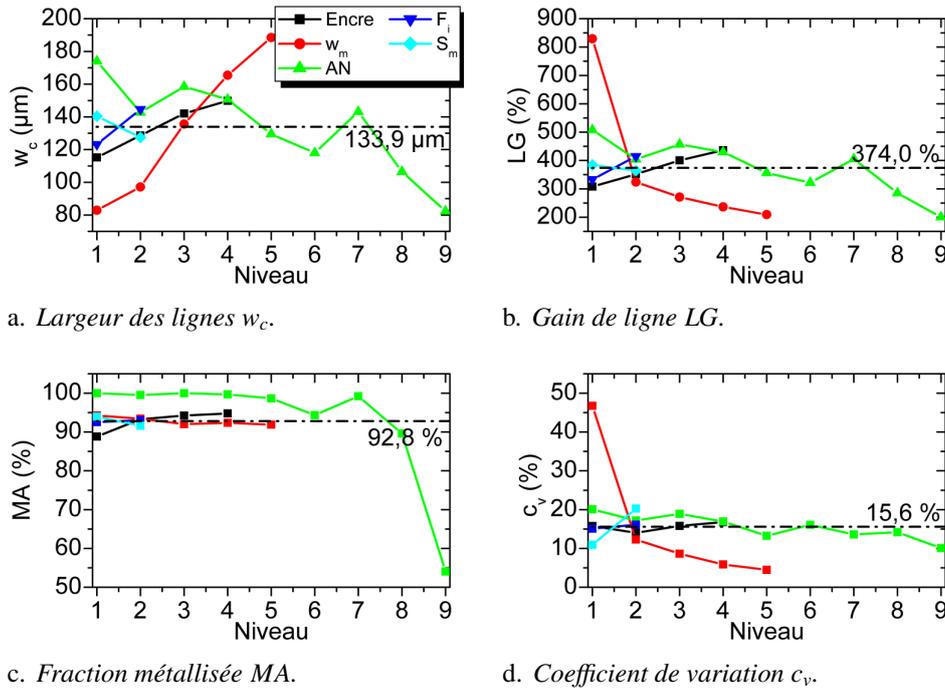


FIGURE V.12: Effet des principaux facteurs sur les résultats des tests d'impression menés lors du second plan d'expériences. Les lignes discontinues correspondent à la moyenne obtenue pour toutes les impressions. Voir le tableau V.3 page 172 pour la définition des niveaux propres à chaque facteur.

L'augmentation du volume de l'anilox (niveaux 6 à 3 correspondant aux anilox AN6 à AN3 qui ont la même linéature) et celle de sa linéature (niveaux 9 à 8 correspondant aux anilox AN9 et AN8 qui ont le même volume) conduisent également à un élargissement des lignes. Dans ce cas, c'est principalement l'étalement de l'encre qui semble être responsable, ce mécanisme étant amplifié lorsqu'un volume d'encre plus important est transféré. L'évolution de la fraction métallisée semble confirmer cette hypothèse. En effet, lorsque le volume de l'anilox devient trop faible (niveaux 6, 8 et 9), elle marque une chute significative, ce qui peut être dû à la plus faible quantité d'encre transférée dans ce cas.

Les autres facteurs ont un effet plus limité sur les différentes réponses. Une augmentation de la force d'impression F_i (niveau 2) cause un élargissement des lignes qui peut être aisément expliqué par une plus grande déformation des reliefs du cliché^[375-378]. Par ailleurs, les lignes imprimées avec les motifs parallèles au sens d'impression (niveau 1) sont légèrement plus larges que celles imprimées avec des motifs perpendiculaires, mais leur fraction métallisée est supérieure. L'encre a aussi un effet moins important que l'anilox et la largeur des motifs. Cependant, les résultats montrent un excellent accord avec ceux des expériences rhéologiques. En effet, le gain de ligne moyen mesuré avec les encres A5 à A20 est de 308,0, 351,6, 400,5 et 436,0 %. Par conséquent, le phénomène d'étalement de l'encre est amplifié lorsque la dilution augmente, mais il n'est pas proportionnel à la concentration en solvant. En particulier, la hausse relative du gain de ligne est réduite entre les encres A15 et A20. Par contre, la figure V.13 montre que la

V.3 Influence des paramètres d'impression sur les propriétés de la couche d'accroche

tendance observée est directement corrélée aux données extraites de la simulation du procédé de flexographie réalisée lors de la caractérisation rhéologique des encres. Il en est de même pour la fraction métallisée moyenne qui est de 88,8, 93,3, 94,2 et 94,8 % pour les encres A5 à A20. Ainsi, ces résultats démontrent une nouvelle fois l'apport des expériences rhéologiques lors de l'étude d'un procédé d'impression.

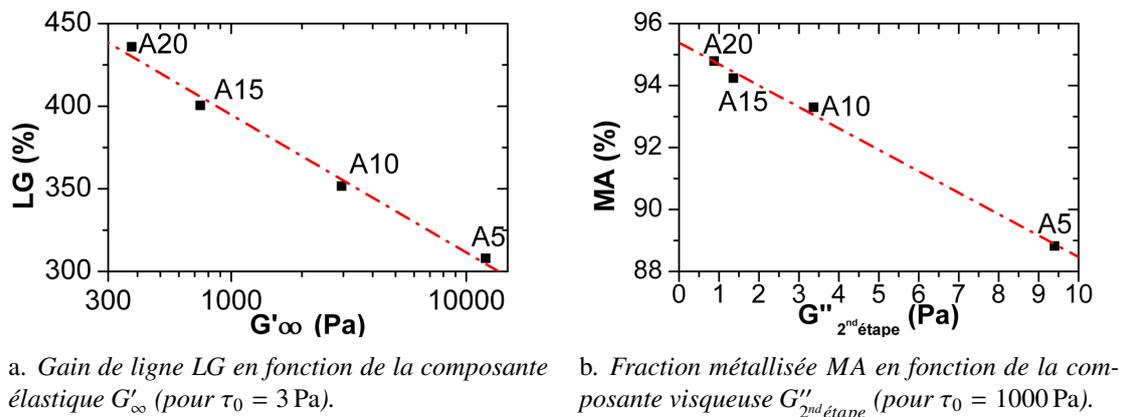


FIGURE V.13: Corrélation entre les résultats du second plan d'expériences et ceux des expériences rhéologiques simulant le procédé de flexographie (voir la section B page 165). Les lignes discontinues mettent en évidence les tendances suivies par les encres.

3 Effet des interactions

Les résultats du premier plan d'expériences qui sont décrits dans la section V.3.2 page 169 et ceux de l'analyse de la variance réalisée dans le paragraphe 1 page 172 ont montré que l'interaction entre la largeur des motifs et l'anilox et celle entre l'encre et l'anilox devaient être prises en compte lors de l'optimisation du procédé de flexographie. La suite de cette section présente l'effet de ces deux interactions.

A Interaction entre la largeur du motif et l'anilox

Pour comprendre l'effet de l'interaction entre la largeur du motif et l'anilox, le gain de ligne LG a été représenté en fonction du nombre moyen d'alvéoles $N_{A/m}$ qui font face à un motif lors du transfert d'encre entre l'anilox et le cliché. $N_{A/m}$ est donc défini par le ratio de l'ouverture des alvéoles (inverse de la linéature de l'anilox, voir la figure V.7 page 168) sur la largeur des motifs du cliché.

La figure V.14 montre la présence de deux régimes. Lorsque l'ouverture des alvéoles est trop large par rapport à la largeur des motifs (faible $N_{A/m}$), le gain de ligne augmente considérablement. Dans le même temps, les impressions sont beaucoup moins reproductibles comme le souligne l'évolution des barres d'erreurs. À l'inverse, lorsque l'ouverture des alvéoles devient comparable à la largeur des motifs du cliché, le gain de ligne et la dispersion des résultats sont considérablement réduits. Comme schématisé sous la légende, la présence de ces deux régimes peut être expliquée par un encrage excessif des motifs lorsque l'ouverture des alvéoles est trop importante^[378]. Dans ce cas, l'encre n'est pas seulement transférée aux motifs du cliché, mais elle se déverse également sur une partie des reliefs (voir la figure V.7a page 168). Ce phénomène induit un élargissement des lignes imprimées lors du transfert d'encre entre le cliché et la cellule. Cependant, il faut rappeler que les anilox étudiés ici ne possèdent pas tous le même volume (voir le tableau V.3 page 172). Pour vérifier que la tendance suivie par le gain de ligne est bien due à l'interaction entre la linéature de l'anilox et la largeur des motifs, les points représentés ont été limités aux impressions réalisées avec les anilox AN3 à AN6 dans l'encart de la figure V.14. Ils soulignent que les variations dues à un changement du volume de l'anilox (les différents points pour un même $N_{A/m}$) restent secondaires par

rapport aux variations dues à l'interaction entre la linéature et la largeur des motifs (les points pour différents $N_{A/m}$). Par conséquent, c'est bien cette dernière qui cause un fort élargissement des lignes lorsqu'il n'y a pas assez d'alvéoles par motif lors du transfert d'encre entre l'anilox et le cliché. La valeur asymptotique du gain de ligne ($> 100\%$) pour un nombre élevé d'alvéoles par motif confirme toutefois la présence d'autres mécanismes d'élargissement des lignes.

Pour quantifier les observations précédentes et les différences entre les encres, les points expérimentaux ont été ajustés avec une fonction exponentielle décroissante du premier ordre :

$$LG = LG_{\infty} + LG_0 \exp\left(-\frac{N_{A/m}}{N'_{A/m}}\right) \quad [V.1]$$

Pour une même largeur des motifs, LG_{∞} (en %) correspond au gain de ligne qui serait atteint avec un nombre infini d'alvéoles. À l'inverse LG_0 (en %), correspond au gain de ligne qui serait atteint avec un nombre infiniment petit d'alvéoles. Pour une même ouverture des alvéoles, LG_{∞} et LG_0 correspondent au gain de ligne qui serait atteint avec des motifs infiniment larges et infiniment fins. $N'_{A/m}$ est un nombre d'alvéoles caractéristique qui traduit la décroissance de la fonction exponentielle.

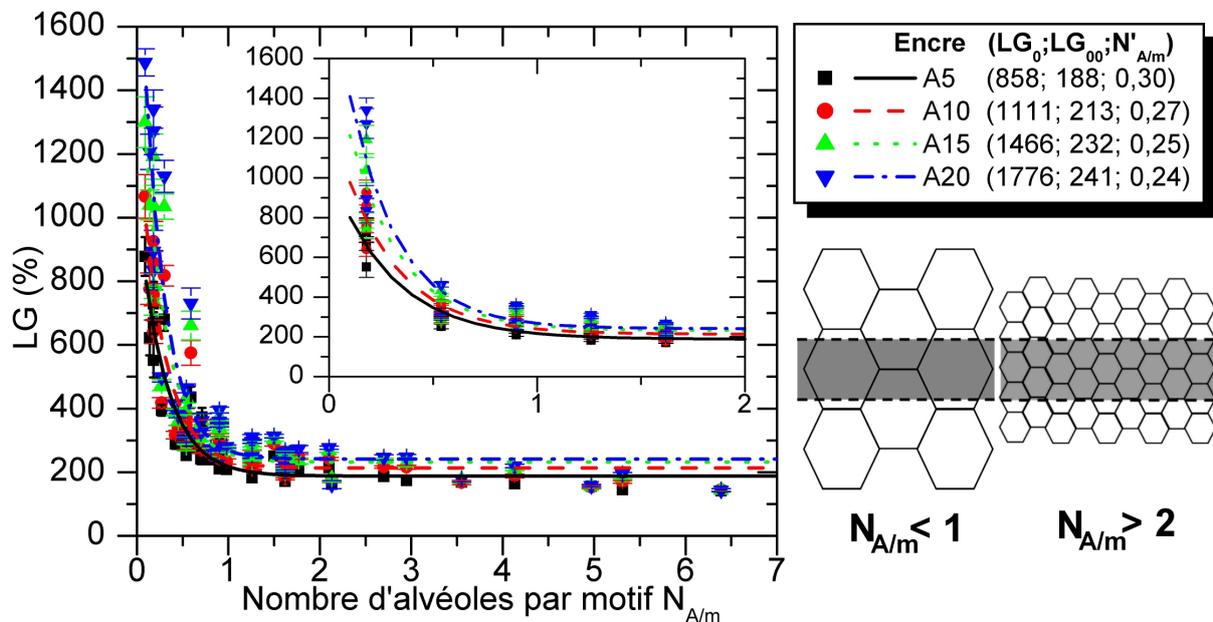


FIGURE V.14: Effet de l'interaction entre la largeur du motif et l'anilox : évolution du gain de ligne LG en fonction du nombre moyen d'alvéoles $N_{A/m}$ faisant face à un motif lors du transfert d'encre entre l'anilox et le cliché. Chaque point représente la moyenne obtenue pour 4 combinaisons. Dans l'encart, les données représentées ont été limitées à celles obtenues avec les anilox possédant la même linéature (AN3 à AN6). Les lignes représentent l'ajustement des points expérimentaux par l'équation [V.1] avec les paramètres listés dans la légende. Le schéma sous la légende représente l'encrage d'un motif au sommet d'un relief avec des alvéoles de différentes tailles.

La figure V.14 montre un assez bon accord entre les points expérimentaux et leur ajustement. Par ailleurs, LG_{∞} et LG_0 dépendent de l'encre utilisée. Comme souligné dans la section précédente, plus la concentration en solvant augmente, plus l'étalement de l'encre est important. Ce mécanisme entraîne un élargissement supplémentaire non négligeable lorsque l'ouverture des alvéoles n'est pas adaptée à la largeur des motifs comme en témoigne l'évolution de LG_0 en fonction de l'encre (+918 % entre les encres A5 et A20). Dans ce cas, il est possible que l'augmentation de la surface d'encre déposée décuple l'effet des forces de surface. En d'autres termes, plus la largeur initiale des lignes après impression est importante, plus elles ont tendance à s'étaler. Dans le cas contraire, l'effet de l'étalement de l'encre sur l'élargissement

des lignes est plus limité comme le souligne l'évolution de LG_∞ (+53 % entre les encres A5 et A20). Le paramètre $N'_{A/m}$ dépend peu de l'encre. En considérant qu'un nombre d'alvéoles par motif égal à $5N'_{A/m}$ est suffisant pour atteindre un gain de ligne suffisamment proche de la valeur asymptotique LG_0 du gain de ligne (moins de 1 % de différence), un motif doit être en face de 1,5 alvéole lors de l'encreage du cliché.

Enfin, il faut noter que c'est cette interaction qui explique les fortes hausses du gain de ligne et du coefficient de variation observées sur la figure V.12 page 174. En effet, la gamme d'anilox utilisée lors de ces travaux est bien plus appropriée à l'impression de lignes relativement larges. À l'inverse, il n'y a aucune combinaison qui respecte le critère $N_{A/m} = 1,5$ pour les motifs de $10\ \mu\text{m}$. Pour limiter leur encreage excessif, ces derniers devraient être imprimés avec un anilox gravé avec des alvéoles d'une ouverture inférieure à $6,7\ \mu\text{m}$ (linéature supérieure à $15001/\text{cm}$). Comme expliqué dans le paragraphe V.3.2 page 169, les fabricants ne proposent pas encore de tels aniloxs. Pour l'instant, la linéature des produits disponibles sur le marché est limitée à $10001/\text{cm}$.

B Interaction entre l'encre et l'anilox

La figure V.15 montre l'effet de l'interaction entre l'anilox et l'encre sur les évolutions de la largeur des lignes w_c et de la fraction métallisée MA . Pour les anilox AN1 à AN7, le choix de l'encre n'a pas d'effet sur la fraction métallisée. À l'inverse, MA dépend clairement de l'encre utilisée pour les anilox AN8 et AN9. Ce sont donc les propriétés des lignes imprimées avec ces deux anilox qui sont responsables de l'évolution générale de la fraction métallisée (en fonction de l'encre) mise en évidence sur les figures V.12c page 174 et V.13b page 175.

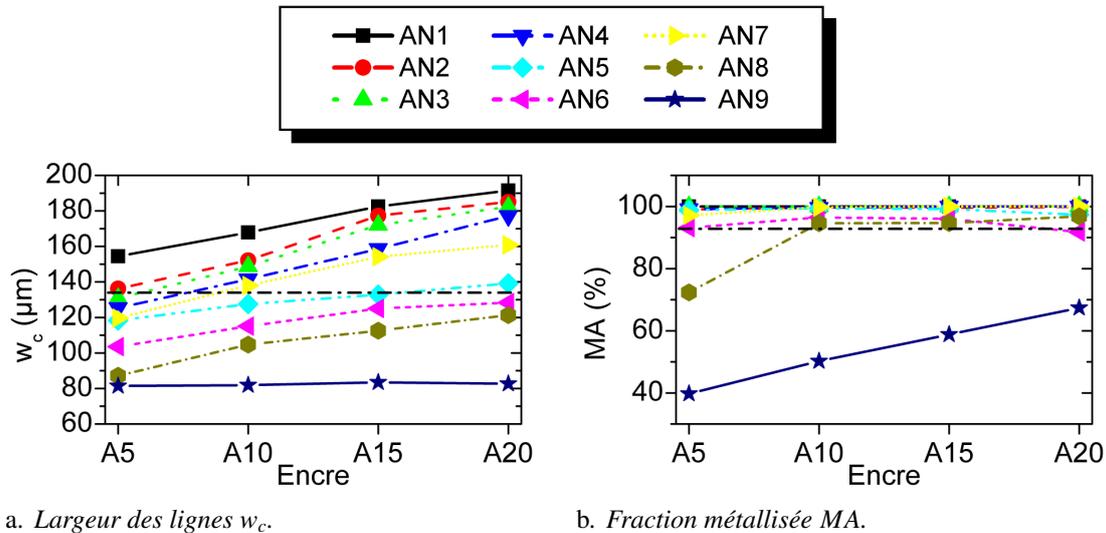


FIGURE V.15: Effet de l'interaction entre l'encre et l'anilox. Chaque point représente la moyenne obtenue pour 20 combinaisons. Les lignes horizontales correspondent à la moyenne obtenue pour toutes les impressions.

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer l'effet limité de l'encre pour les autres anilox (AN1 à AN7) :

- D'un côté, il est possible que l'imprimabilité de l'encre ne soit pas importante lorsque l'ouverture des alvéoles est suffisamment large, mais qu'elle le devienne pour les petites alvéoles. En effet, dans ce cas l'augmentation de la contribution des forces de surface (par rapport à celle des forces de volume) limiterait le vidage des alvéoles lors du transfert d'encre vers le cliché. Une imprimabilité supérieure permettrait alors de faciliter ce mécanisme. C'est ce qui expliquerait la différence entre les anilox AN1 à AN7 et AN8 à AN9.

- D'un autre côté, il se peut que la fraction métallisée ne soit pas une réponse assez sensible pour caractériser le transfert d'encre pour les anilox gravés avec des alvéoles relativement larges. En effet, à partir d'un certain volume d'encre transférée, toutes les pyramides de la surface texturée des cellules sont recouvertes par cette dernière. C'est ce qui expliquerait le manque d'influence de l'encre sur la valeur de la fraction métallisée ($MA \approx 100\%$) pour les anilox AN1 à AN7 qui sont caractérisés par un fort volume théorique. Dans ce cas, l'imprimabilité de l'encre serait un facteur important quel que soit l'anilox, mais son effet serait masqué pour ceux gravés avec de larges alvéoles.

L'évolution de la largeur des lignes en fonction des anilox valide la seconde hypothèse. Pour une même encre, w_c augmente avec le volume de l'anilox (comparer les anilox AN3 à AN6). Cela peut être expliqué par une hausse du volume d'encre transférée (non visible sur l'évolution de MA) qui amplifie le mécanisme d'étalement. En accord avec les observations de la section précédente, il faut également noter que le choix de l'encre n'a plus autant d'importance sur ce mécanisme lorsque la linéature de l'anilox devient très élevée (AN9).

Pour illustrer l'effet de l'encre, de l'anilox et de leur interaction sur les différentes réponses, la figure V.16 compare des lignes imprimées avec les encres A5 et A20 et deux anilox différents. En accord avec les résultats des expériences rhéologiques qui ont été confirmés par ceux des deux plans d'expériences, les lignes déposées avec l'encre A5 sont moins larges et moins denses que celles imprimées avec l'encre A20. Cependant, la fraction métallisée est clairement plus affectée quand c'est l'anilox AN8 qui est utilisé, ce qui peut s'expliquer à la fois par la réduction du volume de l'anilox et par une diminution de l'encrage excessif des motifs du cliché.

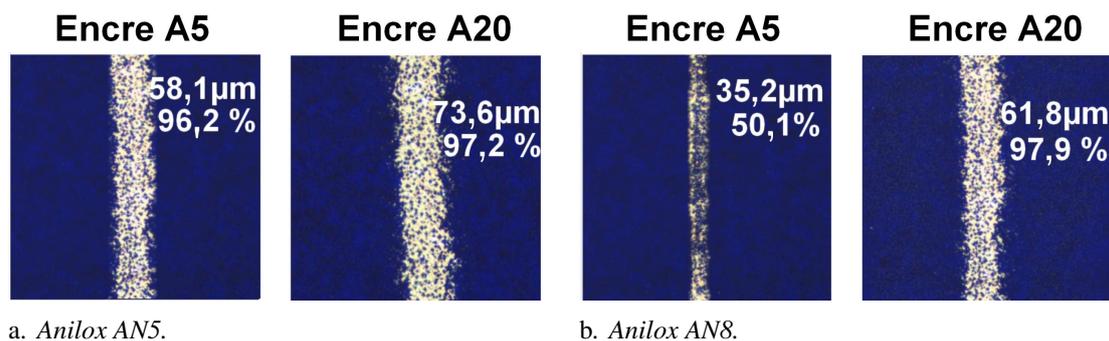


FIGURE V.16: Images montrant des lignes imprimées dans les mêmes conditions avec différents anilox et les encres A5 et A20 (comparer avec la figure V.2 page 161). Dans chaque cas, la largeur de ligne et la fraction métallisée sont rapportées.

4 Conclusions

Les résultats présentés dans cette section ont montré un bon accord avec ceux du premier plan d'expériences. La largeur des lignes est principalement affectée par le choix de l'anilox et la largeur des motifs. Par ailleurs, ils ont permis de préciser de nombreux autres points. En particulier, trois mécanismes d'élargissement des lignes ont été identifiés par ordre d'importance :

1. *Un encrage excessif des motifs du cliché* : si ceux-ci font face à des alvéoles trop larges durant le transfert entre l'anilox et le cliché, l'encre va se déverser sur une partie des reliefs. Finalement, ce mécanisme va entraîner un élargissement des lignes lors de la reproduction des motifs sur la cellule. C'est la principale cause de l'élargissement des lignes observé dans cette étude. La linéature de l'anilox est donc un paramètre crucial du procédé de flexographie. Elle doit être choisie en adéquation avec la largeur des motifs. Plus cette dernière sera élevée, moins l'élargissement résultant sera important. Pour stopper complètement ce mécanisme, il faut qu'un motif soit en face de plus de 1,5 alvéole lors de l'encrage du cliché.

2. *Un étalement de l'encre après impression* : sous l'effet des forces de surface, l'encre va s'étaler à la surface de la cellule. Pour réduire ce mécanisme, il faut utiliser une encre caractérisée par une forte résistance à l'étalement. Cependant, l'impression d'une encre qui a plus tendance à s'étaler n'entraîne pas une forte augmentation de la largeur des lignes s'il n'y pas un encrage excessif des motifs et si le volume de l'anilox est limité.
3. *Une déformation des motifs lors de l'impression* : lorsque le cliché est au contact de la cellule, le motif a tendance à se déformer. Ce mécanisme a un effet limité par rapport aux deux autres de cette liste. Il est toutefois préférable de limiter la force d'impression pour réduire la largeur des lignes imprimées.

Dans le même temps, les résultats de ce plan d'expériences ont montré qu'il fallait utiliser une encre possédant une forte imprimabilité avec un anilox caractérisé par une linéature et un volume élevés pour maximiser la fraction métallisée. Par conséquent, les paramètres d'impression qui permettent de minimiser la largeur des lignes sont souvent opposés à ceux qui permettent de maximiser la fraction métallisée. Un compromis entre les deux réponses semble nécessaire.

V.3.4 Précision des paramètres optimaux et test de confirmation

1 Précision des paramètres optimaux

Pour confirmer les résultats précédents et achever l'optimisation du procédé de flexographie pour le dépôt d'une couche d'accroche, un dernier plan d'expériences (plan factoriel complet $3^3 1^2$) focalisé sur l'étude des paramètres moins importants a été conçu. Les différents facteurs et niveaux du nouveau domaine expérimental sont listés dans le tableau V.4.

Dans leurs travaux traitant du dépôt d'une couche d'accroche par aérosol, Horteis et al.^[243] ont montré que des lignes présentant une faible fraction métallisée (voir la figure II.27 page 85) permettait quand même d'obtenir des contacts avec de très bonnes propriétés électriques après épaissement par LIP. Ainsi, la réponse la plus importante à optimiser est la largeur des impressions. Des motifs de $10\ \mu\text{m}$ ont donc été choisis lors de cette nouvelle étude. Selon les conclusions précédentes, ils devraient être imprimés avec un anilox caractérisé par une linéature supérieure à $1500\ \text{l/cm}$ (alvéoles d'une ouverture inférieure à $6,7\ \mu\text{m}$) pour respecter le critère $N_{A/m} = 1,5$. Comme un tel anilox n'est pas encore disponible, c'est l'anilox AN9 ($710\ \text{l/cm}$; $2\ \text{mL/m}^2$) qui a été sélectionné pour réduire autant que possible l'encrage excessif des motifs et l'élargissement des lignes imprimées⁸. Par ailleurs, la fraction métallisée doit tout de même être suffisante pour réduire le risque d'interruption des contacts. Par conséquent, l'encre A10 a été choisie pour améliorer cette dernière tout en limitant le mécanisme d'étalement de l'encre. Après la conduite des essais et la mesure des différentes réponses, seuls les diagrammes des effets principaux ont été construits. En effet, le nombre de combinaisons étudiées a été jugé insuffisant pour réaliser une analyse de la variance. De plus, les résultats du premier plan d'expériences ont montré que les interactions entre les facteurs listés dans le tableau V.4 n'étaient pas significatives (voir la figure V.10 page 171).

Sur le domaine expérimental n° 3 (54 combinaisons), des valeurs moyennes de $33,1\ \mu\text{m}$, $333,1\ \%$, $66,8\ \%$ et $6,7\ \%$ ont été obtenues pour la largeur w_c , le gain de ligne LG , la fraction métallisée MA et le coefficient de variation c_v . La figure V.17 montre que sur ce nouveau domaine expérimental, c'est principalement le sens des motifs qui a de l'importance. Il est préférable de déposer des lignes perpendiculaires au sens d'impression (niveau 2) pour minimiser leur largeur. Dans le même temps, la fraction métallisée et le coefficient de variation diminuent. Les mêmes conclusions s'appliquent pour la force d'impression qui est le second facteur le plus important. En accord avec les résultats précédents, une force d'impression plus élevée (niveaux 2 et 3) conduit à une plus grande déformation des motifs qui se traduit par un élargissement des

8. Une réduction de la largeur des motifs gravés sur le cliché serait une autre option pour limiter davantage la largeur des impressions. Cependant, les essais réalisés avec des motifs d'une largeur inférieure à $10\ \mu\text{m}$ n'ont pas été concluants (mauvaise définition des motifs gravés, beaucoup de discontinuités).

lignes. Les autres facteurs ont un effet relativement limité. Il faut toutefois noter qu'il est préférable de garder une faible force d'encrage (niveaux 1 et 2) pour maximiser la fraction métallisée sans qu'il n'y ait d'impact sur la largeur des lignes. Finalement, la vitesse d'impression n'a presque aucun effet sur les trois réponses. Cette observation confirme les résultats du premier plan d'expériences, la cadence d'impression du procédé de flexographie peut être augmentée sans conséquence sur la qualité des lignes déposées.

Définition du domaine expérimental du plan d'expérience n° 3			
Facteur	Niveau		
	1	2	3
F4 : Force d'impression F_i (N)	10	30	50
F5 : Sens des motifs S_m	parallèle	perpendiculaire	
F6 : Force d'encrage F_e (N)	20	50	80
F7 : Vitesse d'impression v_i ($m \cdot s^{-1}$)	0,3	0,5	0,7

TABLE V.4: Codage des facteurs et des niveaux du plan factoriel fractionnaire $3^3 1^2$ mis en place lors des tests d'impression menés pour préciser les paramètres optimaux.

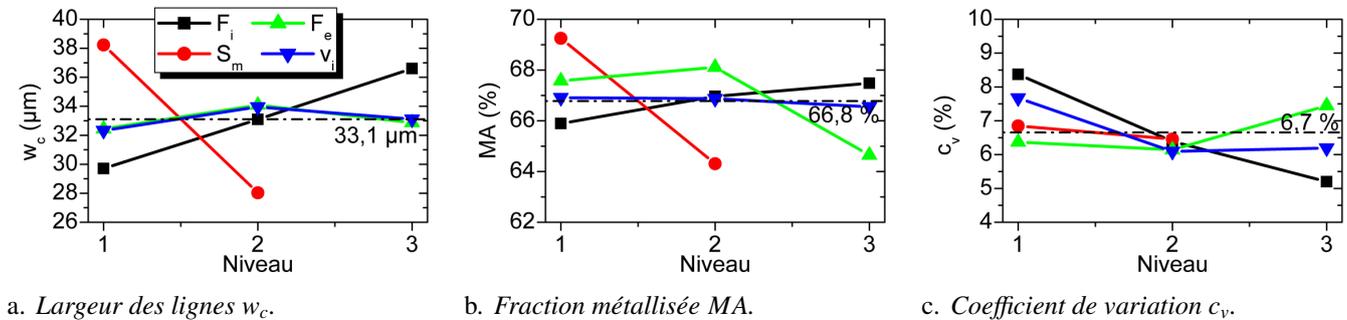


FIGURE V.17: Effet des principaux facteurs sur les résultats des tests d'impression menés lors du troisième plan d'expériences. Les lignes discontinues correspondent à la moyenne obtenue pour toutes les impressions. Voir le tableau V.4 pour la définition des niveaux propres à chaque facteur.

2 Test de confirmation

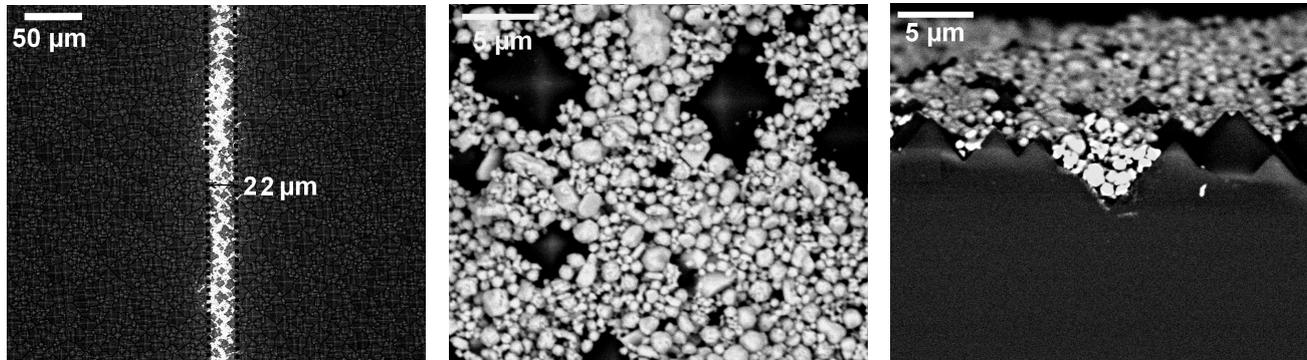
À partir des conclusions du paragraphe précédent, une couche d'accroche optimisée a été imprimée en utilisant les paramètres suivant :

- L'encre A10.
- Un cliché avec des motifs de 10 μm placés perpendiculairement au sens d'impression.
- L'anilox AN9 (710 l/cm ; 2 mL/m²).
- Une force d'impression F_i de 10 N.
- Une force d'encrage F_e de 50 N.
- Une vitesse d'impression v_i de 0,3 $m \cdot s^{-1}$.

Grâce à ces derniers, des lignes d'une largeur moyenne de 25 μm et d'une fraction métallisée de 66,3 % ont été obtenues. Par ailleurs, la figure V.18 montre que certaines des lignes ont une largeur de seulement 22 μm . Dans ce cas, il est possible que l'encrage excessif des motifs soit réduit. En effet, l'anilox utilisé est gravé avec des alvéoles d'une ouverture de 14 μm , ce qui signifie qu'en moyenne il y a 0,71 alvéole en face de chaque motif lors de l'encrage. Cependant, selon la position des motifs sur le cliché, il est probable que cette valeur soit localement plus élevée (voir le schéma de la figure V.14 page 176). Quoi qu'il en soit,

V.4 Estimation du potentiel d'une métallisation par flexographie et LIP

ces lignes sont parmi les plus étroites imprimées à une telle vitesse dans le secteur photovoltaïque (voir la section iv. page 88). La figure V.18 montre également que le sommet des pyramides n'est pas recouvert par les particules à cause de leur hauteur relativement élevée et de la faible quantité d'encre déposée. C'est ce qui explique la valeur de la fraction métallisée ($MA < 100 \%$, voir la figure V.17b).



a. Vue générale d'une ligne. b. Grossissement au centre d'une ligne. c. Vue en coupe d'une ligne.

FIGURE V.18: Images MEB d'une couche d'accroche déposée par flexographie (après séchage à l'air) avec des paramètres optimisés pour réduire la largeur des lignes imprimées.

V.4. Estimation du potentiel d'une métallisation par flexographie et LIP

Les résultats de la section précédente ont démontré la possibilité d'imprimer une couche d'accroche d'une largeur moyenne de $25 \mu\text{m}$ grâce à des motifs de $10 \mu\text{m}$. Il faut toutefois souligner que le gain de ligne ($LG = 250 \%$) pourrait être davantage réduit si le mécanisme d'encrage excessif était supprimé grâce à l'emploi d'un anilox plus adapté (linéature plus élevée). Selon la figure V.14 page 176, il est envisageable d'atteindre une largeur de ligne moyenne d'environ $20 \mu\text{m}$ ($LG_0 \approx 200 \%$) en utilisant un anilox gravé avec des alvéoles d'une ouverture de $6,7 \mu\text{m}$ (dans ce cas $N_{A/m} = 1,5$).

Pour estimer les gains potentiels de ce schéma de métallisation par rapport au procédé standard, des simulations basées sur le calcul des pertes de puissance ont été réalisées pour estimer la masse d'argent déposée et le rendement des cellules. Comme pour les résultats présentés dans le chapitre précédent, ces deux grandeurs peuvent être facilement unifiées pour obtenir la valeur ajoutée de l'étape de métallisation en fixant le prix de vente des cellules et le coût de l'argent (voir le paragraphe 2 page 74). Finalement, ces simulations permettent également d'adapter les dimensions de la grille de métallisation avant l'étape d'épaississement de la couche d'accroche.

V.4.1 Détermination des données des simulations

Le tableau V.5 résume les valeurs utilisées lors des simulations. La plupart d'entre elles sont basées sur les résultats du chapitre précédent, notamment celles concernant la cellule non métallisée (dimensions de la cellule, V'_{mp} , J'_{mp} , etc., voir la section IV.4 page 144). À l'inverse, les données permettant de simuler les contacts du concept double couche diffèrent de celles utilisées pour simuler ceux déposés par sérigraphie (voir la section III.6.5 page 121). En effet, dans ce cas la largeur finale des contacts w_f dépend directement de la hauteur d'argent h_{LIP} déposée par LIP (croissance isotrope). Par conséquent, l'équation [III.79] page 122 doit être utilisée. De même, leur section a été considérée semi-circulaire grâce à l'équation [III.83]. Celle des barres collectrices a été supposée rectangulaire et dépendante de h_{LIP} grâce à l'équation [III.84]. En outre, une résistivité de contact de ρ_c de $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ a été choisie d'après les récentes publications traitant de l'application de la flexographie à la métallisation des cellules^[250,303]. L'épaississement de la couche d'accroche ayant lieu dans des conditions similaires à celles décrites dans la thèse de Boulord^[254] (voir la

section III.3.3 page 103), une résistivité de ligne ρ_l comparable à celle rapportée dans ses travaux a été supposée ($\rho_l = 2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, en accord avec les autres travaux sur le sujet qui sont décrits dans la section 2 page 79).

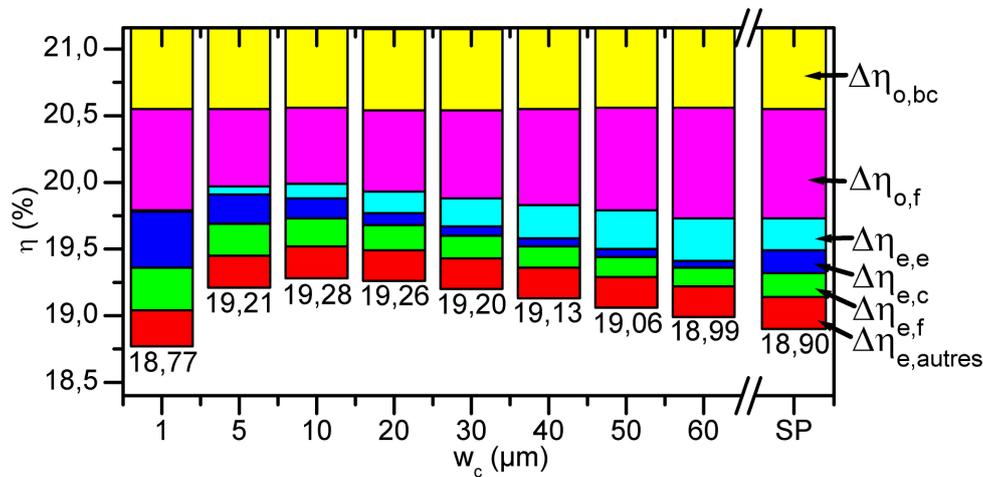
L'optimisation de l'espacement des contacts s_{opt} et celle de la hauteur d'argent h_{LIP} à déposer par LIP ont été menées conjointement pour trouver les valeurs permettant de maximiser le rendement. Finalement, la masse d'argent a été calculée en intégrant les dimensions des contacts et des barres collectrices dans les équations de la section III.6.2 page 116. Il faut toutefois noter que 10 mg d'argent ont été systématiquement rajoutés à la valeur calculée pour prendre en compte le dépôt de la couche d'accroche (estimation réalisée à partir des dimensions des lignes déposées par flexographie qui est en accord avec les travaux de Lorenz et al.^[250]).

Symbole (unité)	Données utilisées pour simuler les pertes de puissance
<i>Valeurs extraites dans le chapitre IV</i>	
a (mm)	26
b (mm)	12,5
l_f (mm)	25,25
S_{cpv} (cm ²)	239
$R_{\square,e}$ (Ω/\square)	78
ρ_b ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1,5
d_b (μm)	190
$\rho_{l,far}$ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	50
N_{bc}	3
w_{bc} (mm)	1,50
r_{Sh} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	14,845
Δr_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0,04
V'_{mp} (mV)	564
j''_{mp} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	37,52
p''_{mp} ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	21,16
η'' (%)	21,16
<i>Valeurs supposées</i>	
$\rho_{c,far}$ ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$10^{[373,374]}$
$R_{\square,c}$ (Ω/\square)	78
ρ_l ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	$2^{[254]}$
ρ_c ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$1^{[250,303]}$
w_c (μm)	[1; 60]
w_f (μm)	variable (= $f(h_{LIP})$ voir la section III.6.5 page 121)
h_f (μm)	
h_{bc} (μm)	
s (mm)	variable
F_f	1
F_m	1

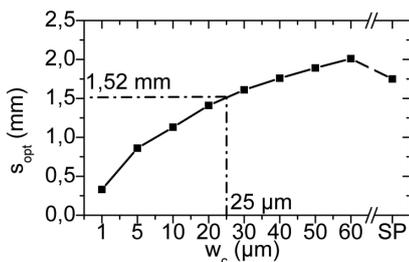
TABLE V.5: Résumé des données qui ont été utilisées pour simuler les pertes de puissance des cellules métallisées par flexographie et LIP (voir la section III.6.5 page 121 pour plus de détails sur les différences avec les contacts imprimés par sérigraphie).

V.4.2 Simulations du rendement et de la masse d'argent déposée

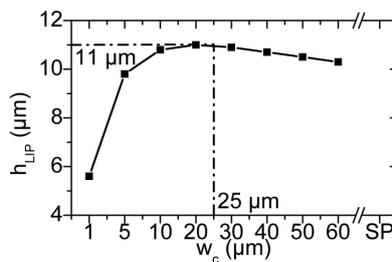
La figure V.19 montre qu'une couche d'accroche w_c de $60\ \mu\text{m}$ est suffisante pour obtenir des cellules avec un rendement supérieur (+0,1 %) à celui des cellules métallisées par sérigraphie⁹. Dans ce cas, il faudrait épaissir la couche d'accroche avec $10,3\ \mu\text{m}$ d'argent par LIP et fixer l'espacement des contacts à $2,0\ \text{mm}$ (voir les figures V.19b et V.19c). La largeur finale des contacts w_f serait alors de $80,6\ \mu\text{m}$, c'est-à-dire supérieure à celle des contacts déposés par sérigraphie ($w_f = 70\ \mu\text{m}$). Par conséquent, le taux d'ombrage et les pertes optiques devraient être plus importants. Cependant, les meilleures propriétés électriques de ces contacts permettent d'augmenter leur espacement ($s = 1,75\ \text{mm}$ pour ceux déposés par sérigraphie). Finalement, les pertes optiques $\Delta\eta_{o,f}$ sont comparables dans les deux cas. Dans le même temps, les pertes à l'interface des contacts $\Delta\eta_{e,c}$, dans l'émetteur $\Delta\eta_{e,e}$ et au sein des lignes $\Delta\eta_{e,f}$ sont réduites pour la cellule métallisée avec ce type de contacts, ce qui explique la hausse de rendement par rapport à une cellule métallisée par sérigraphie. Par contre, la masse d'argent m_{Ag} utilisée serait supérieure à celle déposée par sérigraphie (184 mg contre 173 mg, voir la figure V.19d).



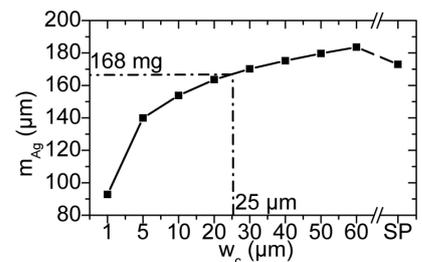
a. Distribution des pertes de rendement $\Delta\eta$.



b. Espacement optimal s_{opt} entre les contacts.



c. Hauteur d'argent h_{LIP} à déposer par LIP pour maximiser le rendement.



d. Masse d'argent m_{Ag} .

FIGURE V.19: Évolution de la distribution des pertes de rendement $\Delta\eta$, de l'espacement optimal s_{opt} entre les contacts, de la hauteur d'argent h_{LIP} à déposer par LIP et de la masse d'argent m_{Ag} en fonction de la largeur de la couche d'accroche w_c . Voir le tableau V.5 pour le détail des propriétés des contacts. Les propriétés de ceux déposés par sérigraphie (SP) ont été simulées en fonction des résultats du chapitre précédent : $w_f=70\ \mu\text{m}$; $h_f=20\ \mu\text{m}$; $h_{bc}=12\ \mu\text{m}$; $F_f=0,57$; $F_m=0,85$; $\rho_l=3\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ et $\rho_c=5\ \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Lorsque la largeur de la couche d'accroche diminue, les pertes optiques deviennent moins importantes, ce qui permet de multiplier le nombre de contacts et de réduire les pertes dans l'émetteur. À l'inverse,

9. C'est la valeur simulée du rendement (0,1 % inférieure à la meilleure valeur expérimentale rapportée dans le tableau IV.4 page 153) des cellules métallisées par sérigraphie (SP pour « Screen Printing ») qui est prise pour référence dans cette étude pour permettre une comparaison des différentes pertes.

celles à l'interface des contacts et celles au sein des lignes augmentent. Néanmoins, cette hausse reste relativement limitée en comparaison du gain dû à la réduction des autres pertes. Finalement, le rendement augmente d'environ 0,07 % à chaque fois que la largeur de la couche d'accroche est réduite de 10 μm . Dans le même temps, la hauteur d'argent à déposer ne change pas significativement et la masse d'argent est réduite d'environ 5 mg tous les 10 μm . Lorsque la largeur de la couche d'accroche est trop étroite, les pertes $\Delta\eta_{e,c}$ sont trop importantes pour être compensées par la réduction des pertes $\Delta\eta_{o,f}$ et $\Delta\eta_{e,e}$. Par conséquent, les performances maximales sont atteintes quand $w_c = 10 \mu\text{m}$. Pour $w_c = 20 \mu\text{m}$ (similaire à la largeur des lignes attendue en imprimant la couche d'accroche avec un anilox plus adapté), le rendement est de 19,26 %, c'est-à-dire 0,36 % supérieur à celui d'une cellule métallisée par sérigraphie. Pour atteindre ces performances, il faut déposer 11 μm d'argent par LIP sur des contacts espacés de 1,41 mm, ce qui conduit à une masse d'argent de 164 mg.

Selon ces simulations, le gain sur la consommation d'argent par rapport à une cellule avec des contacts imprimés par sérigraphie serait donc relativement limité (-10 mg). Il faut toutefois rappeler que ces dernières ont été réalisées pour maximiser le rendement. Or, l'un des grands avantages du concept double couche est la possibilité de facilement contrôler l'épaisseur des contacts pour moduler la consommation d'argent. La figure V.20 montre l'évolution du rendement d'une cellule et de la masse d'argent en fonction de l'espacement s et de la hauteur h_{LIP} des contacts déposés par flexographie et épaissis par LIP. En limitant leur hauteur et en augmentant leur espacement, il est possible de considérablement réduire la consommation d'argent. Au contraire, il est préférable d'augmenter leur épaisseur pour maximiser le rendement. Ainsi, le choix des dimensions de la grille de métallisation dépend du but de l'optimisation. Par ailleurs, il faut souligner qu'en considérant simultanément ces deux caractéristiques, il est possible d'identifier la région dans laquelle le procédé double couche permet d'obtenir une valeur ajoutée de l'étape de métallisation supérieure à celle du procédé standard (voir la section 2 page 74). En fixant la hauteur et l'espacement des contacts à 4 μm et 1,2 mm, il est théoriquement possible d'obtenir un rendement comparable à celui des cellules métallisées par sérigraphie (18,9 %) en utilisant seulement 61 mg d'argent.

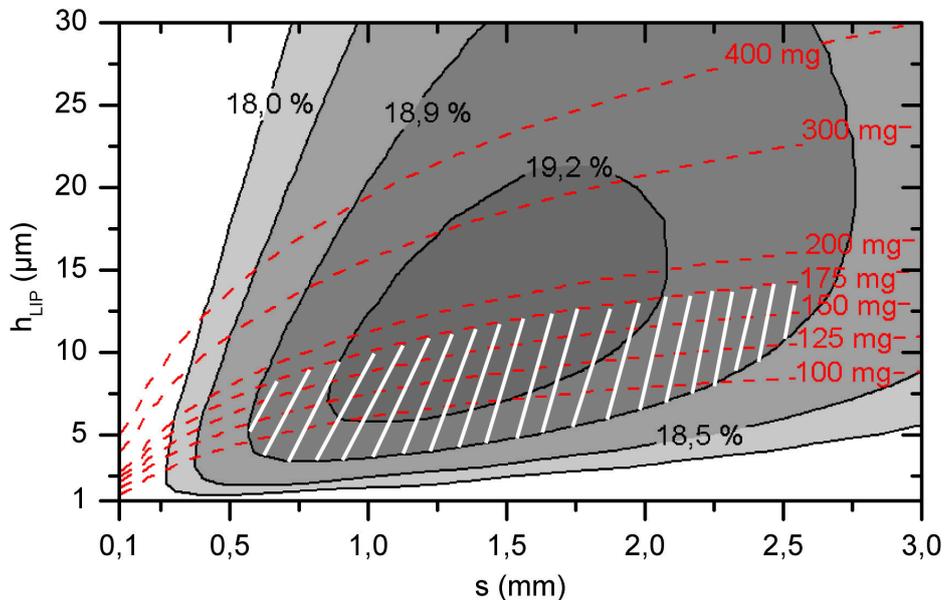


FIGURE V.20: Diagramme des contours du rendement η (échelle de gris) et de la masse d'argent m_{Ag} (lignes discontinues rouges) en fonction de l'espacement des contacts s et de leur hauteur h_{LIP} . Une couche d'accroche de w_c de 20 μm a été considérée (voir le tableau V.5 page 182 pour le détail des autres propriétés des contacts). La zone hachurée représente la région dans laquelle un gain est attendu sur la valeur ajoutée des cellules en utilisant le concept double couche à la place du procédé standard (rendement supérieur à celui des cellules métallisées par sérigraphie et consommation d'argent inférieure).

V.5 Épaissement de la couche d'accroche par LIP

Comme l'objectif de ces travaux est avant tout de démontrer la faisabilité d'une métallisation double couche basée sur l'utilisation de la flexographie, les dimensions de la grille de métallisation ont été fixées pour maximiser le rendement. La figure V.19 page 183 montre que pour une couche d'accroche w_c de 25 μm (similaire à celle imprimée avec les paramètres optimisés dans la section 2 page 180), il faut déposer une épaisseur de 11 μm d'argent sur des contacts espacés de 1,5 mm (voir la figure V.19 page 183).

V.5. Épaissement de la couche d'accroche par LIP

V.5.1 Choix des paramètres du procédé LIP

D'après les conclusions précédentes, un nouveau cliché avec des motifs de 10 μm espacés de 1,5 mm placés perpendiculairement au sens d'impression a été gravé. Les paramètres du procédé décrits dans le paragraphe 2 page 180 ont été appliqués pour imprimer des cellules carrées de 4x4 cm^2 . Une barre collectrice de 1,5 mm a été imprimée au centre des échantillons lors d'une seconde impression. En effet, pour une telle largeur du motif, l'anilox AN9 ne permet pas d'obtenir une fraction métallisée suffisante, ce qui conduit à la présence de nombreuses interruptions au sein de la barre conductrice (même après un dépôt LIP de plusieurs micromètres). Par la suite, les cellules ont été séchées dans les locaux du LGP2, recuites dans ceux de l'INES et leurs contacts ont été épaissis dans ceux de l'INL.

Les paramètres du procédé LIP ont été choisis selon la procédure décrite dans la section III.3.3 page 103. En prenant en considération la largeur des lignes et celle de la barre collectrice, la surface métallisée $S_{\text{métal}}$ de la couche d'accroche a été évaluée à 0,86 cm^2 . Il faut toutefois souligner que cette dernière n'est qu'une valeur approchée. Pour obtenir une valeur plus précise, il faudrait prendre en compte l'augmentation de la surface métallisée due à la présence des pyramides et sa réduction due à une fraction métallisée inférieure à 100 %^[73,254]. Selon les travaux de Boulord^[254], le bain électrolytique utilisé (fourni par la société Technic) doit être utilisé avec une densité de courant j_{LIP} variant de 1 à 3 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Une valeur de 1,5 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ a été retenue. Par conséquent, un courant I_{LIP} de 13 mA (voir l'équation [III.19] page 104) doit être appliqué lors de ces expériences. Selon la relation [III.20], 10 mg d'argent sont nécessaires pour obtenir une épaisseur de 11 μm . Le temps de dépôt a par la suite été fixé à 12 minutes grâce à la relation [III.21]. Finalement, les bords des cellules ont été protégés avec du vernis protecteur pour éviter les courts-circuits. Une fois l'échantillon plongé dans le bain, l'ajustement de l'éclairement a été réalisé pour que la tension V_3 soit légèrement supérieure à la tension V_2 (voir la figure III.7 page 103) et que le courant appliqué soit égal à I_{LIP} .

V.5.2 Caractérisation des cellules et investigations MEB des contacts

1 Validation du concept et mesures électriques

Tous les contacts imprimés par flexographie ont pu être épaissis par LIP, validant ainsi la faisabilité du concept. Les cellules métallisées de cette façon ont ensuite été caractérisées à l'INES. Le tableau V.6 montre que le meilleur rendement mesuré à ce jour est de 17,9 %. Bien que prometteur, ce dernier reste inférieur à celui attendu suite aux simulations des pertes de puissance réalisées dans la section V.4.2 page 183. En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec les contacts déposés par sérigraphie (voir le tableau IV.4 page 153), le faible rendement η est principalement expliqué par une chute du facteur de forme FF , de l'ordre de 4 à 5 % (suivant la pâte considérée). En effet, la tension en circuit ouvert V_{oc} mesurée sur cet échantillon est similaire¹⁰ à celle des cellules métallisées par sérigraphie et la densité de courant de court-

10. Normalement, la tension en circuit ouvert V_{oc} devrait être supérieure à cause de la réduction des recombinaisons (diminution de la surface métallisée). Cependant, il est possible que la taille limitée de cet échantillon ait influencé cette dernière.

circuit j_{sc} est augmentée de 0,3 à 0,5 mA · cm⁻² grâce à un plus faible taux d'ombrage. Ce sont donc les pertes résistives qui sont responsables de la limitation du rendement. Les mesures des résistivités de ligne ρ_l et de contact ρ_c ont validé ces observations. Sur cet échantillon, ces dernières sont respectivement de 6,2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ et 22,3 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Elles sont donc considérablement plus élevées que les valeurs supposées dans le tableau V.5 page 182 (2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ et 1 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$).

s (mm)	w_c (μm)	h_{LIP} (μm)	w_f (μm)	FF (%)	V_{oc} (mV)	j_{sc} (mA · cm ⁻²)	η (%)
1,50	25±1	12±1	55±2	73,5±0,1	639±1	38,0±0,1	17,9±0,1

TABLE V.6: Principales caractéristiques du meilleur échantillon métallisé par flexographie et LIP.

Ce sont principalement les disparités entre les propriétés électriques supposées lors des simulations et celles extraites expérimentalement qui expliquent l'écart entre les performances attendues et celles mesurées sur cette cellule. Cependant, il faut souligner que quelques contacts de cet échantillon présentaient également des interruptions. Bien que le dépôt par LIP soit homogène lors de la croissance des premiers micromètres d'argent, certaines parties des contacts commencent à se désolidariser localement de la cellule lorsqu'une épaisseur critique est atteinte. Ce phénomène peut être expliqué par une augmentation des contraintes au sein de la couche déposée par LIP et par une dissolution de la fritte de verre à l'interface entre la couche d'accroche et la cellule^[143,266–268]. Quoi qu'il en soit, il est probable que l'augmentation des pertes résistives due à ces interruptions ait également contribué à la différence entre le rendement des cellules simulées et celui qui a été mesuré expérimentalement.

Suite à ces observations, des investigations MEB ont été menées pour tenter d'expliquer les fortes résistivités de ligne et de contact mesurées sur les cellules métallisées par flexographie et LIP. Elles sont détaillées dans la section suivante.

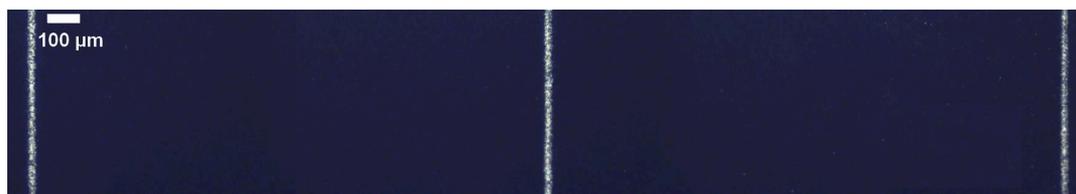
2 Investigations MEB des contacts

La figure V.21 présente une vue d'ensemble des contacts déposés grâce au concept double couche. Les images en coupe des contacts montrent bien la présence de deux couches. Comme pour les contacts déposés par sérigraphie (voir la figure IV.20 page 154), la première a une épaisseur comprise entre quelques dizaines et plusieurs centaines de nanomètres. Elle est principalement composée de fritte de verre chargée en précipités métalliques (figures V.21d, V.21f, V.21g et V.21h). Par endroit, de la poudre d'argent frittée peut également être observée (figures V.21g et V.21h). Cependant, la faible taille des zones étudiées ne permet pas d'expliquer la forte résistivité de contact mesurée. Des mesures complémentaires seraient nécessaires.

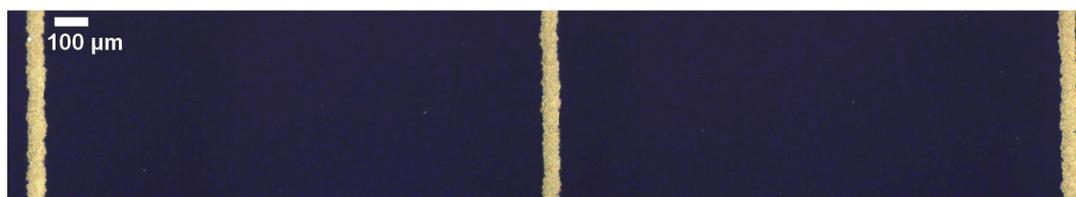
Il faut toutefois souligner que la plupart des travaux concernant le concept double couche (voir la section B page 83) ont montré qu'il fallait utiliser une encre avec une forte concentration en fritte de verre, de préférence sous forme de nanoparticules, pour améliorer les propriétés électriques des contacts. Ici, c'est une pâte de sérigraphie diluée présentant une faible concentration en particules de fritte de verre qui a été imprimée¹¹. De plus, les investigations MEB réalisées sur la pâte A (voir la section IV.2.1 page 124) ont montré que certaines de ces particules pouvaient atteindre la dizaine de micromètres. Comme leur taille est du même ordre de grandeur que l'ouverture des alvéoles de l'anilox (14 μm pour l'anilox AN9), il est possible que celles-ci ne soient pas toutes transférées sur la cellule. Finalement, il est probable que la quantité de fritte de verre déposée ne soit pas suffisante pour graver uniformément la couche antireflet et créer assez de points de contact entre la couche d'accroche et l'émetteur. Par ailleurs, cela contribuerait à la formation des interruptions des contacts observée lors de l'épaississement par LIP. La figure V.22 page 188 semble confirmer cette hypothèse. Elle montre clairement que la délamination des contacts a lieu au niveau de

11. Malgré de nombreux contacts pris avec différents fournisseurs, il n'a pas été possible d'obtenir des encres optimisées pour le dépôt de la couche d'accroche, la plupart de ces formulations étant encore au stade de développement.

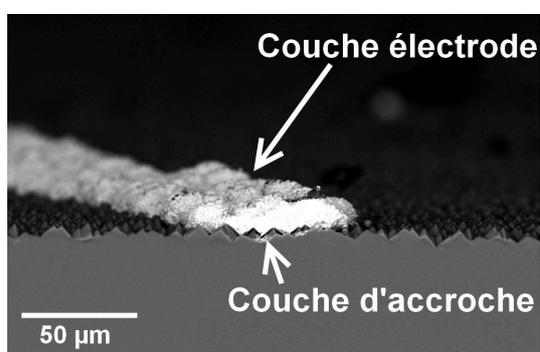
V.5 Épaissement de la couche d'accroche par LIP



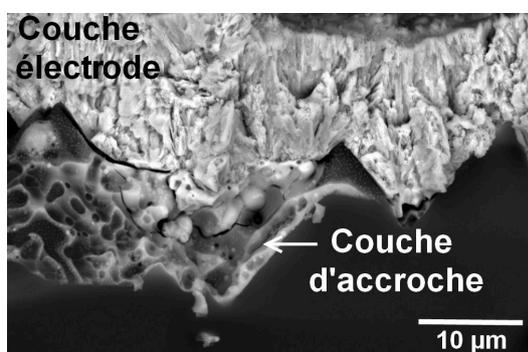
a. Couche d'accroche avant épaisseur par LIP. Les lignes ont une largeur de 25 μm et une fraction métallisée de 66,3 %.



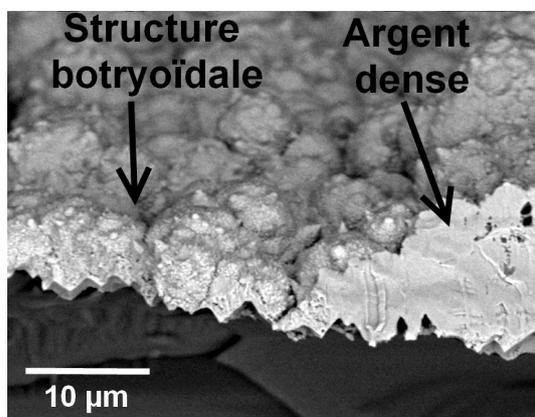
b. Contacts finaux après épaisseur par LIP. Les lignes ont une largeur de 55 μm et une fraction métallisée de 100 %.



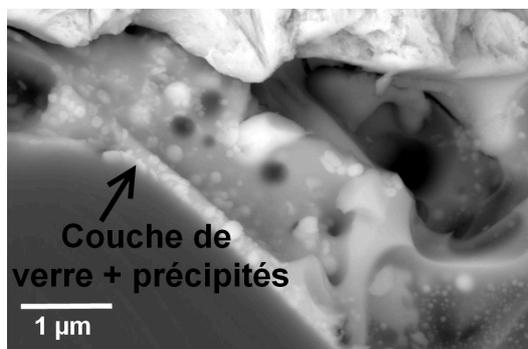
c. Vue en coupe d'un contact.



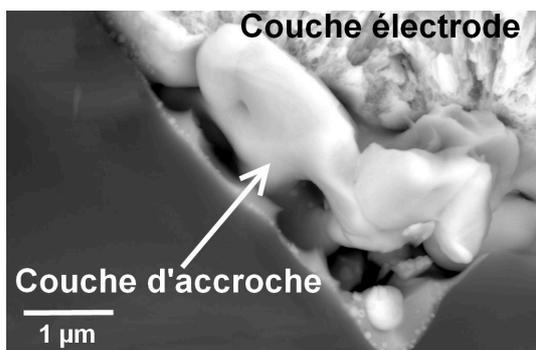
d. Vue en coupe d'un contact.



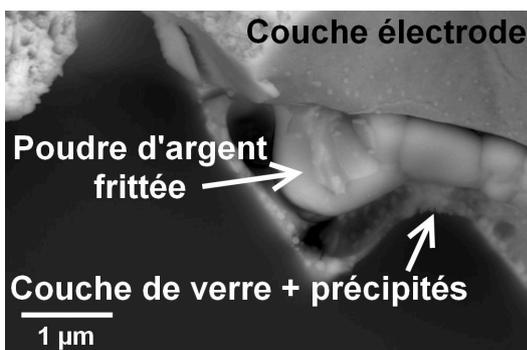
e. Vue en coupe d'un contact.



f. Grossissement à l'interface d'un contact.



g. Grossissement à l'interface d'un contact.

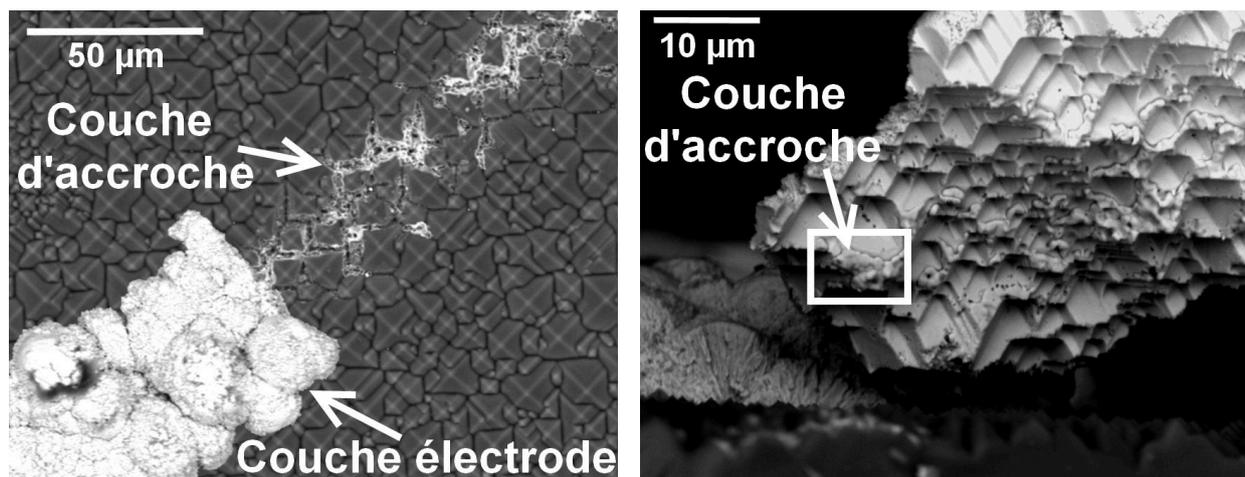


h. Grossissement à l'interface d'un contact.

FIGURE V.21: Vues de la surface (a, b), images MEB en coupe (c, d, e) et avec grossissement à l'interface (f, g, h) des contacts déposés par flexographie et épaissis par LIP.

la couche d'accroche (comparer l'aspect de la couche d'accroche avec la figure V.18 page 181) et que le nombre de points de contact entre cette dernière et l'émetteur n'est pas suffisant pour assurer une bonne résistivité de contact.

D'autre part, la forte résistivité de ligne des contacts s'explique par la morphologie de la couche déposée par LIP. Bien que le cœur de cette dernière soit effectivement composé d'argent relativement dense (voir la figure V.21e), à une échelle plus macroscopique, les contacts fins présentent une morphologie botryoïdale (en forme de grappe, voir les figures V.21e et V.22a). En accord avec les travaux de Horteis et al.^[243] et de Bartsch et al.^[379], c'est la principale cause de la dégradation des propriétés électriques des contacts (l'aspect des lignes déposées dans ces travaux est très similaire à celui des contacts présentés sur la figure V.21). Dans ce cas, même si la résistivité intrinsèque de l'argent déposé par LIP est faible, la présence de joints entre les différents clusters dégrade la résistivité de ligne des contacts. Selon les mêmes études, ce type de microstructure peut être dû à la composition du bain électrolytique utilisé ou à des paramètres de dépôt LIP en inadéquation avec la morphologie de la couche d'accroche. En d'autres termes, l'optimisation du procédé LIP dépend des propriétés de la couche d'accroche. En effet, la présence de zones plus ou moins gravées à la surface de la cellule causerait une inhomogénéité du champ électrique lors de la croissance des contacts. Pour les lignes imprimées par aérosol (similaires à celles déposées par flexographie, voir la figure II.27 page 85), il a notamment été montré^[379] qu'il était possible d'atténuer les effets de variation locale du champ électrique en réduisant la vitesse du dépôt LIP (c'est-à-dire la densité de courant appliquée) jusqu'à ce que les pyramides soient totalement recouvertes par de l'argent.



a. Vue de dessus d'une interruption.

b. Vue en coupe d'une interruption.

FIGURE V.22: Images MEB d'une interruption laissant apparaître le faible nombre de points de contact sous l'argent déposé par LIP après délamination du contact (comparer avec la figure V.18 page 181).

Les investigations MEB ont donc permis d'expliquer, en partie, l'origine des performances limitées des échantillons métallisés lors de cette étude. Par ailleurs, deux solutions sont principalement envisagées pour améliorer ces dernières :

- ❑ *Utiliser une encre spécialement formulée pour le dépôt d'une couche d'accroche.* En particulier, une encre à base de nanoparticules avec une concentration en fritte de verre plus élevée devrait permettre d'améliorer le mécanisme de prise de contact et l'adhésion des lignes.
- ❑ *Optimiser les conditions de dépôts LIP.* En particulier, un changement de la composition du bain électrolytique et une réduction de la vitesse de dépôt lors de la croissance des premiers micromètres d'argent devraient permettre d'améliorer la qualité de la couche électrode.

V.6. Conclusion et perspectives

V.6.1 Conclusion

La première section de ce chapitre a montré qu'une pâte de sérigraphie pouvait être diluée pour répondre au cahier des charges du procédé de flexographie. Les expériences rhéologiques menées sur quatre formulations ont mis en évidence la préservation des propriétés initiales de la pâte lors de sa dilution. En particulier, les encres conservent un caractère thixotrope et pseudoplastique. Par ailleurs, elles montrent toutes un seuil d'écoulement qui marque la transition entre le comportement d'un solide viscoélastique et celui d'un liquide. Le protocole expérimental développé dans le chapitre précédent a ainsi pu être reproduit pour évaluer l'imprimabilité et la résistance à l'étalement des différentes encres. La simulation du procédé de flexographie a montré qu'une augmentation de la concentration en solvant entraînait une hausse de leur imprimabilité et une chute de leur résistance à l'étalement. Cependant, les variations observées ne sont pas proportionnelles à la dilution.

Dans un second temps, des essais d'impression par flexographie ont été menés sur une presse de laboratoire pour adapter ce procédé au dépôt de lignes pouvant jouer le rôle de couche d'accroche dans un schéma de métallisation double couche, ces dernières devant être aussi étroites que possible et suffisamment continues pour être épaissies par LIP. Un premier plan d'expériences a permis de rapidement identifier les paramètres importants de ce procédé. Par la suite, un second plan d'expériences a été conçu pour étudier en détail l'influence de ces derniers sur la qualité des lignes imprimées. Les spécifications de l'anilox, la largeur des motifs du cliché et leur interaction sont les principaux paramètres qui régissent la largeur des lignes imprimées. Il faut d'abord réduire la largeur des motifs pour réduire celle des impressions. Cependant, la linéature de l'anilox doit être adaptée à cette dernière pour éviter un encrage excessif des motifs lors du transfert d'encre vers le cliché. Dans le cas contraire, l'encre va s'écouler sur les reliefs, conduisant à un élargissement considérable des impressions. Pour éviter ce phénomène, il faut que chaque motif soit en face de 1,5 alvéole lors de l'étape d'encrage. Bien que secondaires, la déformation du cliché lors de l'impression et l'étalement de l'encre après dépôt sont les deux autres mécanismes qui conduisent à l'élargissement des lignes. Pour limiter leur effet, il faut réduire la force appliquée lors de l'impression, réduire la quantité d'encre transférée en limitant le volume et la linéature de l'anilox et choisir une encre présentant une forte résistance à l'étalement. Les caractérisations rhéologiques permettent d'évaluer cette dernière avec une grande fiabilité. Les paramètres permettant de maximiser la fraction métallisée (qui a été mesurée pour évaluer la continuité des lignes) sont souvent opposés à ceux permettant de minimiser la largeur des lignes. Un compromis entre les deux réponses semble nécessaire. Cependant, l'étude bibliographique a montré qu'une faible fraction métallisée n'était pas un paramètre limitant. Un troisième plan d'expériences a donc été conçu pour valider les résultats précédents et préciser les paramètres permettant de réduire la largeur des lignes.

Une fois ces expériences réalisées, une couche d'accroche de $25\ \mu\text{m}$ de largeur a pu être imprimée à $0,3\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Les lignes imprimées dans ces travaux sont donc parmi les plus étroites imprimées à une telle vitesse dans le secteur photovoltaïque (voir la section B page 83). Par ailleurs, les résultats des tests d'impression ont montré que la vitesse d'impression du procédé de flexographie pouvait être plus que doublée sans conséquence sur la qualité de la couche d'accroche, ce qui renforce l'attractivité d'une utilisation industrielle de ce procédé. De plus, ces lignes ont été imprimées avec un anilox non optimisé pour la largeur des motifs gravés sur le cliché ($10\ \mu\text{m}$). En augmentant la linéature de ce dernier, l'impression de lignes de $20\ \mu\text{m}$ est envisageable. Enfin, bien que les dimensions de la presse d'impression utilisée lors de ces travaux ne soit pas exactement celles d'un équipement industriel, il faut souligner qu'aucune cellule n'a été cassée pour une force d'impression inférieure à $100\ \text{N}$. Par conséquent, le taux de casse ne semble pas limitant pour une industrialisation de ce procédé.

Dans un troisième temps, des simulations ont été réalisées pour évaluer le potentiel d'une métallisation

basée sur des contacts imprimés par flexographie et épaissis par LIP. Le rendement et la masse d'argent déposée sur les cellules ont été simulés grâce aux dimensions des lignes imprimées et aux propriétés électriques attendues pour ce type de contacts (extraites de la littérature). Si les dimensions de la grille de métallisation sont optimisées pour obtenir des performances maximales, le gain en rendement par rapport au procédé standard est estimé entre 0,3 et 0,4 % pour une consommation d'argent réduite de 10 mg. Dans ce cas, il faudrait déposer une épaisseur de 11 μm d'argent sur des contacts espacés de 1,4 mm. Par ailleurs, ces simulations ont montré qu'il était possible de réduire considérablement la consommation d'argent tout en obtenant des performances équivalentes à celles des cellules métallisées par sérigraphie. Il est par exemple possible de limiter cette dernière à 61 mg tout en maintenant un rendement de 18,9 % si l'épaisseur déposée par LIP est réduite à 4 μm pour des contacts espacés de 1,2 mm, ce qui démontre les gains potentiels de ce schéma de métallisation par rapport au procédé standard. Des considérations supplémentaires, prenant en compte la haute cadence de production de la flexographie, devraient accentuer la différence de coût global (*CoO*) entre les deux procédés (voir la relation [II.12] page 74). Enfin, les simulations réalisées ont également permis d'optimiser les dimensions de la grille de métallisation à celles de la couche d'accroche déposée avant l'étape d'épaississement des contacts.

Par la suite, les lignes imprimées par flexographie ont été recuites et épaissies par LIP. Ces expériences ont démontré la faisabilité d'une métallisation double couche basée sur ces deux procédés. Un rendement prometteur de 17,9 % a été obtenu sur un échantillon 4×4 cm^2 . À ce jour, les performances des cellules restent principalement limitées par des propriétés électriques non optimales qui se traduisent par un facteur de forme de 73,5 %. En effet, les résistivités de ligne et de contact de 6,2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ et 22,3 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ restent relativement élevées par rapport à celles qui ont été supposées lors des simulations à l'aide des données recueillies dans la littérature (2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ et 1 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Des investigations MEB ont permis d'expliquer ces observations. La forte résistivité de contact est due au trop faible nombre de points de contact entre la couche d'accroche et l'émetteur, alors que la résistivité de ligne est limitée par la morphologie de la couche électrode. Il faut également souligner que la faible concentration en fritte de verre de la pâte de sérigraphie diluée cause des problèmes d'adhésion. Pour améliorer ces aspects, il est envisagé d'utiliser une encre spécialement formulée pour le dépôt d'une couche d'accroche (à base de nanoparticules de fritte de verre) et d'optimiser les paramètres du procédé LIP.

V.6.2 Perspectives

La démonstration de la faisabilité du concept permet d'envisager la fabrication d'une presse de flexographie pilote ¹² (adaptée à la taille des cellules standard) et de l'associer à l'un des équipements de dépôt LIP semi-industriels déjà disponibles sur le marché. Par la suite, l'utilisation d'un anilox plus adapté serait nécessaire pour réduire la largeur de la couche d'accroche à 20 μm . Une encre spécialement formulée pour ce type de contacts et l'optimisation des conditions de dépôt par LIP devraient permettre d'atteindre les performances attendues suite aux simulations des pertes de puissance. Par ailleurs, le recuit devra également être optimisé.

Par la suite, il est envisageable de modifier le profil de dopage de l'émetteur. Pour évaluer les gains potentiels, la méthodologie développée dans la section IV.7.2 page 155 a été reproduite. Le logiciel PC1D a été utilisé. Comme le mécanisme de prise de contact est similaire à celui du procédé standard, la résistivité théorique d'un contact AgSi a été multipliée par 10^4 bien qu'un facteur de correction inférieur aurait pu être utilisé pour traduire l'amélioration de l'interface avec le silicium rapportée dans la littérature (voir la section B page 83). Finalement, des contacts semi-circulaires représentant une couche d'accroche de 20 μm épaissie par 10 μm d'argent ont été supposés.

La figure V.23 montre que l'optimisation du profil de dopage pour une cellule métallisée grâce au concept double couche est similaire à celle d'une cellule métallisée par sérigraphie (voir la figure IV.21

12. Des sociétés spécialisées dans la conception de presse de flexographie ont déjà montré leur intérêt pour son développement.

V.6 Conclusion et perspectives

page 156). Une modification du profil ne conduit pas à un gain significatif. Il faut toutefois noter que le profil optimal est légèrement décalé par rapport à celui du procédé standard. Il est caractérisé par un dopage de surface $N_D = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et une profondeur de jonction de $x_j = 0,2 \mu\text{m}$ ($R_{\square,e} = 131 \Omega/\square$). En effet, la largeur réduite de ces contacts permet de multiplier leur nombre et d'utiliser un émetteur avec une résistance carrée plus élevée. Cependant, la zone de contact est ici limitée à celle de la couche d'accroche. Par conséquent, un dopage de surface très élevé est nécessaire pour réduire les pertes associées. Grâce à ce profil, il serait possible d'obtenir une cellule caractérisée par $FF = 80,8 \%$, $V_{oc} = 638 \text{ mV}$ et $j_{sc} = 38,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui correspond à un rendement de $\eta = 19,6 \%$. Ainsi, le gain par rapport au procédé standard (comparer avec les valeurs données pour un profil optimal dans la section IV.7.2 page 155) est principalement dû à la réduction du taux d'ombrage (hausse de $0,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ de j_{sc} grâce aux contacts plus étroits) et des pertes résistives (hausse de $0,3 \%$ de FF grâce à un plus grand nombre de contacts possédant une résistivité de ligne supérieure). L'espacement optimal entre les contacts pour un tel profil est $s_{opt} = 1,2 \text{ mm}$ pour une consommation d'argent $m_{Ag} = 153 \text{ mg}$. Comme pour les contacts déposés par sérigraphie, la réduction des performances pour un faible dopage de surface est due à la forte résistivité de contact associée.

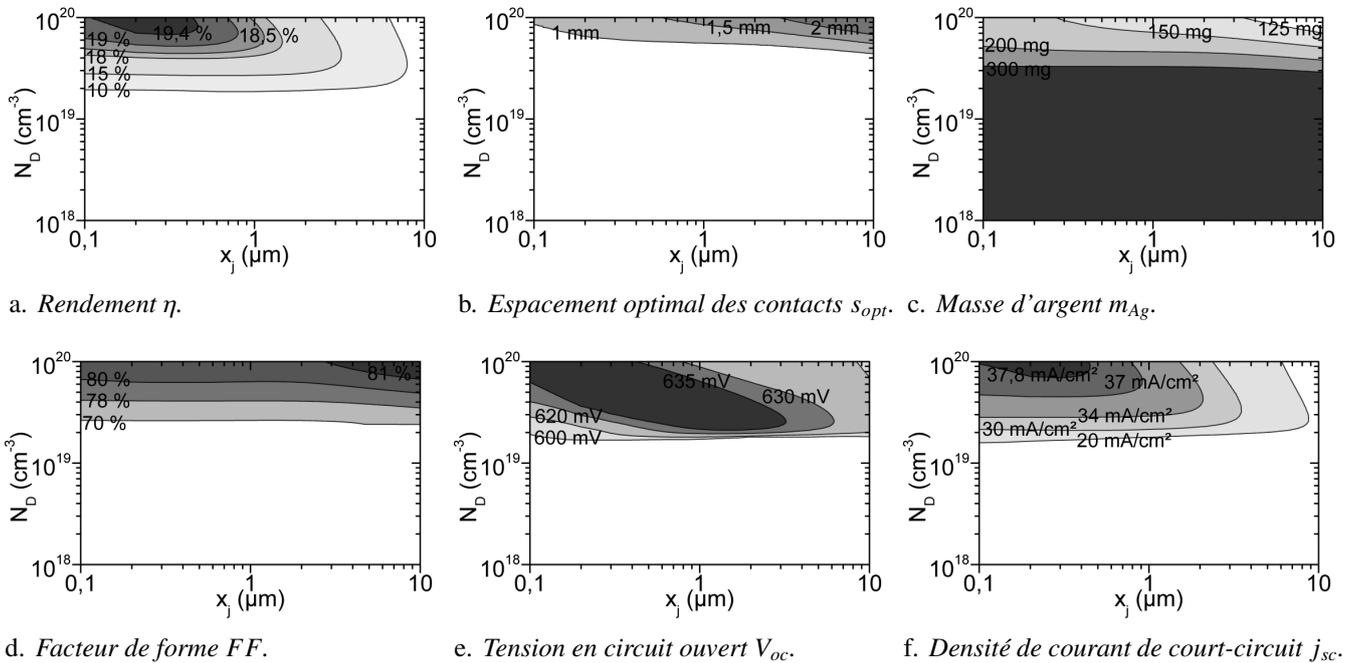


FIGURE V.23: Diagrammes des contours des principales propriétés électriques d'une cellule et de la masse d'argent déposée en fonction du dopage de surface N_D et de la profondeur de jonction x_j d'un émetteur homogène (même profil de dopage sous les contacts et la couche antireflet). Des contacts semi-circulaires de $40 \mu\text{m}$ de large (couche d'accroche de $20 \mu\text{m}$) par $10 \mu\text{m}$ de haut ont été simulés. La résistivité de ligne ρ_l a été fixée à $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. La résistivité de contact théorique $\rho_c = f(N_D)$ de la figure I.26a page 42 a été corrigée par un facteur 10^4 pour prendre en compte hétérogénéité de l'interface des contacts. Voir le tableau III.3 page 118 pour plus d'informations sur la cellule simulée.

Il est également possible d'utiliser un émetteur sélectif avec ce type de contacts. Il faut toutefois noter que dans ce cas l'étape de sur-dopage serait plus délicate à cause de la largeur réduite de la couche d'accroche ($20 \mu\text{m}$). Pour un dopage de surface de 10^{20} cm^{-3} sous les contacts, la figure V.24 montre que les lignes de contours ne sont pas significativement modifiées par rapport à celle de la figure IV.22 page 158. Par ailleurs, le profil optimal est toujours décalé à cause du nombre plus important de contacts. Il est ici caractérisé par un dopage de surface $N_D = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et une profondeur de jonction de $x_j = 5,5 \mu\text{m}$ ($R_{\square,e} = 73 \Omega/\square$). Grâce à ce dernier, il serait possible d'obtenir une cellule caractérisée par $FF = 81,2 \%$, $V_{oc} = 653 \text{ mV}$ et $j_{sc} = 38,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui correspond à un rendement de $\eta = 20,2 \%$ (à comparer avec les résultats du paragraphe précédent et ceux de la section IV.7.2 page 155). L'espacement optimal entre les contacts pour un tel profil est $s_{opt} = 1,4 \text{ mm}$ pour une consommation d'argent $m_{Ag} = 144 \text{ mg}$.

En fixant $N_D = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $x_j = 1 \mu\text{m}$ ($R_{\square,e} = 123 \Omega/\square$) pour simuler un profil plus facile à obtenir technologiquement, le rendement serait de 20,0 %.

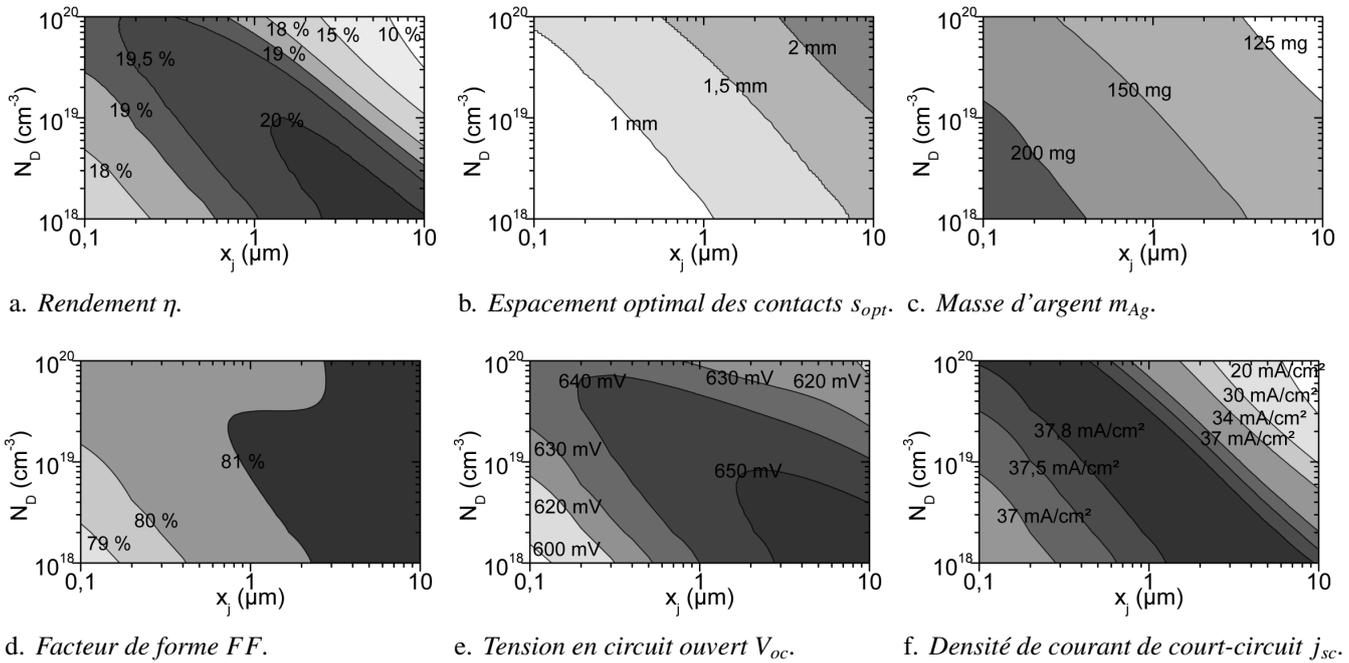


FIGURE V.24: Diagrammes des contours des principales propriétés électriques d'une cellule et de la masse d'argent déposée en fonction du dopage de surface N_D et de la profondeur de jonction x_j d'un émetteur sélectif ($N_D=10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sous les contacts). La résistivité de contact ρ_c a été fixée à $1,6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Voir la légende de la figure précédente pour la définition des autres propriétés de la cellule simulée.

Ainsi, quel que soit le profil de dopage de l'émetteur, l'utilisation d'une métallisation double couche devrait permettre d'augmenter le rendement de 0,3 à 0,4 % par rapport à celui obtenue avec le procédé standard. Par ailleurs, la comparaison des figures V.23 et V.24 avec celles de la section IV.7.2 page 155 montre que la consommation d'argent n'est pas significativement réduite avec ce procédé de métallisation. Il faut toutefois rappeler que ces simulations ont été menées pour obtenir un rendement maximal. En modulant, le nombre de contacts et l'épaisseur déposée par LIP, il serait possible de considérablement réduire la masse d'argent déposée. Pour trouver les dimensions de la grille de métallisation permettant de minimiser cette dernière, il faudrait reproduire la procédure réalisée pour construire la figure V.20 page 184 pour chaque profil de dopage.

Finalement, le procédé de métallisation développé au cours de ces travaux reste une solution à moyen terme (voir la section 3 page 92). Comme le suggère Lorenz et al.^[250], il est possible de remplacer l'argent déposé par LIP par l'empilement nickel/cuivre/étain pour réduire davantage le coût en matière première¹³. De même, il est envisageable de remplacer l'impression de la couche d'accroche par celle d'une pâte permettant de graver la couche antireflet sans fritte de verre. L'empilement nickel/cuivre/étain pourrait alors être déposé directement sur le silicium pour améliorer la résistivité de contact. Dans ce cas, le procédé de flexographie semble avantageux (forte cadence d'impression) par rapport à une ouverture laser de la couche antireflet pour une résolution qui reste comparable ($w_c \approx 20 \mu\text{m}$ contre $w_c \approx 10 \mu\text{m}$ pour le laser).

13. L'évaluation de la masse d'argent réalisée au cours de ces travaux peut être transposée à celle de la masse de cuivre en utilisant un facteur de correction de 0,85 (rapport des deux densités) étant donné que les deux métaux présentent une résistivité similaire.

Conclusion générale

La métallisation en face avant des cellules photovoltaïques est un sujet relativement complexe. C'est une étape clé du procédé standard de fabrication qui régit les performances finales et le coût des cellules. À l'heure actuelle, le dépôt d'une pâte à base d'argent et de fritte de verre par sérigraphie reste le procédé majoritaire dans les lignes de production. Cette technique d'impression est utilisée depuis les années 1970 principalement pour sa simplicité de mise en œuvre, sa fiabilité et sa haute cadence de production. Après impression, un recuit rapide (RTA) des lignes permet de densifier la poudre d'argent et de graver la couche antireflet pour créer la microstructure finale des contacts. Cette dernière est alors relativement éloignée d'un contact métal/semi-conducteur idéal. Elle est composée de cristallites d'argent imprégnées dans le silicium de l'émetteur, d'une couche de verre interfaciale chargée en précipités métalliques et d'une partie massive à base d'argent relativement poreux. Une telle hétérogénéité entraîne des pertes résistives qui doivent être minimisées pour maximiser les performances des cellules. Par ailleurs, les dimensions macroscopiques des contacts et de la grille de métallisation doivent également être optimisées pour réduire les pertes optiques, résistives et par recombinaisons. Par conséquent, la qualité finale des contacts dépend de nombreux paramètres interdépendants. Les résistivités de ligne ρ_l et de contact ρ_c , la résistance shunt R_{Sh} et le ratio AR (hauteur/largeur) des contacts sont quatre figures de mérite qui peuvent être utilisées pour évaluer cette dernière. Les trois premières dépendent directement de la formation de la microstructure des contacts et de ses conséquences sur l'extraction du courant photogénéré. Ainsi, de nombreux travaux ont traité de ces aspects ces dernières années et les mécanismes de formation des contacts et d'extraction des électrons font toujours l'objet de nombreuses investigations. Au contraire, peu de travaux ont concerné l'optimisation du ratio AR des lignes imprimées dans le cadre du procédé standard.

Le premier objectif de cette thèse était d'étudier l'influence des paramètres du procédé de sérigraphie sur la qualité des impressions. Pour répondre à cette problématique, quatre pâtes commerciales ont d'abord été analysées à l'aide de caractérisations rhéologiques avancées. Elles ont notamment montré que les pâtes étaient des matériaux viscoélastiques. Par la suite, leur imprimabilité et leur résistance à l'affaissement ont été quantifiées grâce à la simulation du procédé d'impression. La seconde étape de cette étude a été la mise en place d'un plan d'expériences factoriel complet sur la ligne de production de MPO-Energy. L'analyse systématique du ratio AR , de la section et du coefficient de variation (de la section et du ratio AR) a montré que les propriétés géométriques des contacts dépendaient de nombreux facteurs et interactions. La pâte reste toutefois le premier paramètre à optimiser pour maximiser le ratio AR des lignes imprimées. Cette méthodologie a également démontré l'intérêt des caractérisations rhéologiques pour évaluer le comportement d'une pâte lors de l'impression. Cependant, ces résultats ont mis en évidence la présence d'une interaction entre la pâte et l'ouverture des motifs de l'écran. Dans ce cas, il semblerait que d'autres propriétés impactent l'impression de la pâte. Des tests d'impression restent donc nécessaires pour évaluer la qualité des contacts dans des conditions spécifiques. Une réduction de la largeur des motifs de l'écran permet toutefois d'augmenter le ratio AR et de réduire la section des contacts dans la majorité des cas. L'écran est le troisième paramètre à considérer lors de l'optimisation de ce procédé de dépôt. Bien que des pâtes relativement différentes aient été imprimées durant ces travaux, le choix de celui-ci s'est montré relativement indépendant des propriétés des pâtes sur le domaine expérimental étudié. Par contre, les spécifications de l'écran ne peuvent pas être considérées individuellement. Pour maximiser le ratio AR des contacts, il faut combiner une couche d'émulsion épaisse avec une fraction métallisée importante et inversement. Le second cas (fine couche d'émulsion avec une faible fraction métallisée) permet par ailleurs de minimiser la section des lignes imprimées. Pour évaluer l'influence des différents paramètres sur le rendement des cellules et la consommation d'argent, des caractérisations supplémentaires ont été effectuées au centre du domaine expérimental. En particulier, les propriétés électriques des contacts et des cellules ont été mesurées pour extraire le rendement théorique d'une cellule sans perte optique ni résistive. Des simulations basées sur le calcul des pertes de puissance pour une grille de métallisation optimisée ont par la suite permis de préciser les conclusions précédentes. Pour améliorer les performances des cellules, il est nécessaire de choisir la pâte permettant à la fois de

minimiser les résistivités de ligne et de contact et de maximiser le ratio AR des contacts. Il faut toutefois noter que les propriétés électriques ont un impact plus marqué sur le rendement final des cellules. Dans un second temps, une réduction de $10\ \mu\text{m}$ de l'ouverture des motifs conduit généralement à une hausse moyenne de $0,05\ \%$ du rendement pour un gain de $15\ \text{mg}$ d'argent. Cependant, l'augmentation des pertes résistives et de la non uniformité des dépôts limitent celle-ci à $60\ \mu\text{m}$. Finalement, un écran avec une couche d'émulsion épaisse et une fraction métallisée importante (et inversement) permet d'obtenir un rendement supérieur quelle que soit la pâte utilisée. Un test de confirmation a été réalisé pour valider les résultats des simulations. L'utilisation d'une grille de métallisation optimisée pour des motifs d'une ouverture de $60\ \mu\text{m}$ sur un écran avec une couche d'émulsion de $20\ \mu\text{m}$ et une fraction ouverte de $60\ \%$ a notamment permis d'atteindre un rendement de $19,0\ \%$ à l'échelle industrielle.

L'étude bibliographique et les résultats obtenus lors de l'étude de la sérigraphie ont montré que ce procédé doit être remplacé à plus ou moins long terme pour améliorer les performances des cellules et réduire significativement le coût de l'étape de métallisation. Bien que des évolutions de cette technique d'impression (double sérigraphie, dépôt par pochoir, utilisation d'une pâte thermofusible) commencent à intégrer les lignes de production, la microstructure et les propriétés électriques des contacts basés sur le procédé standard restent problématiques. Par ailleurs, il est difficile de contrôler précisément la masse d'argent déposée et les quatre figures de mérite des contacts doivent être optimisées en même temps, ce qui reste compliqué à l'échelle industrielle. Le concept double couche qui s'inspire de la métallisation des cellules à haut rendement permet de s'affranchir de ces limitations. Une fine couche d'accroche est d'abord déposée pour optimiser la résistivité de contact et la largeur des lignes. Pour améliorer la résistivité de ligne et le ratio AR des contacts, ce premier dépôt est ensuite épaissi par une couche de métal pur dans un bain électrolytique. De l'argent peut être utilisé, mais l'objectif final est de remplacer ce dernier par l'empilement nickel/cuivre/étain afin de réduire le coût de l'étape de métallisation. Alors que l'utilisation du procédé LIP s'est démocratisée pour le dépôt de la seconde couche, plusieurs techniques sont encore à l'étude pour celui de la couche d'accroche. Grâce à sa forte cadence de production, le procédé de flexographie semble répondre au cahier des charges d'un tel dépôt dans un environnement industriel.

Le second objectif de cette thèse était de développer un schéma de métallisation basé sur le dépôt de la couche d'accroche par flexographie, les lignes imprimées devant être relativement étroites et suffisamment continues pour être épaissies par LIP. Pour répondre à cette problématique, la formulation d'une pâte de sérigraphie commerciale a d'abord été adaptée à ce procédé. Plusieurs dilutions ont été effectuées pour couvrir la gamme d'encres pouvant être imprimée par flexographie. Leur imprimabilité et leur résistance à l'étalement ont ensuite été évaluées à l'aide d'expériences rhéologiques simulant les différentes étapes de l'impression. Dans un second temps, la méthodologie des plans d'expériences a été utilisée sur une presse de laboratoire pour optimiser les conditions de dépôt. La largeur des lignes, le gain de ligne, la fraction métallisée et le coefficient de variation (de la largeur des lignes) ont été systématiquement analysés pour évaluer l'influence des paramètres d'impression sur la qualité de la couche d'accroche. Les résultats ont montré que les principaux facteurs régissant les propriétés géométriques des dépôts sont la largeur des motifs sur le cliché, la linéature de l'anilox et l'adéquation entre ces deux paramètres. Pour éviter un élargissement considérable des lignes, chaque motif doit faire face à $1,5$ alvéole de l'anilox lors de l'encrage du cliché. Une nouvelle fois, l'évolution des impressions en fonction de l'encre utilisée a démontré l'apport des caractérisations rhéologiques. En effet, l'étalement de l'encre après dépôt conduit également à un élargissement des lignes. Il est possible de limiter son effet en modulant les propriétés rhéologiques de l'encre et en réduisant le volume transféré par le choix de l'anilox. Enfin, il faut limiter la force d'impression pour réduire la déformation du cliché lors de la reproduction des motifs. Grâce à ces essais, les paramètres d'impression ont pu être optimisés pour imprimer des lignes de $25\ \mu\text{m}$ à une vitesse de $0,3\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (environ 2 cellules par seconde). Cette dernière peut être doublée sans conséquence sur la qualité des lignes. Des simulations ont ensuite été réalisées pour évaluer le potentiel de ce schéma de métallisation. Avec une grille de métallisation optimisée, un rendement de $19,3\ \%$ est attendu. En modulant la hauteur des contacts et les dimensions de la grille de métallisation, il est également possible de diviser par 2 à 3 la consommation d'argent, tout en

maintenant un rendement comparable à celui des cellules métallisées par sérigraphie. Finalement, l'épaissement d'une couche d'accroche optimisée a permis d'obtenir un rendement prometteur de 17,9 % et de démontrer la faisabilité d'une métallisation basée sur la flexographie et le procédé LIP. Pour l'instant les performances des cellules restent limitées par les propriétés électriques des contacts. Des modifications de la formulation inorganique de l'encre et des paramètres du procédé LIP sont les deux principales pistes d'amélioration. Cependant, les résultats obtenus permettent dès à présent d'envisager l'industrialisation de ce schéma de métallisation.

L'optimisation du profil de température du recuit n'a pas été traitée, elle devrait permettre d'améliorer sensiblement les résultats. Comme l'émetteur des cellules métallisées dans ces travaux est réalisé par implantation ionique, son profil de dopage peut être aisément modulé. Pour évaluer le potentiel de cette approche, des simulations d'une co-optimisation du profil de dopage et de la grille de métallisation ont été réalisées. Aucun gain significatif n'est envisageable pour un émetteur homogène (même profil de dopage sous les contacts et la couche antireflet). Au contraire, une augmentation du rendement de 0,4 à 0,7 % (suivant le profil de dopage sous la couche antireflet) est attendu en passant à un émetteur sélectif pour les deux types de contact.

Bibliographie

- [1] EUROPEAN PHOTOVOLTAIC INDUSTRY ASSOCIATION (EPIA) et GREENPEACE, « Solar generation 6 : Solar photovoltaic electricity empowering the world », rapp. tech., pp. 1–98, 2011. [cité pages 1, 6, 7]
- [2] ITRPV WORKING GROUP, « International technology roadmap for photovoltaic (ITRPV) results 2012 », rapp. tech., pp. 1–34, 2013. [cité pages 1, 2, 5, 6, 46, 75, 93, 94]
- [3] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA) RENEWABLE ENERGY DIVISION, « Technology roadmap : Solar photovoltaic energy », rapp. tech., pp. 1–46, 2010. [cité pages 2, 6, 22]
- [4] M. KAMP, J. BARTSCH, S. NOLD et al., « Economic evaluation of two-step metallization processes for silicon solar cells », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 558–564, 2011. [cité pages 2, 80, 92]
- [5] M. GREEN, « Ag requirements for silicon wafer-based solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **19** (8), pp. 911–916, 2011. [cité pages 2, 74, 76, 147]
- [6] H. BECQUEREL, « Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires », *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires*, vol. **9**, pp. 561–567, 1839. [cité page 5]
- [7] A. LUQUE et S. HEGEDUS, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, JOHN WILEY & SONS LTD, éd. 2003, 1162 pages. [cité pages 5, 10, 13, 22, 24, 27]
- [8] C. BREYER et A. GERLACH, « Global overview on grid-parity », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **21** (1), pp. 121–136, 2013. [cité pages 6, 7]
- [9] J. GOERTEN et D. GANEA, « Environment and energy electricity prices for first semester 2010 », Eurostat, rapp. tech., pp. 1–8, 2010. [cité page 6]
- [10] M. GREEN, K. EMERY, Y. HISHIKAWA et al., « Solar cell efficiency tables (version 42) », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **21** (5), pp. 827–837, 2013. [cité pages 8, 21, 72]
- [11] PVEDUCATION.ORG, *Pvcdrom*. adresse : <http://pveducation.org> (visité le 12/12/2013). [cité pages 11, 18, 19, 22, 72, 115, 120, 121]
- [12] D. K. SCHRODER, « Carrier lifetimes in silicon », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **44** (1), pp. 160–170, 1997. [cité pages 12, 13]
- [13] M. KERR, « Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells », thèse de doct., Australian National University, 2002. [cité page 13]
- [14] A. RICAUD, « Les convertisseurs photovoltaïques », *Cythelia*, rapp. tech., pp. 1–84, 2007. [cité pages 16, 20]
- [15] J. SZLUFCIK, S. SIVOTHTHAMAN, J. NLI et al., « Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells », *Proceedings of the IEEE*, vol. **85** (5), pp. 711–730, 1997. [cité pages 17, 19, 22–24, 26]
- [16] T. TIEDJE, E. YABLONOVITCH, G. CODY et al., « Limiting efficiency of silicon solar cells », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **31** (5), pp. 711–716, 1984. [cité pages 20, 23]
- [17] W. SHOCKLEY et H. J. QUEISSER, « Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. **32** (3), pp. 510–519, 1961. [cité page 20]
- [18] M. KERR, P. CAMPBELL et A. CUEVAS, « Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 438–441, 2002. [cité pages 20, 23]
- [19] J. ZHAO, A. WANG, P. ALTERMATT et al., « 24% efficient PERL silicon solar cell : recent improvements in high efficiency silicon cell research », *Solar energy materials*, vol. **41-42**, pp. 87–99, 1996. [cité pages 21, 27, 72]
- [20] J. ZHAO, A. WANG et M. A. GREEN, « 24.5% Efficiency Silicon PERT Cells on MCZ Substrates and 24.7% Efficiency PERL Cells on FZ Substrates », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **7**, pp. 471–474, 1999. [cité pages 21, 27, 72]
- [21] L. L. KAZMERSKI, « Solar photovoltaics R&D at the tipping point : A 2005 technology overview », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. **150** (2-3), pp. 105–135, 2006. [cité page 21]
- [22] M. GREEN, *Solar cells : operating principles, technology, and system applications*. 1982, 274 pages. [cité page 22]
- [23] M. A. GREEN, *Silicon Solar Cells - Advanced Principles and Practice*. 1995, 366 pages. [cité pages 22, 72]
- [24] M. GREEN, « The path to 25% silicon solar cell efficiency : history of silicon cell evolution », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **17** (3), pp. 183–189, 2009. [cité page 22]
- [25] P. A. BASORE, « Defining terms for crystalline silicon solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **2** (2), pp. 177–179, 1994. [cité page 22]
- [26] J. SCHMIDT et A. CUEVAS, « Electronic properties of light-induced recombination centers in boron-doped Czochralski silicon », *Journal of applied physics*, vol. **86** (6), pp. 3175–3180, 1999. [cité page 22]
- [27] S. GLUNZ, S. REIN, W. WARTA et al., « Degradation of carrier lifetime in Cz silicon solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **65** (1-4), pp. 219–229, 2001. [cité page 22]
- [28] J. Y. W. SETO, « The electrical properties of polycrystalline silicon films », *Journal of Applied Physics*, vol. **46** (12), pp. 5247–5254, 1975. [cité page 23]
- [29] A. SCHNEIDER, C. GERHARDS, P. FATH et al., « Bow reducing factors for thin screen-printed MC-Si solar cells with AL BSF », *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 336–339, 2002. [cité pages 23, 29]

- [30] A. SCHNEIDER, C. GERHARDS et F. HUSTER, « Al BSF for thin screenprinted multicrystalline Si solar cells », *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1768–1771, 2001. [cité pages 23, 29]
- [31] M. BÄHR, S. DAUWE, A. LAWERENZ et al., « Comparison of bow-avoiding Al-pastes for thin, large-area crystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 926–929, 2005. [cité pages 23, 29]
- [32] D. KING et M. BUCK, « Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells », *Proceedings of the 2nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 303–308, 1991. [cité page 23]
- [33] E. VAZSONYI, K. DE CLERCQ, R. EINHAUS et al., « Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells », *Solar energy materials and solar cells*, vol. **57** (2), pp. 179–188, 1999. [cité pages 23, 24]
- [34] PV LIGHTHOUSE PTY. LTD., *Pvlighthouse*. adresse : <http://www.pvlighthouse.com.au> (visité le 20/12/2013). [cité pages 24, 26, 27]
- [35] P. CAMPBELL et M. a. GREEN, « Light trapping properties of pyramidally textured surfaces », *Journal of Applied Physics*, vol. **62** (1), pp. 243–249, 1987. [cité page 24]
- [36] D. MACDONALD, « Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells », *Solar Energy*, vol. **76** (1-3), pp. 277–283, 2004. [cité page 24]
- [37] J. BULTMAN, I. CESAR, B. GEERLIGS et al., « Methods of emitter formation for crystalline silicon solar cells », *Photovoltaics International*, vol., pp. 69–80, 2010. [cité pages 24, 25]
- [38] R. J. VAN OVERSTRAETEN et R. MERTENS, « Heavy doping effects in silicon », *Solid-State Electronics*, vol. **30** (11), pp. 1077–1087, 1987. [cité page 25]
- [39] H. HIESLMAIR, L. MANDRELL, M. CHUN et al., « Advantages of ion-implantation for solar cells », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1252–1256, 2011. [cité page 25]
- [40] A. ROHATGI, D. MEIER et B. McPHERSON, « High-throughput ion-implantation for low-cost high-efficiency silicon solar cells », *Energy Procedia*, vol. **15**, pp. 10–19, 2012. [cité page 25]
- [41] J. SCHÖN, A. ABDOLLAHINIA, R. MÜLLER et al., « Predictive simulation of doping processes for silicon solar cells », *Energy Procedia*, vol. **38**, pp. 312–320, 2013. [cité page 26]
- [42] M. M. HILALI, A. ROHATGI et B. To, « A review and understanding of screen-printed contacts and selective-emitter formation », *Proceedings of the 14th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules*, pp. 1–8, 2004. [cité pages 26, 58, 64, 72, 73]
- [43] S. BAKER-FINCH et K. McINTOSH, « A freeware program for precise optical analysis of the front surface of a solar cell », *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 002 184–002 187, 2010. [cité page 27]
- [44] S. C. BAKER-FINCH et K. R. MCINTOSH, « Reflection of normally incident light from silicon solar cells with pyramidal texture », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **19** (4), pp. 406–416, 2011. [cité page 27]
- [45] K. R. MCINTOSH et S. C. BAKER-FINCH, « OPAL 2 : Rapid optical simulation of silicon solar cells », *Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000 265–000 271, 2012. [cité page 27]
- [46] S. DUTTAGUPTA, F. MA, B. HOEX et al., « Optimised antireflection coatings using silicon nitride on textured silicon surfaces based on measurements and multidimensional modelling », *Energy Procedia*, vol. **15**, pp. 78–83, 2012. [cité page 27]
- [47] A. G. ABERLE, « Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **65** (1-4), pp. 239–248, 2001. [cité pages 27, 28]
- [48] H. MACKEL et R. LUDEMANN, « Detailed study of the composition of hydrogenated SiN_x layers for high-quality silicon surface passivation », *Journal of Applied Physics*, vol. **92** (5), pp. 2602–2609, 2002. [cité page 27]
- [49] J. SCHMIDT et A. G. ABERLE, « Carrier recombination at silicon-silicon nitride interfaces fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. **85** (7), pp. 3626–3633, 1999. [cité page 28]
- [50] J.-W. a. SCHUTTAUF, K. H. M. van der WERF, I. M. KIELEN et al., « Excellent crystalline silicon surface passivation by amorphous silicon irrespective of the technique used for chemical vapor deposition », *Applied Physics Letters*, vol. **98** (15), 153514(1)–153514(3), 2011. [cité page 28]
- [51] F. DUERINCKX et J. SZLUFCIK, « Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **72** (1-4), pp. 231–246, 2002. [cité page 28]
- [52] I. B. COOPER, A. EBONG, J. S. RENSHAW et al., « Understanding and use of IR belt furnace for rapid thermal firing of screen-printed contacts to Si solar cells », *IEEE Electron Device Letters*, vol. **31** (5), pp. 461–463, 2010. [cité pages 28, 70]
- [53] I. COOPER, A. EBONG, B. ROUNSAVILLE et al., « Understanding of high-throughput rapid thermal firing of screen-printed contacts to large-area cast multicrystalline Si solar cells », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **57** (11), pp. 2872–2879, 2010. [cité pages 28, 70]
- [54] J. G. FOSSUM, « Physical operation of back-surface-field silicon solar cells », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **24** (4), pp. 322–325, 1977. [cité page 28]
- [55] E. SCHNEIDERLÖCHNER, R. PREU, R. LÜDEMANN et al., « Laser-fired rear contacts for crystalline silicon solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **10** (1), pp. 29–34, 2002. [cité page 29]

- [56] J. S. KANG et D. SCHRODER, « Gettering in silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. **65** (8), pp. 2974–2985, 1989. [cité page 29]
- [57] S. a. McHUGO, H. HIESLMAIR et E. R. WEBER, « Gettering of metallic impurities in photovoltaic silicon », *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, vol. **64** (2), pp. 127–137, 1997. [cité page 29]
- [58] R. FALSTER, « Gettering in silicon : fundamentals and recent advances », *Semiconductor Fabtech*, vol. **13**, pp. 187–193, 2001. [cité page 29]
- [59] E. H. RHODERICK, « Metal-semiconductor contacts », *Solid-State and Electron Devices, IEE Proceedings I*, vol. **129** (1), pp. 1–14, 1982. [cité pages 30–32]
- [60] W. SCHOTTKY, « Halbleiterttheorie der sperrschicht », *Die Naturwissenschaften*, vol. **26** (52), pp. 843–843, 1938. [cité page 30]
- [61] W. SCHOTTKY, « Semiconductor theory of blocking-layer and point rectifier », *Zeitschrift fur Physik*, vol. **113** (5-6), pp. 367–414, 1939. [cité pages 30, 32]
- [62] D. L. MEIER et D. SCHRODER, « Contact resistance : Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **31** (5), pp. 647–653, 1984. [cité pages 30, 106]
- [63] R. TUNG, « Recent advances in Schottky barrier concepts », *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. **35** (1-3), pp. 1–138, 2001. [cité pages 30, 34, 43]
- [64] E. H. RHODERICK et R. H. WILLIAMS, *Metal-Semiconductor Contacts (Monographs in Electrical & Electronic Engineering)*, O. U. PRESS, éd. 1988, 272 pages. [cité page 31]
- [65] N. F. MOTT, « Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor », *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, pp. 568–572, 1938. [cité page 32]
- [66] D. K. SCHRODER et D. L. MEIER, « Solar cell contact resistance-a review », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **31** (5), pp. 637–647, 1984. [cité pages 32, 33, 37, 41–43, 45, 80, 106]
- [67] P. P. ALTERMATT, J. O. SCHUMACHER, A. CUEVAS et al., « Numerical modeling of highly doped Si :P emitters based on Fermi-Dirac statistics and self-consistent material parameters », *Journal of Applied Physics*, vol. **92** (6), pp. 3187–3197, 2002. [cité pages 33, 118]
- [68] P. P. ALTERMATT, « Models for numerical device simulations of crystalline silicon solar cells-a review », *Journal of Computational Electronics*, vol. **10** (3), pp. 314–330, 2011. [cité pages 33, 118]
- [69] E. H. RHODERICK, « The physics of Schottky barriers ? », *Reviews of Physics in Technology*, vol. **1** (2), pp. 81–95, 2002. [cité page 34]
- [70] J. BARDEEN, « Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact », *Physical Review*, vol. **71** (10), pp. 717–727, 1947. [cité page 34]
- [71] A. M. COWLEY et S. M. SZE, « Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems », *Journal of Applied Physics*, vol. **36** (10), p. 3212, 1965. [cité pages 36, 43]
- [72] S. KURTIN, T. C. MCGILL et C. A. MEAD, « Fundamental transition in the electronic nature of solids », *Physical review Letters*, vol. **22** (26), pp. 1433–1436, 1969. [cité page 37]
- [73] A. METTE, « New concepts for front side metallization of industrial silicon solar cells », thèse de doct., Universität Freiburg, 2007. [cité pages 37, 45, 72, 73, 84, 85, 87, 103, 104, 106, 112, 114, 115, 122, 185]
- [74] G. SCHUBERT, « Thick film metallisation of crystalline silicon solar cells : Mechanisms, models and applications », thèse de doct., Universität Konstanz, 2006. [cité pages 37, 41, 54, 56–58, 60, 61, 63–66, 69, 70]
- [75] H. BETHE, « Theory of the boundary layer of crystal rectifiers », Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, rapp. tech., pp. 1–46, 1942. [cité pages 37, 38]
- [76] A. Y. C. YU, « Electron tunneling and contact resistance of metal-silicon contact barriers », *Solid-State Electronics*, vol. **13** (2), pp. 239–247, 1970. [cité pages 37–40]
- [77] C. R. CROWELL, « Richardson constant and tunneling effective mass for thermionic and thermionic-field emission in Schottky barrier diodes », *Solid-State Electronics*, vol. **12** (1), pp. 55–59, 1969. [cité page 37]
- [78] C. R. CROWELL, H. B. SHORE et E. E. LABATE, « Surface-state and interface effects in Schottky barriers at n-type silicon surfaces », *Journal of Applied Physics*, vol. **36** (12), pp. 3843–3850, 1965. [cité page 37]
- [79] C. R. CROWELL, « The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes », *Solid-State Electronics*, vol. **8** (4), pp. 395–399, 1965. [cité pages 37, 40]
- [80] K. VARAHRAMYAN et E. VERRET, « A model for specific contact resistance applicable for titanium silicide-silicon contacts », *Solid-State Electronics*, vol. **39** (11), pp. 1601–1607, 1996. [cité pages 37, 41]
- [81] K. NG et R. LIU, « On the calculation of specific contact resistivity on <100> Si », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **37** (6), pp. 1535–1537, 1990. [cité pages 37, 39, 40]
- [82] F. PADOVANI et R. STRATTON, « Field and thermionic-field emission in Schottky barriers », *Solid-State Electronics*, vol. **9** (7), pp. 695–707, 1966. [cité page 37]
- [83] J. ANDREWS et M. LEPSALTER, « Reverse current-voltage characteristics of metal-silicide Schottky diodes », *Solid-State Electronics*, vol. **13** (7), pp. 1011–1023, 1970. [cité pages 37, 39]
- [84] K. BANERJEE, C. DUVVURY et R. DUTTON, « Modeling of temperature dependent contact resistance for analysis of ESD reliability », *Proceedings of the 41st Annual IEEE International Reliability Physics Symposium.*, pp. 249–255, 2003. [cité pages 37, 39–41]

- [85] W. MÖNCH, *Electronic properties of semiconductor interfaces*, SPRINGER, éd. 2004, 263 pages. [cité pages 37, 39]
- [86] C. R. CROWELL et S. M. SZE, « Current transport in metal-semiconductor barriers », *Solid-State Electronics*, vol. **9** (11-12), pp. 1035–1048, 1966. [cité page 39]
- [87] C. R. CROWELL, « Normalized thermionic-field (T-F) emission in metal-semiconductor (Schottky) barriers », *Solid-State Electronics*, vol. **12** (2), pp. 89–105, 1969. [cité page 40]
- [88] W. JOYCE et R. DIXON, « Analytic approximations for the Fermi energy of an ideal Fermi gas », *Applied Physics Letters*, vol. **31** (5), pp. 354–356, 1977. [cité page 41]
- [89] M. a. GREEN, « Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. **67** (6), pp. 2944–2954, 1990. [cité page 41]
- [90] S. M. SZE et K. NG, *Physics of Semiconductor Devices*, JOHN WILEY & SONS, éd. 2007, 832 pages. [cité pages 41, 43, 80]
- [91] C. BALLIF, D. M. HULJIC, G. WILLEKE et al., « Silver thick-film contacts on highly doped n-type silicon emitters : Structural and electronic properties of the interface », *Applied Physics Letters*, vol. **82** (12), pp. 1878–1880, 2003. [cité pages 41, 43, 57]
- [92] D. COE et E. H. RHODERICK, « Silicide formation in Ni-Si Schottky barrier diodes », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. **9** (6), pp. 965–972, 1976. [cité pages 41, 80]
- [93] P. SCHMID, P. HO, H. FÖLL et al., « Effects of variations of silicide characteristics on the Schottky-barrier height of silicide-silicon interfaces », *Physical Review B*, vol. **28** (8), pp. 4593–4601, 1983. [cité pages 41, 80]
- [94] M. HÖRTEIS, « Fine-line printed contacts on crystalline silicon solar cells », thèse de doct., Universität Konstanz, 2009. [cité pages 41, 43, 55, 80, 84, 85, 88, 89]
- [95] S. KONTERMANN, G. WILLEKE et J. BAUER, « Electronic properties of nanoscale silver crystals at the interface of silver thick film contacts on n-type silicon », *Applied Physics Letters*, vol. **97** (19), p. 191910, 2010. [cité pages 41–43, 57]
- [96] N. STAVITSKI, M. van DAL, A. LAUWERS et al., « Systematic TLM measurements of NiSi and PtSi specific contact resistance to n- and p-type Si in a broad doping range », *IEEE Electron Device Letters*, vol. **29** (4), pp. 378–381, 2008. [cité pages 41, 42]
- [97] K. BUTLER, P. VULLUM, A. MUGGERUD et al., « Structural and electronic properties of silver/silicon interfaces and implications for solar cell performance », *Physical Review B*, vol. **83** (23), 235307(1)–235307(9), 2011. [cité page 41]
- [98] E. L. RALPH, « Recent advancements in low cost solar cell processing », *Proceedings of the 11th Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 315–316, 1975. [cité page 47]
- [99] D. BUZBY et A. DOBIE, « Fine line screen printing of thick film pastes on silicon solar cells », *Proceedings of the 41st International Symposium on Microelectronics, IMAPS*, 2008. [cité pages 48, 67, 68]
- [100] J. HOORNSTRA, A. WEEBER, H. de MOOR et al., « The importance of paste rheology in improving fine line, thick film screen printing of front side metallization », *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 823–826, 1997. [cité pages 49, 51, 67, 129]
- [101] T. a. NGUTY et N. N. EKERE, « The rheological properties of solder and solar pastes and the effect on stencil printing », *Rheologica Acta*, vol. **39** (6), pp. 607–612, 2000. [cité pages 49, 67]
- [102] M. NEIDERT, W. ZHANG, D. ZHANG et al., « Screen-printing simulation study on solar cell front side Ag paste », *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1–4, 2008. [cité pages 49, 67]
- [103] C. P. HSU, R. H. GUO, C. C. HUA et al., « Effect of polymer binders in screen printing technique of silver pastes », *Journal of Polymer Research*, vol. **20** (10), 277(8), 2013. [cité pages 49, 67, 129, 165]
- [104] H. BARNES, « Thixotropy-a review », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. **70** (1-2), pp. 1–33, 1997. [cité pages 49, 132]
- [105] INFOMINE INC., *InfoMine*. adresse : <http://www.infomine.com> (visité le 26/12/2013). [cité pages 50, 75, 76]
- [106] J. LIN et C. WANG, « Effects of surfactant treatment of silver powder on the rheology of its thick-film paste », *Materials Chemistry and Physics*, vol. **45** (2), pp. 136–144, 1996. [cité pages 50, 65, 67]
- [107] M. M. HILALI, S. SRIDHARAN, C. KHADILKAR et al., « Effect of glass frit chemistry on the physical and electrical properties of thick-film Ag contacts for silicon solar cells », *Journal of Electronic Materials*, vol. **35** (11), pp. 2041–2047, 2006. [cité pages 50, 63, 66]
- [108] G. CHEEK, R. P. MERTENS, R. VAN OVERSTRAETEN et al., « Thick-film metallization for solar cell applications », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **31** (5), pp. 602–609, 1984. [cité pages 50, 60–62, 66]
- [109] K. FIROR et S. HOGAN, « Effects of processing parameters on thick film inks used for solar cell front metallization », *Solar Cells*, vol. **5** (1), pp. 87–100, 1981. [cité page 50]
- [110] Y. KAWAMOTO, Y. YOSHINO, K. SUGIMURA et al., « Influence of the aluminum in glass frits of front-side silver paste on pv electrical properties », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1603–1606, 2011. [cité page 51]
- [111] D. KIM, S. SHIM, S. HWANG et al., « Electrical properties of screen printed silicon solar cell dependent upon thermophysical behavior of glass frits in Ag pastes », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. **48** (5S2), 05EC06(1)–05EC06(3), 2009. [cité pages 51, 52, 64]
- [112] Y. ZHANG, Y. YANG, J. ZHENG et al., « Thermal properties of glass frit and effects on Si solar cells », *Materials Chemistry and Physics*, vol. **114** (1), pp. 319–322, 2009. [cité pages 51, 63]

- [113] M. EBERSTEIN, H. FALK-WINDISCH, M. PESCHEL et al., « Sintering and contact formation of glass containing silver pastes », *Energy Procedia*, vol. **27**, pp. 522–530, 2012. [cité pages 51, 64]
- [114] K.-K. HONG, S.-B. CHO, J.-Y. HUH et al., « Role of PbO-based glass frit in Ag thick-film contact formation for crystalline Si solar cells », *Metals and Materials International*, vol. **15** (2), pp. 307–312, 2009. [cité pages 51, 56]
- [115] M. HÖRTEIS, J. BENICK, J. NEKARDA et al., « Fundamental studies on the front contact formation resulting in a 21% efficiency silicon solar cell with printed rear and front contacts », *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000 672–000 677, 2010. [cité pages 51, 55]
- [116] D. M. HULJIC, G. GRUPP et J. HORZEL, « Comprehensive study of rapid thermal firing for industrial production of crystalline silicon thick-film solar cells », *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 3–6, 2004. [cité page 51]
- [117] E. a. OLEVSKY, « Theory of sintering : from discrete to continuum », *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. **23** (2), pp. 41–100, 1998. [cité page 52]
- [118] S.-J. L. KANG, *Sintering : Densification, Grain Growth, and Microstructure*, BUTTERWORTH-HEINEMANN, éd. 2005, 280 pages. [cité page 52]
- [119] R. M. GERMAN, P. SURI et S. J. PARK, « Review : liquid phase sintering », *Journal of Materials Science*, vol. **44** (1), pp. 1–39, 2009. [cité page 52]
- [120] D. BERNACHE-ASSOLANT et J.-P. BONNET, « Frittage : aspects physico-chimiques. Partie 2 : frittage en phase liquide », *Techniques de l'ingénieur*, vol. **AF6621**, pp. 1–12, [cité page 52]
- [121] W. D. KINGERY, « Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory », *Journal of Applied Physics*, vol. **30** (3), p. 301, 1959. [cité page 52]
- [122] D. BERNACHE-ASSOLANT et J.-P. BONNET, « Frittage : aspects physico-chimiques. Partie 1 : frittage en phase solide », *Techniques de l'ingénieur*, vol. **AF6620**, pp. 1–20, [cité page 53]
- [123] J. R. GREER et R. a. STREET, « Thermal cure effects on electrical performance of nanoparticle silver inks », *Acta Materialia*, vol. **55** (18), pp. 6345–6349, 2007. [cité page 53]
- [124] C. BALLIF, D. M. HULJIC, G. WILLEKE et al., « Silver thick-film contacts on highly doped n-type silicon emitters : Structural and electronic properties of the interface », *Applied Physics Letters*, vol. **82** (12), pp. 1878–1880, 2003. [cité pages 54, 57, 58]
- [125] C. BALLIF, D. M. HULJIC, A. HESSLER-WYSER et al., « Nature of the Ag-Si interface in screen-printed contacts : a detailed transmission electron microscopy study of cross-sectional structures », *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 360–363, 2002. [cité page 54]
- [126] G. SCHUBERT, F. HUSTER et 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** (18-19), pp. 3399–3406, 2006. [cité pages 54, 58]
- [127] S. BHUSHAN, M. VISHAL, R. PRZEMYSŁAW et al., « Fundamental mechanisms in the fire-through contact metallization of Si solar cells : A review », *Proceedings of the 17th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules*, pp. 93–103, 2007. [cité pages 54, 55, 58, 60]
- [128] R. J. S. YOUNG et A. F. CARROLL, « Advances in front-side thick film metallization for silicon solar cells », *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1731–1734, 2000. [cité pages 54, 69]
- [129] M. HÖRTEIS, T. GUTBERLET, A. RELLER et al., « High-temperature contact formation on n-type silicon : Basic reactions and contact model for seed-layer contacts », *Advanced Functional Materials*, vol. **20** (3), pp. 476–484, 2010. [cité pages 54–58, 70]
- [130] G. SCHUBERT, F. HUSTER et P. FATH, « Current transport mechanism in printed Ag thick film contacts to an n-type emitter of a crystalline silicon solar cell », *Proceedings of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, p. 441, 2004. [cité pages 54–56]
- [131] K. KIM, S. DHUNGEL, U. GANGOPADHYAY et al., « A novel approach for co-firing optimization in RTP for the fabrication of large area mc-Si solar cell », *Thin Solid Films*, vol. **511-512**, pp. 228–234, 2006. [cité pages 55, 70]
- [132] B. OLAISEN, A. HOLT et E. MARSTEIN, « Optimization of a firing furnace », *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy (PVSEC)*, pp. 1083–1087, 2006. [cité pages 55, 68, 69]
- [133] G. BEAUCARNE, J. HOORNSTRA et G. SCHUBERT, « Lessons from the 2nd workshop on metallization of crystalline silicon solar cells », *Future Photovoltaics*, vol., 2010. [cité pages 55, 58, 65, 84, 93]
- [134] S. KONTERMANN, A. RUF et R. PREU, « Quantitative comparison of simulated and experimental silver crystal formation at the interface of silver thick film contacts on n-type silicon », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 455–460, 2011. [cité page 55]
- [135] S.-B. CHO, K.-K. HONG, B.-M. CHUNG et al., « Influence of firing ambience on fire-through silver contact metallization for crystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000 766–000 769, 2009. [cité page 56]
- [136] K.-K. HONG, S.-B. CHO, J. S. YOU et al., « Mechanism for the formation of Ag crystallites in the Ag thick-film contacts of crystalline Si solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **93** (6-7), pp. 898–904, 2009. [cité page 56]
- [137] S.-B. CHO, K.-K. HONG, J.-Y. HUH et al., « Role of the ambient oxygen on the silver thick-film contact formation for crystalline silicon solar cells », *Current Applied Physics*, vol. **10** (2), S222–S225, 2010. [cité page 56]

- [138] B.-M. CHUNG, S.-B. CHO, J.-W. CHUN et al., « Influence of oxygen on Ag ionization in molten lead borosilicate glass during screen-printed Ag contact formation for Si solar cells », *Electrochimica Acta*, vol. **106**, pp. 333–341, 2013. [cité page 56]
- [139] M. PRUDENZATI, L. MORO, B. MORTEN et al., « Ag-based thick-film front metallization of silicon solar cells », *Active and Passive Electronic Components*, vol. **13** (3), pp. 133–150, 1989. [cité pages 56, 58, 69]
- [140] G. GRUPP, « Peak firing temperature dependence of the microstructure of Ag thick-film contacts on silicon solar cells - A detailed AFM study of the interface », *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1379–1382, 2005. [cité page 57]
- [141] G. GRUPP, D. BIRO, G. EMANUEL et al., « Analysis of silver thick-film contact formation on industrial silicon solar cells », *Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1289–1292, 2005. [cité pages 58, 69, 70]
- [142] M. M. HILALI, M. M. AL-JASSIM, B. TO et al., « Understanding the formation and temperature dependence of thick-film Ag contacts on high-sheet-resistance Si emitters for solar cells », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **152** (10), G742–G749, 2005. [cité pages 58, 69, 70]
- [143] D. PYSCH, A. METTE, A. FILIPOVIC et al., « Comprehensive analysis of advanced solar cell contacts consisting of printed fine-line seed layers thickened by silver plating », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **17** (2), pp. 101–114, 2009. [cité pages 58, 60, 61, 82, 83, 186]
- [144] M. M. HILALI, « Understanding and development of manufacturable screen-printed contacts on high sheet-resistance emitters for low-cost silicon solar cells », thèse de doct., Georgia Institute of Technology, 2005. [cité pages 58, 66, 70, 117]
- [145] C. LIN, S. TSAI, S. HSU et al., « Investigation of Ag-bulk/glassy-phase/Si heterostructures of printed Ag contacts on crystalline Si solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **92** (9), pp. 1011–1015, 2008. [cité page 58]
- [146] O. GZOWSKI, L. MURAWSKI et K. TRZEBIATOWSKI, « The surface conductivity of lead glasses », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. **15** (6), pp. 1097–1101, 1982. [cité page 58]
- [147] E. CABRERA, S. OLIBET, J. GLATZ-REICHENBACH et al., « Current transport in thick film Ag metallization : Direct contacts at Silicon pyramid tips ? », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 540–545, 2011. [cité pages 58, 59, 61]
- [148] E. CABRERA, S. OLIBET, D. RUDOLPH et al., « Impact of Si surface topography on the glass layer resulting from screen printed Ag-paste solar cell contacts », *Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000 204–000 208, 2012. [cité pages 58, 61]
- [149] G. BEAUCARNE, G. SCHUBERT et J. HOORNSTRA, « Summary of the 4th workshop on metallization for crystalline silicon solar cells », *Energy Procedia*, vol. **43**, pp. 2–11, 2013. [cité pages 58, 59]
- [150] A. IONKIN, B. FISH, Z. LI et al., « Screen-printable silver pastes with metallic nano-zinc and nano-zinc alloys for crystalline silicon photovoltaic cells », *ACS applied materials and interfaces*, vol. **3** (2), pp. 606–611, 2011. [cité page 58]
- [151] Z. G. LI, L. LIANG et L. K. CHENG, « Electron microscopy study of front-side Ag contact in crystalline Si solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. **105** (6), 066102(3), 2009. [cité page 58]
- [152] L. CHENG, L. LIANG et Z. LI, « Nano-Ag colloids assisted tunneling mechanism for current conduction in front contact of crystalline Si solar cells », *Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 002 344–002 348, 2009. [cité pages 58, 59]
- [153] I. COOPER, K. TATE, J. RENSHAW et al., « Mechanism resulting in low resistance Ag thick-film contact to Si solar cells in the context of emitter doping density and contact firing for current-generation Ag », *IEEE Journal Of Photovoltaics*, vol. **4** (134 - 141), pp. 1–8, 2014. [cité page 59]
- [154] G. SCHUBERT, J. HORZEL, R. KOPECEK et al., « Silver thick film contact formation on lowly doped phosphorous emitters », *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, p. 934, 2005. [cité page 60]
- [155] Y. YANG, S. SEYEDMOHAMMADI, U. KUMAR et al., « Screen printable silver paste for silicon solar cells with high sheet resistance emitters », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 607–613, 2011. [cité page 60]
- [156] M. M. HILALI, A. ROHATGI et S. ASHER, « Development of screen-printed silicon solar cells with high fill factors on 100 Ohm/sq emitters », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **51** (6), pp. 948–955, 2004. [cité pages 60, 64]
- [157] C. KHADILKAR, S. SRIDHARAN, D. GNIZAK et al., « Effect of glass chemistry and silicon orientation on the front contact microstructure formation in a silicon solar cell », *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1–6, 2005. [cité pages 60, 61, 63]
- [158] R. HOENIG, M. DUERRSCHNABEL, W. van MIERLO et al., « The nature of screen printed front side silver contacts - results of the project MikroSol », *Energy Procedia*, vol. **43**, pp. 27–36, 2013. [cité pages 61, 70]
- [159] Y. S. CHUNG et H.-G. KIM, « Effect of oxide glass on the sintering behavior and electrical properties in Ag thick films », *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. **11** (2), pp. 195–199, 1988. [cité page 62]
- [160] S. RANE, P. KHANNA, T. SETH et al., « Firing and processing effects on microstructure of fritted silver thick film electrode materials for solar cells », *Materials Chemistry and Physics*, vol. **82** (1), pp. 237–245, 2003. [cité pages 62, 65, 67]
- [161] I. L. TRUBNIKOV, « Thermal expansion, vitrification temperature, and corrosion behavior of lead-borosilicate glasses », *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. **41** (5-6), pp. 169–171, 2000. [cité page 63]

- [162] G. R. RUSCHAU, S. YOSHIKAWA et R. E. NEWNHAM, « Resistivities of conductive composites », *Journal of Applied Physics*, vol. **72** (3), pp. 953–959, 1992. [cité page 63]
- [163] R. STRUMPLER et J. GLATZ-REICHENBACH, « Conducting polymer composites », *Journal of Electroceramics*, vol. **3** (4), pp. 329–346, 1999. [cité page 63]
- [164] C. KHADILKAR, S. KIM, T. PHAM et al., « Characterization of silver front contact in a silicon solar cell », *Proceedings of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, pp. 443–444, 2004. [cité pages 64, 69]
- [165] A. SHAIKH, S. SRIDHARAN, T. PHAM et al., « Designing a front contact ink for SiNx coated polycrystalline Si solar cells », *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pp. 1500–1502, 2003. [cité page 64]
- [166] Y.-w. CHOI, H. J. JUNG, D. SONG et al., « Understanding of shunting mechanism in the crystalline silicon solar cell », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1471–1473, 2011. [cité page 64]
- [167] K. DONGSUN, H. SEONGJIN et K. HYUNGSUN, « Effect of the thermal properties of frits on the electrical properties of screen-printed silicon solar cells », *Journal of the Korean Physical Society*, vol. **55** (3), pp. 1046–1050, 2009. [cité pages 64, 65]
- [168] S. J. JEON, S. M. KOO et S. A. HWANG, « Optimization of lead- and cadmium-free front contact silver paste formulation to achieve high fill factors for industrial screen-printed Si solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **93** (6-7), pp. 1103–1109, 2009. [cité pages 64, 65]
- [169] D. L. MEIER, H. DAVIS, R. GARCIA et al., « Self-doping contacts to silicon using silver coated with a dopant source », *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 69–74, 1989. [cité page 64]
- [170] M. M. HILALI, J.-W. JEONG, A. ROHATGI et al., « Optimization of self-doping Ag paste firing to achieve high fill factors on screen-printed silicon solar cells with a 100 Ω /sq. emitter », *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 356–359, 2002. [cité page 64]
- [171] A. ROHATGI, M. M. HILALI, D. L. MEIER et al., « Self-aligned self-doping selective emitter for screen-printed silicon solar cells », *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, 2001. [cité page 64]
- [172] F. ROLLERT, N. STOLWIJK et H. MEHRER, « Solubility, diffusion and thermodynamic properties of silver in silicon », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. **20** (9), pp. 1148–1155, 1987. [cité page 64]
- [173] *European directive RoHS : 2002/95/EC*. adresse : <http://www.rohs.eu/english/index.html> (visité le 12/12/2013). [cité page 64]
- [174] Y. UGAI, P. FERTSH, I. MITTOVA et al., « Certain general features of reactions of Si with metal oxides », *Inorganic Materials*, vol. **13** (9), pp. 1304–1306, 1977. [cité page 65]
- [175] J. HOORNSTRA, G. SCHUBERT, K. BROEK et al., « Lead free metallisation paste for crystalline silicon solar cells : from model to results », *Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1293–1296, 2005. [cité page 65]
- [176] M. BÄHR, S. KIM, S. SRIDHARAN et al., « On lead and cadmium free metallizations for industrial solar cells and modules », *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1–7, 2006. [cité page 65]
- [177] A. F. CARROLL, D. E. POSER, J. RABY et al., « Advances in PV metallization technology », *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 906–909, 2005. [cité page 65]
- [178] S. KIM, T. PHAM, S. SRIDHARAN et al., « Towards development of lead-free thick film inks for crystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 834–837, 2005. [cité page 65]
- [179] X. GAO, R. PRUNCHAK, F. K. JAEGER et al., « One-step screen-printing metallization forming high aspect ratio grid lines on crystalline solar cells », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 2360–2363, 2010. [cité page 65]
- [180] S. Y. KIM, S. S. JEE, K. R. LIM et al., « Replacement of oxide glass with metallic glass for Ag screen printing metallization on Si emitter », *Applied Physics Letters*, vol. **98** (22), 222112(3), 2011. [cité page 65]
- [181] S. J. KIM, S. Y. KIM, S. S. JEE et al., « Silver/metallic glass paste for shallow emitter Si-solar », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 492–494, 2011. [cité page 65]
- [182] J. LIN et C. WANG, « Effect of surface properties of silver powder on the sintering of its thick-film conductor », *Materials Chemistry and Physics*, vol. **45** (3), pp. 253–261, 1996. [cité pages 65, 67]
- [183] S. RANE, T. SETH, G. PHATAK et al., « Influence of surfactants treatment on silver powder and its thick films », *Materials Letters*, vol. **57** (20), pp. 3096–3100, 2003. [cité pages 65, 67]
- [184] G. GUO, W. GAN, F. XIANG et al., « Effect of dispersibility of silver powders in conductive paste on microstructure of screen-printed front contacts and electrical performance of crystalline silicon solar cells », *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. **22** (5), pp. 527–530, 2011. [cité pages 65, 67]
- [185] M. M. HILALI, K. NAKAYASHIKI, C. KHADILKAR et al., « Effect of Ag Particle Size in Thick-Film Ag Paste on the Electrical and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **153** (1), A5–A11, 2006. [cité pages 65, 66, 69, 70]

- [186] K. R. MIKESKA, Z. LI, P. D. VERNOOY et al., « New thick film paste flux for contacting silicon solar cells », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 502–506, 2011. [cité page 66]
- [187] X. BAO, N.-C. LEE, R. B. RAJ et al., « Engineering solder paste performance through controlled stress rheology analysis », *Soldering and Surface Mount Technology*, vol. **10** (2), pp. 26–35, 1998. [cité pages 67, 129]
- [188] S. RANE, V. PURI et D. P. AMALNERKAR, « A study on sintering and microstructure development of fritless silver thick film conductors », *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. **11** (9), pp. 667–674, 2000. [cité page 67]
- [189] H.-W. LIN, C.-P. CHANG, W.-H. HWU et al., « The rheological behaviors of screen-printing pastes », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. **197** (1-3), pp. 284–291, 2008. [cité pages 67, 129]
- [190] J. W. PHAIR, M. LUNDBERG et A. KAISER, « Leveling and thixotropic characteristics of concentrated zirconia inks for screen-printing », *Rheologica Acta*, vol. **48** (2), pp. 121–133, 2008. [cité pages 67, 129]
- [191] J. W. PHAIR, « Rheological analysis of concentrated zirconia pastes with ethyl cellulose for screen printing SOFC electrolyte films », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. **91** (7), pp. 2130–2137, 2008. [cité pages 67, 129]
- [192] J. PHAIR et A. KAISER, « Determination and assessment of the rheological properties of pastes for screen printing ceramics », *Proceedings of the 18th Annual Transactions of the Nordic Rheology*, pp. 177–182, 2009. [cité pages 67, 129]
- [193] R. DURAIRAJ, S. RAMESH, S. MALLIK et al., « Rheological characterisation and printing performance of Sn/Ag/Cu solder pastes », *Materials and Design*, vol. **30** (9), pp. 3812–3818, 2009. [cité pages 67, 129]
- [194] R. DURAIRAJ, S. MALLIK, a. SEMAN et al., « Rheological characterisation of solder pastes and isotropic conductive adhesives used for flip-chip assembly », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. **209** (8), pp. 3923–3930, 2009. [cité pages 67, 129]
- [195] S. MALLIK, J. THIEME, R. BAUER et al., « Study of the rheological behaviours of Sn-Ag-Cu solder pastes and their correlation with printing performance », *Proceedings of the 11th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*, pp. 869–874, 2009. [cité pages 67, 129]
- [196] E. AMALU, N. EKERE et S. MALLIK, « Evaluation of rheological properties of lead-free solder pastes and their relationship with transfer efficiency during stencil printing process », *Materials and Design*, vol. **32** (6), pp. 3189–3197, 2011. [cité pages 67, 129]
- [197] M. R. SOMALU et N. P. BRANDON, « Rheological studies of nickel/scandia-stabilized-zirconia screen printing inks for solid oxide fuel cell anode fabrication », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. **95** (4), R. Koc, éd., pp. 1220–1228, 2012. [cité pages 67, 129, 165]
- [198] M. SOMALU, V. YUFIT, I. SHAPIRO et al., « The impact of ink rheology on the properties of screen-printed solid oxide fuel cell anodes », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. **38** (16), pp. 6789–6801, 2013. [cité pages 67, 129]
- [199] M. SOMALU, V. YUFIT et N. BRANDON, « The effect of solids loading on the screen-printing and properties of nickel/scandia-stabilized-zirconia anodes for solid oxide fuel cells », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. **38** (22), pp. 9500–9510, 2013. [cité pages 67, 129]
- [200] J. OWCZAREK et F. HOWLAND, « A study of the off-contact screen printing process-Part I : Model of the printing process and some results derived from experiments », *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. **13** (2), pp. 358–367, 1990. [cité pages 67, 129, 138]
- [201] J. OWCZAREK, « A study of the off-contact screen printing process - Part II : Analysis of the model of the printing process », *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. **13** (2), pp. 368–375, 1990. [cité pages 67, 129, 138]
- [202] J. PAN, G. TONKAY et A. QUINTERO, « Screen printing process design of experiments for fine line printing of thick film ceramic substrates », *Proceedings of the International Symposium on Microelectronics*, pp. 264–269, 1998. [cité page 67]
- [203] J.-M. HAUSSONNE, C. CARRY, P. BOWEN et al., *Céramiques et verres (TM volume 16) : Principes et techniques d'élaboration*, P. presses POLYTECHNIQUES, éd. 2005, 815 pages. [cité pages 67, 68]
- [204] T. FALCON et A. HOBBY, « High accuracy, high aspect ratio metallization on silicon solar cells using a print on print process », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1651–1655, 2010. [cité pages 67, 68, 76, 77]
- [205] T. FALCON, « Ultra fine line front side metallization on crystalline silicon solar cells by screen & stencil printing », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1686–1690, 2011. [cité page 67]
- [206] R. TAVARES, A. DOBIE, D. BUZBY et al., « Optimal screen mesh, emulsion chemistry, and emulsion thickness for fine-line front metallization pastes on crystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 2040–2043, 2011. [cité pages 67, 138]
- [207] O. BREITENSTEIN, J. P. RAKOTONIAINA, M. H. AL RIFAI et al., « Shunt types in crystalline silicon solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **12** (7), pp. 529–538, 2004. [cité page 69]
- [208] R. HOENIG, D. VOESSING, F. CLEMENT et al., « Evaluation of industrially relevant parameters for contact firing of screen printed front side silver contacts », *Energy Procedia*, vol. **38**, pp. 737–744, 2013. [cité page 70]
- [209] A. ROHATGI, S. NARASIMHA, a.U. EBONG et al., « Understanding and implementation of rapid thermal technologies for high-efficiency silicon solar cells », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **46** (10), pp. 1970–1977, 1999. [cité page 70]

- [210] S. KONTERMANN, M. HÖRTEIS, M. KASEMANN et al., « Physical understanding of the behavior of silver thick-film contacts on n-type silicon under annealing conditions », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **93** (9), pp. 1630–1635, 2009. [cité page 70]
- [211] P. MAGNONE, G. NAPOLETANO, R. D. ROSE et al., « A methodology to account for the finger non-uniformity », *Energy Procedia*, vol. **27**, pp. 191–196, 2012. [cité pages 70, 145, 147, 152]
- [212] S. ROMMEL, F. EINSELE, H. GUO et al., « Homogeneity of screen printed metallization lines and relevance for solar cell efficiency », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1538–1541, 2011. [cité pages 70, 152]
- [213] H. BENDER, « Polycrystalline silicon solar cells with a mechanically formed texturization », *Applied Physics Letters*, vol. **62** (23), pp. 2941–2943, 1993. [cité page 72]
- [214] P. DOSHI, J. MEJIA, K. TATE et al., « Modeling and characterization of high-efficiency silicon solar cells fabricated by rapid thermal processing, screen printing, and plasma-enhanced chemical vapor deposition », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **44** (9), pp. 1417–1424, 1997. [cité pages 72, 73]
- [215] SEMICONDUCTOR EQUIPMENT AND MATERIALS INTERNATIONAL, « SEMI standard E-35 : Guide to calculate cost of ownership (COO) metrics for semiconductor manufacturing equipment », rapp. tech., 2007. [cité page 74]
- [216] D. JIMENEZ, « Cost of ownership and overall equipment efficiency : a photovoltaics perspective », *Photovoltaics International*, vol. **4**, pp. 16–22, 2009. [cité page 74]
- [217] D. BROWN, D. JIMENEZ, W. WILLIAMS et al., « Examining cost of ownership for front- and back-side metallization of crystalline-silicon solar cells », *Photovoltaics International*, vol. **8**, pp. 1–7, 2010. [cité page 74]
- [218] D. KRAY, N. BAY, G. CIMIOTTI et al., « Reducing ag cost and increasing efficiency. Multicrystalline silicon solar cells with direct plated contacts exceeding 17% efficiency », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1199–1202, 2011. [cité page 74]
- [219] J. SPECHT, K. ZENGERLE, M. POSPISCHIL et al., « High aspect ratio front contacts by single step dispensing of metal pastes », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1867–1870, 2010. [cité page 76]
- [220] X. CHEN, K. CHURCH et H. YANG, « High speed non-contact printing for solar cell front side metallization », *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 001 343–001 347, 2010. [cité page 76]
- [221] X. CHEN, H. YANG, I. B. COOPER et al., « High aspect ratio fine gridline for front side metallization of industrial silicon solar cells by direct printing », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1094–1098, 2011. [cité page 76]
- [222] D.-H. KIM, S.-S. RYU, D. SHIN et al., « The fabrication of front electrodes of Si solar cell by dispensing printing », *Materials Science and Engineering B*, vol. **177** (2), pp. 217–222, 2012. [cité page 76]
- [223] M. POSPISCHIL, K. ZENGERLE, J. SPECHT et al., « Investigations of thick-film-paste rheology for dispensing applications », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 449–454, 2011. [cité page 76]
- [224] M. POSPISCHIL, M. KLAWITTER et M. KUCHLER, « Process development for a high-throughput fine line metallization approach based on dispensing technology », *Energy Procedia*, vol. **43**, pp. 111–116, 2013. [cité page 76]
- [225] M. JU, Y.-J. LEE, J. LEE et al., « Double screen printed metallization of crystalline silicon solar cells as low as 30 μ m metal line width for mass production », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **100**, pp. 204–208, 2012. [cité page 76]
- [226] M. GALIAZZO, V. FURIN et D. TONINI, « Double Printing of Front Contact Ag in c-Si Solar Cells », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 2338–2340, 2010. [cité page 77]
- [227] B. RAABE, F. HUSTER, M. McCANN et al., « High aspect ratio screen printed fingers », *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 930–933, 2005. [cité page 77]
- [228] W. K. HUANG, T.-S. CHEN, C.-T. TSAI et al., « Updates on some technologies for c-Si based solar cells manufacturing », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 435–442, 2011. [cité page 77]
- [229] M. GALIAZZO, G. C. C. BOTTOSO et A. BACCINI, « Esatto technology upgrade : Feasibility and advantages in c-si solar cell metallization », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 2044–2047, 2011. [cité page 77]
- [230] C. BOTTOSO, W. TAO, X. WANG et al., « Reliable metallization process for ultra fine line printing », *Energy Procedia*, vol. **43**, pp. 80–85, 2013. [cité page 77]
- [231] T. WILLIAMS, K. McVICKER, A. SHAIKH et al., « Hot melt ink technology for crystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 352–355, 2002. [cité page 77]
- [232] H. KERP, K. McVICKER, B. CRUZ et al., « Leading high aspect ratio front contact metallization techniques for crystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 2460–2463, 2010. [cité pages 77, 78]
- [233] A. METTE, G. EMANUEL, D. ERATH et al., « High efficiencies on large area screen printed silicon solar cells and contacting », *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 709–712, 2006. [cité page 77]
- [234] H. HANNEBAUER, T. DULLWEBER, T. FALCON et al., « Fine line printing options for high efficiencies and low Ag paste consumption », *Energy Procedia*, vol. **38**, pp. 725–731, 2013. [cité page 78]

- [235] H. HANNEBAUER, T. DULLWEBER, T. FALCON et al., « Record low Ag paste consumption of 67.7 mg with dual print », *Energy Procedia*, vol. **43**, pp. 66–71, 2013. [cité page 78]
- [236] G. YAO, « High efficiency metal stencil printed silicon solar cells », thèse de doct., University of New South Wales, 2005. [cité page 78]
- [237] H. de MOOR, J. HOORNSTRA, A. W. WEEBER et al., « Printing high and fine metal lines using stencils », *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1997. [cité page 78]
- [238] J. HOORNSTRA, H. de MOOR, A. WEEBER et al., « Improved front side metallization on silicon solar cells with stencil printing », *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, 2000. [cité page 78]
- [239] J. HOORNSTRA, S. ROBERTS, H. de MOOR et al., « First experiences with double layer stencil printing for low cost production solar cells », *Proceedings of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 1998. [cité page 78]
- [240] D. RUDOLPH, S. OLIBET, J. HOORNSTRA et al., « Replacement of silver in silicon solar cell metallization pastes containing a highly reactive glass frit : Is it possible ? », *Energy Procedia*, vol. **43**, pp. 44–53, 2013. [cité page 79]
- [241] D. RUDOLPH, S. OLIBET, A. SVENSSON et al., « Approach to exchange silver in silicon solar cell metallization pastes including fundamental observations of the resulting contact », *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, 2013. [cité page 79]
- [242] M. HÖRTEIS, A. METTE, P. RICHTER et al., « Further progress in metal aerosol jet printing for front side metallization of silicon solar cells », *Proceedings of the Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 1039–1042, 2007. [cité pages 79, 84]
- [243] M. HÖRTEIS, J. BARTSCH, S. BINDER et al., « Electrical properties of fine line printed and light-induced plated contacts on silicon solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **18** (4), pp. 240–248, 2010. [cité pages 79, 82, 83, 85, 179, 188]
- [244] J. BARTSCH, A. MONDON, C. SCHEPPER et al., « Copper as conducting layer in advanced front side metallization processes for crystalline silicon solar cells, exceeding 20% on printed seed layers », *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 001 299–001 303, 2010. [cité pages 79, 85]
- [245] J. BARTSCH, A. MONDON, K. BAYER et al., « Quick determination of copper-metallization long-term impact on silicon solar cells », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **157** (10), H942–H946, 2010. [cité pages 79, 85]
- [246] J. HERNÁNDEZ, L. TOUS, C. ALLEBÉ et al., « Application of CMOS metal barriers to copper plated silicon solar cells », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1479–1483, 2010. [cité page 79]
- [247] R. LABIE, J. L. HERNANDEZ, J. GOVAERTS et al., « Cu plated I-PERL cells : Ageing and humidity reliability tests », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1195–1198, 2011. [cité page 79]
- [248] E. R. WEBER, « Transition metals in silicon », *Applied Physics A*, vol. **30** (1), pp. 1–22, 1983. [cité page 79]
- [249] A. a. ISTRATOV et E. R. WEBER, « Physics of copper in silicon », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **149** (1), G21–G30, 2002. [cité page 79]
- [250] A. LORENZ, A. KALIO, G. HOFMEISTER et al., « Flexographic printing-high throughput technology for fine line seed layer printing on silicon solar cells », *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, 2013. [cité pages 80, 88, 89, 94, 161, 168, 181, 182, 192]
- [251] J. BARTSCH, M. GLATTHAAR, A. KRAFT et al., « Current trends in c-Si PV front-side metallization », *Photovoltaics international*, vol. **20**, pp. 41–45, 2013. [cité pages 80, 83, 84]
- [252] M. C. RAVAL et C. S. SOLANKI, « Review of Ni-Cu based front side metallization for c-Si solar cells », *Journal of Solar Energy*, vol. **2013**, pp. 1–20, 2013. [cité pages 81, 82, 90]
- [253] J. BARTSCH, V. RADTKE, C. SCHEPPER et al., « Electrochemical methods to analyse the light-induced plating process », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. **40** (4), pp. 757–765, 2009. [cité page 81]
- [254] C. BOULORD, « Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement », thèse de doct., INSA de Lyon, 2011. [cité pages 81, 91, 103, 104, 181, 182, 185]
- [255] G. ALLARDYCE, J. CAHALEN, J. RASCH et al., « The commercial application of light induced electroplating for improving the efficiency of crystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1578–1580, 2007. [cité pages 81, 82]
- [256] H. KUEHNLEIN, N. KOESTERKE, G. CIMIOTTI et al., « Next generation of front grid metallization : LCP selective emitter combined with Ni-Cu-Sn direct plating on silicon », *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1712–1714, 2009. [cité pages 81, 90]
- [257] A. NGUYEN, M. RANE-FONDACARO, H. EFSTATHIADIS et al., « Formation of a low ohmic contact nickel silicide layer on textured silicon wafers using electroless nickel plating », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 2672–2675, 2010. [cité pages 81, 90, 91]
- [258] D. KRAY, N. BAY, G. CIMIOTTI et al., « High-efficiency large area industrial lcp selective emitter solar cells ready for production », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1896–1898, 2010. [cité page 81]

- [259] A. LENNON, Y. YAO et S. WENHAM, « Evolution of metal plating for silicon solar cell metallisation », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **21** (7), pp. 1454–1468, 2013. [cité pages 81, 82, 90, 91]
- [260] H. H. KUEHNLEIN, N. KOESTERKE, G. CIMIOTTI et al., « >0,4% Absolut efficiency gain by fast Ni-Cu-Sn electroplating of solar cells with fine line printed contacts by a single side wet treatment technology », *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 282–284, 2009. [cité page 82]
- [261] S. BRAUN, A. ZUSCHLAG, B. RAABE et al., « The origin of background plating », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 565–570, 2011. [cité page 82]
- [262] S. WANG, A. LENNON, B. TJAHJONO et al., « Overcoming over-plating problems for PECVD SiN_x passivated laser doped p-type multi-crystalline silicon solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol., pp. 1–9, 2012. [cité page 82]
- [263] E. LEE, H. LEE, J. CHOI et al., « Improved LDSE processing for the avoidance of overplating yielding 19.2 % efficiency on commercial grade crystalline Si solar cell », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **95** (12), pp. 3592–3595, 2011. [cité pages 82, 90, 91]
- [264] N. BAY, J. BURSCHIK, G. CIMIOTTI et al., « Influence of pretreatment chemistry on the performance of direct plated silicon solar cells », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1659–1661, 2011. [cité page 82]
- [265] A. METTE, C. SCHETTER, D. WISSEN et al., « Increasing the efficiency of screen-printed silicon solar cells by light-induced silver plating », *Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, pp. 1056–1059, 2006. [cité page 82]
- [266] A. EBONG, D. KIM, A. ROHATGI et al., « Understanding the mechanism of light induced plating of silver on screen-printed contacts for high sheet resistance emitters with low surface phosphorus », *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1–5, 2008. [cité pages 83, 186]
- [267] A. EBONG, I. COOPER et B. ROUNSAVILLE, « Capitalizing on the glass-etching effect of silver plating chemistry to contact Si solar cells with homogeneous 100-110 Ohm/sq emitters », *IEEE Electron Device Letters*, vol. **32** (6), pp. 779–781, 2011. [cité pages 83, 86, 88, 186]
- [268] A. KRAFT, L. NI, A. KALIO et al., « Influence of the chemicals used in nickel and copper plating solutions on the adhesion of screen-printed silver contacts », *Energy Procedia*, vol. **38**, pp. 753–759, 2013. [cité pages 83, 186]
- [269] J. HYUNG LEE, Y. HYUN LEE, J. YONG AHN 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** (1), pp. 22–25, 2011. [cité page 83]
- [270] a. W. BLAKERS, « Shading losses of solar-cell metal grids », *Journal of Applied Physics*, vol. **71** (10), pp. 5237–5241, 1992. [cité page 83]
- [271] R. WOHL, M. HÖRTEIS et S. W. GLUNZ, « Analysis of the optical properties of screen-printed and aerosol-printed and plated fingers of silicon solar cells », *Advances in OptoElectronics*, vol. **2008**, pp. 1–8, 2008. [cité page 83]
- [272] L. J. CABALLERO, A. MARTINEZ, P. SANCHEZ-FRIERA et al., « Front grid design in industrial silicon solar cells : Modelling to evaluate the behaviour of three vs. two buses cell patterns », *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1–4, 2008. [cité page 83]
- [273] Y. YANG, P. ALTERMATT et W. ZHU, « Analysis of industrial c-Si solar cell's front metallization by advanced numerical simulation », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **20** (4), pp. 490–500, 2012. [cité pages 83, 112, 144]
- [274] J. BARTSCH, C. SAVIO, M. HÖRTEIS et al., « Achievements and challenges in two-step metallization processes for crystalline silicon solar cells », *Photovoltaics International*, vol. **6**, pp. 54–63, 2009. [cité page 83]
- [275] J. BARTSCH, A. MONDON, M. KAMP et al., « Progress with multi-step metallization processes featuring copper as conducting layer at Fraunhofer ISE », *Proceedings of the 27th European PV Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, 2012. [cité page 83]
- [276] S. OLWEYA, A. KALIO, A. KRAFT et al., « Fine-line silver pastes for seed layer screen printing with varied glass content », *Energy Procedia*, vol. **43**, pp. 37–43, 2013. [cité page 83]
- [277] G. BEAUCARNE, G. SCHUBERT et J. HOORNSTRA, « Summary of the third workshop on metallization for crystalline silicon solar cells », *Energy Procedia*, vol. **21**, pp. 2–13, 2012. [cité pages 84, 85, 91, 93]
- [278] S. GLUNZ, A. METTE, M. ALEMÁN et al., « New concepts for the front side metallization of silicon solar cells », *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 746–749, 2006. [cité pages 84, 87, 90]
- [279] A. METTE, P. L. RICHTER, M. HÖRTEIS et al., « Metal aerosol jet printing for solar cell metallization », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **15** (7), pp. 621–627, 2007. [cité page 84]
- [280] M. HÖRTEIS, D. GROTE, S. BINDER et al., « Fine line printed and plated contacts on high ohmic emitters enabling 20% cell efficiency », *Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000 060–000 065, 2009. [cité page 85]
- [281] S. BINDER, J. BARTSCH, M. GLATTHAAR et al., « Printed contact on emitter with low dopant surface concentration », *Energy Procedia*, vol. **21**, pp. 32–38, 2012. [cité page 85]

- [282] A. METTE, F. STENZEL, A. HOFMANN et al., « Evaluation of fine-line printing and plating in pilot production at Q-Cells », *Proceedings of the 3rd Workshop on Metallization for Crystalline Silicon Solar Cells*, 2011. [cité pages 85, 89]
- [283] R. TENG et R. VEST, « Metallization of solar cells with ink jet printing and silver metallo-organic inks », *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. **11** (3), pp. 291–297, 1988. [cité page 86]
- [284] H.-C. LIU, C.-P. CHUANG, Y.-T. CHEN et al., « Inkjet printing for silicon solar cells », *Water, Air, and Soil Pollution : Focus*, vol. **9** (5-6), pp. 495–498, 2009. [cité page 86]
- [285] Y. GIZACHEW, L. ESCOUBAS, J. SIMON et al., « Towards ink-jet printed fine line front side metallization of crystalline silicon solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **95**, S70–S82, 2011. [cité page 86]
- [286] T. RIVKIN, C. J. CURTIS, A. MIEDANER et al., « Direct write processing for photovoltaic cells », *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1326–1329, 2002. [cité page 86]
- [287] C. J. CURTIS, M. van HEST, A. MIEDANER et al., « Multi-Layer inkjet printed contacts for silicon solar Cells », *Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, pp. 1392–1394, 2006. [cité page 86]
- [288] M. van HEST, C. J. CURTIS, A. MIEDANER et al., « Direct-write contacts : Metallization and contact formation », *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1–3, 2008. [cité page 86]
- [289] M. van HEST, C. J. CURTIS, A. MIEDANER et al., « Inkjet printed contacts for use in photovoltaics », *Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 001 736–001 738, 2009. [cité page 86]
- [290] T. KAYDANOVA, M. van HEST, A. MIEDANER et al., « Direct write contacts for solar cells », *Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1305–1308, 2005. [cité page 86]
- [291] H. Y. KOO, S. HONG, S. JU et al., « PbO-B₂O₃-SiO₂ glass powders with spherical shape prepared by spray pyrolysis », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. **352** (30-31), pp. 3270–3274, 2006. [cité page 86]
- [292] J. H. KIM, H. Y. KOO, Y. N. KO et al., « Characteristics of Bi-based glass frit having similar mean size and morphology to those of silver powders at high firing temperatures », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. **497** (1-2), pp. 259–266, 2010. [cité page 86]
- [293] Y. N. KO, H. Y. KOO, J. H. KIM et al., « Characteristics of silver-glass composite powders as the silver electrode for Si solar cells », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. **491** (1-2), pp. 584–588, 2010. [cité page 86]
- [294] D. S. JUNG, H. Y. KOO et Y. C. KANG, « Electrical and morphological properties of conducting layers formed from the silver-glass composite conducting powders prepared by spray pyrolysis », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. **343** (1), pp. 1–6, 2010. [cité page 86]
- [295] A. EBONG, J. RENSHAW, B. ROUNSAVILLE et al., « Ink jetted seed and plated grid solar cells with homogeneous high sheet resistance emitters », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 2390–2394, 2010. [cité pages 86, 89]
- [296] A. EBONG, B. ROUNSAVILLE, I. COOPER et al., « High efficiency silicon solar cells with ink jetted seed and plated grid on high sheet resistance emitter », *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 1363–1367, 2010. [cité page 86]
- [297] A. EBONG, I. B. COOPER, B. ROUNSAVILLE et al., « Successful implementation of narrow Ag gridlines with ink jet machine for high quality contacts to silicon solar cells », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1711–1714, 2011. [cité pages 86, 88]
- [298] A. EBONG, « Pathway to low-cost metallization of silicon solar cell through understanding of the silicon metal interface and plating chemistry », *Electrochimica Acta*, vol. **2013**, 5 pages, 2013. [cité page 86]
- [299] R. JESSWEIN, P. FASTNACHT, M. WEISS et al., « Process optimization of single step inkjet printed front contacts for industrially fabricated solar cells leads to an efficiency gain of 0.3%abs with consumption of less than 60 mg silver », *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 997–1003, 2013. [cité pages 86, 88, 89]
- [300] D. M. HULJIC, S. THORMANN, R. PREU et al., « Pad printed front contacts for c-Si solar cells-a technological and economical evaluation », *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 126–129, 2002. [cité page 87]
- [301] M.-i. HWANG, S.-k. KIM, K. LEE et al., « Fine and high aspect ratio front electrode formation for improving efficiency of The multicrystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1792–1795, 2010. [cité page 87]
- [302] P. HAHNE, E. HIRTH, I. REIS et al., « Progress in thick-film pad printing technique for solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **65** (1-4), pp. 399–407, 2001. [cité pages 87, 160]
- [303] M. FREY, F. CLEMENT, S. DILFER et al., « Front-side metallization by means of flexographic printing », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 581–586, 2011. [cité pages 87, 89, 161, 168, 181, 182]
- [304] D. DEGANELLO, J. CHERRY, D. GETHIN et al., « Patterning of micro-scale conductive networks using reel-to-reel flexographic printing », *Thin Solid Films*, vol. **518** (21), pp. 6113–6116, 2010. [cité page 88]
- [305] D. DEGANELLO, J. CHERRY et D. CLAYPOLE T.C. and Gethin, « Impact of metered ink volume on reel-to-reel flexographic printed conductive networks for enhanced thin film conductivity », *Thin Solid Films*, vol. **520** (6), pp. 2233–2237, 2012. [cité page 88]

- [306] D.-Y. SHIN, « Fabrication of an inkjet-printed seed pattern with silver nanoparticulate ink on a textured silicon solar cell wafer », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. **20** (12), 125003(10), 2010. [cité page 88]
- [307] N. POSTHUMA, J. JOHN, G. BEAUCARNE et al., « Current and future metallization challenges and solutions for crystalline cell manufacturing », *Photovoltaics International*, vol. **13**, pp. 67–72, 2011. [cité page 88]
- [308] *Optomec*. adresse : [Http%20://www.optomec.com/](http://www.optomec.com/) (visité le 12/12/2013). [cité page 88]
- [309] A. KALIO, A. RICHTER, M. HÖRTEIS et al., « Metallization of n-type silicon solar cells using fine line printing techniques », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 571–576, 2011. [cité page 88]
- [310] A. J. LENNON, R. Y. UTAMA, M. a.T. LENIO et al., « Forming openings to semiconductor layers of silicon solar cells by inkjet printing », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **92** (11), pp. 1410–1415, 2008. [cité page 90]
- [311] A. J. LENNON, A. W. HO-BAILLIE et S. R. WENHAM, « Direct patterned etching of silicon dioxide and silicon nitride dielectric layers by inkjet printing », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **93** (10), pp. 1865–1874, 2009. [cité page 90]
- [312] M. ALEMÁN, N. BAY, D. BARUCHA et al., « Front-side metallization of silicon solar cells by nickel plating and light induced silver plating », *Galvanotechnik*, vol. **2**, pp. 412–417, 2009. [cité page 90]
- [313] N. BAY, V. RADTKE, M. ALEMÁN et al., « Electrolytic nickel deposition for the front side metallization of silicon solar cells », *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1434–1436, 2009. [cité pages 90, 91]
- [314] H. DONG, R. BARR et P. HINKLEY, « Inkjet plating resist for improved cell efficiency », *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 002 142–002 146, 2010. [cité page 90]
- [315] M. BAHR, S. KIM, S. SRIDHARAN et al., « A new approach for the front side metallization of industrial type silicon solar cells using a structurization by etching », *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1015–1019, 2007. [cité page 90]
- [316] C. E. DUBE et R. C. GONSIORAWSKI, « Improved contact metallization for high efficiency EFG polycrystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 624–628, 1990. [cité page 90]
- [317] F. COLVILLE, « Laser-assisted selective emitters and the role of laser doping », *Photovoltaics International*, vol. **5** (6), pp. 1–7, 2010. [cité page 90]
- [318] A. KNORZ, M. ALEMAN, A. GROHE et al., « Laser ablation of antireflection coatings for plated contacts yielding solar cell efficiencies above 20% », *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1002–1005, 2009. [cité page 90]
- [319] J. BARTSCH, A. MONDON, B.-J. GODEJOHANN et al., « Advanced front side metallization for crystalline silicon solar cells based on a fully plated contact », *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1978–1983, 2010. [cité page 90]
- [320] J. DAS, L. TOUS, J. HERNÁNDEZ et al., « Laser ablation : towards advanced industrial solar cell metallization processes », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1691–1693, 2011. [cité page 90]
- [321] L. TOUS, R. RUSSELL, J. DAS et al., « Large area copper plated silicon solar cell exceeding 19.5% efficiency », *Energy Procedia*, vol. **21**, pp. 58–65, 2012. [cité page 90]
- [322] D. KRAY, A. FELL, S. HOPMAN et al., « Laser Chemical Processing (LCP)-A versatile tool for microstructuring applications », *Applied Physics A*, vol. **93** (1), pp. 99–103, 2008. [cité page 90]
- [323] D. KRAY, N. BAY, G. CIMIOTTI et al., « Industrial lcp selective emitter solar cells with plated contacts », *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000 667–000 671, 2010. [cité page 90]
- [324] T. RÖDER, E. HOFFMANN, B. KONRAD et al., « Low temperature laser metallization for silicon solar cells », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 552–557, 2011. [cité page 90]
- [325] E. HOFFMANN, T. C. RÖDER, B. CONRAD et al., « Two step process for optimized laser transferred contacts », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1640–1643, 2011. [cité page 90]
- [326] M. ALEMAN, N. BAY, D. BARUCHA et al., « Advances in electroless nickel plating for the metallization of silicon solar cells using different structuring techniques for the arc », *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1414–1418, 2009. [cité page 90]
- [327] T. ELLMETH, S. MACK, J. BARTSCH et al., « 20.1% Efficient silicon solar cell with aluminum back surface field », *IEEE Electron Device Letters*, vol. **32** (8), pp. 1101–1103, 2011. [cité page 90]
- [328] C. BOULORD, A. KAMINSKI, B. CANUT et al., « Electrical and structural characterization of electroless nickel-phosphorus contacts for silicon solar cell metallization », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **157** (7), H742–H745, 2010. [cité page 91]
- [329] J.-D. LEE, H.-Y. KWON, M.-J. KIM et al., « The investigation of one step annealing for plated Ni/Cu contact solar cells », *Renewable Energy*, vol. **42**, pp. 1–3, 2012. [cité page 91]
- [330] A. MONDON, J. BARTSCH, B.-J. GODEJOHANN et al., « Advanced front side metallization for crystalline silicon solar cells based on a nickel-silicon contact », *Proceedings of the 2nd Workshop on Metallization of Crystalline Silicon Solar Cells.*, 2010. [cité page 91]

- [331] B. HALLAM, S. WENHAM, C. CHONG et al., « Record large area p-type CZ production cell efficiency of 19.3% based on LDSE technology », *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. **1** (1), pp. 43–48, 2011. [cité page 91]
- [332] A. LETIZE et D. P. CULLEN, « A risk assessment of wet chemical metallization process candidates for production implementation », *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1707–1710, 2011. [cité pages 91, 92]
- [333] G. SCHUBERT, G. BEAUCARNE et J. HOORNSTRA, « The future of metallization-results from questionnaires of the four workshops from 2008 to 2013 », *Energy Procedia*, vol. **43**, pp. 12–17, 2013. [cité page 93]
- [334] P. COUSSOT, *Rheometry of Pastes, Suspensions, and Granular Materials*, JOHN WILEY & SONS, éd. 2005, 291 pages. [cité pages 97, 126–129, 131]
- [335] P. C. F. MOLLER, J. MEWIS et D. BONN, « Yield stress and thixotropy : on the difficulty of measuring yield stresses in practice », *Soft Matter*, vol. **2** (4), pp. 274–283, 2006. [cité pages 97, 127]
- [336] P. COUSSOT, « Rheophysics of pastes : a review of microscopic modelling approaches », *Soft Matter*, vol. **3** (5), pp. 528–540, 2007. [cité pages 97, 126–129, 131]
- [337] D. BONN et M. M. DENN, « Yield stress fluids slowly yield to analysis. », *Science*, vol. **324** (5933), pp. 1401–1402, 2009. [cité pages 97, 127, 131]
- [338] S. TUTASHKONKO, A. KAMINSKI-CACHOPO, C. BOULORD et al., « Light induced silver and copper plating on silver screen-printed contacts of silicon solar cells », *Opto-Electronics Review*, vol. **19** (3), pp. 301–306, 2011. [cité pages 103, 104]
- [339] H. H. BERGER, « Contact resistance and contact resistivity », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **119** (4), pp. 507–514, 1972. [cité page 106]
- [340] H. H. BERGER, « Models for contacts to planar devices », *Solid-State Electronics*, vol. **15** (2), pp. 145–158, 1972. [cité page 106]
- [341] L. SHI, « Contact resistance study on polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass », thèse de doct., University of New South Wales, 2008. [cité page 106]
- [342] R. SABRE, « Plans d'expériences-Méthode de Taguchi », *Techniques de l'ingénieur*, vol. **f1006**, pp. 1–10, 2012. [cité pages 107, 169]
- [343] J. GOUPY, « Modélisation par les plans d'expériences », *Techniques de l'ingénieur*, vol. **r275**, pp. 1–23, 2012. [cité page 107]
- [344] J. GOUPY, « Plans d'expériences », *Techniques de l'ingénieur*, vol. **p230**, pp. 1–25, [cité page 107]
- [345] M. CHAABOUNI, F. AYEDI et A. KAMOUN, « Plans d'expériences et traitements de surface - Étude quantitative des effets et interactions », *Techniques de l'ingénieur*, vol. **m1428**, pp. 1–20, [cité page 107]
- [346] J. POIRIER, « Analyse de la variance et de la régression. Plans d'expérience », *Techniques de l'ingénieur*, vol. **R260**, pp. 1–21, [cité page 111]
- [347] J. GREULICH, T. FELLMETH, M. GLATTHAAR et al., « Comparison of analytical and numerical models for the optimization of c-Si solar cells' front metallization », *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. **2** (4), pp. 588–591, 2012. [cité pages 112, 156]
- [348] A. R. BURGERS, « New metallisation patterns and analysis of light trapping for silicon solar cells », thèse de doct., Energieonderzoek Centrum Nederland, 2005. [cité pages 112, 116]
- [349] A. CUEVAS et D. RUSSELL, « Co-optimisation of the emitter region and the metal grid of silicon solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **8** (6), pp. 603–616, 2000. [cité pages 116–121]
- [350] A. BURGERS et J. EIKELBOOM, « Optimizing metalization patterns for yearly yield », *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 219–222, 1997. [cité page 116]
- [351] E. DEMESMAEKER, M. GHANNAM, E. MORENO et al., « Optimization of silicon solar cell emitters for maximum cell efficiency », *Proceedings of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 415–418, 1991. [cité pages 117, 118]
- [352] N. STEM et M. CID, « Studies of phosphorus Gaussian profile emitter silicon solar cells », *Materials Research*, vol. **4** (2), pp. 143–148, 2001. [cité pages 117, 118]
- [353] N. STEM et M. CID, « Physical limitations for homogeneous and highly doped n-type emitter monocrystalline silicon solar cells », *Solid-State Electronics*, vol. **48** (2), pp. 197–205, 2004. [cité pages 117, 118]
- [354] M. SÁNCHEZ et N. STEM, « Phosphorus emitter and metal-grid optimization for homogeneous (n+ p) and double-diffused (n++ n+ p) emitter silicon solar cells », *Materials Research*, vol. **12** (1), pp. 57–62, 2009. [cité pages 117, 118]
- [355] Z. WEN, C. ZHOU et W. WANG, « Co-optimization of emitter profile and metal grid of selective emitter silicon solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. **20** (4), pp. 477–485, 2012. [cité pages 117–119, 122]
- [356] D. CLUGSTON et P. BASORE, « PC1D version 5 : 32-bit solar cell modelling on personal computers », *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 207–210, 1997. [cité page 118]
- [357] A. RISTOW, M. HILALI, A. EBONG et al., « Screen-printed back surface reflector for light trapping in crystalline silicon solar cells », *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1335–1338, 2001. [cité page 118]
- [358] S. GATZ, K. BOTHE, J. MÜLLER et al., « Analysis of local Al-doped back surface fields for high efficiency screen-printed solar cells », *Energy Procedia*, vol. **8**, pp. 318–323, 2011. [cité page 118]

- [359] F. KOW, H. HAUG et S. E. FOSS, « Surface recombination velocity measurements of metallized surfaces by photoluminescence imaging », *Energy Procedia*, vol. **43**, pp. 18–26, 2013. [cité page 118]
- [360] K. CABANAS-HOLMEN et P. A. BASORE, « Comparison of 1D and 2D model results for selective emitter and interdigitated back contact cells », *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, pp. 1462–1464, 2012. [cité page 119]
- [361] K. CABANAS-HOLMEN et P. A. BASORE, « PC2D : Applied to a Selective Emitter Cell », *Proceedings of the SiliconPV2012 conference*, 2012. [cité page 119]
- [362] A. CUEVAS, M. KERR et J. SCHMIDT, « Passivation of crystalline silicon using silicon nitride », *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pp. 913–917, 2003. [cité page 119]
- [363] P. COUSSOT, Q. D. NGUYEN, H. T. HUYNH et al., « Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids », *Journal of Rheology*, vol. **46** (3), p. 573, 2002. [cité page 127]
- [364] P. COUSSOT, J. RAYNAUD, F. BERTRAND et al., « Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials », *Physical Review Letters*, vol. **88** (21), 218301(4), 2002. [cité pages 127, 131]
- [365] P. COUSSOT, Q. NGUYEN, H. HUYNH et al., « Avalanche behavior in yield stress fluids », *Physical Review Letters*, vol. **88** (17), 175501(4), 2002. [cité page 127]
- [366] N. HUANG, G. OVARLEZ, F. BERTRAND et al., « Flow of wet granular materials », *Physical Review Letters*, vol. **94** (2), 028301(4), 2005. [cité page 127]
- [367] P. COUSSOT, H. TABUTEAU, X. CHATEAU et al., « Aging and solid or liquid behavior in pastes », *Journal of Rheology*, vol. **50** (6), pp. 975–994, 2006. [cité pages 127, 128]
- [368] N. HUANG, « Rhéologie des pâtes granulaires », thèse de doct., Université Paris 6, 2006. [cité page 127]
- [369] P. MOLLER, A. FALL, V. CHIKKADI et al., « An attempt to categorize yield stress fluid behaviour. », *Philosophical transactions of the royal society*, vol. **367**, pp. 5139–55, 2009. [cité pages 127, 131]
- [370] J. BAUDEZ et P. COUSSOT, « Abrupt transition from viscoelastic solidlike to liquidlike behavior in jammed materials », *Physical Review Letters*, vol. **93** (12), 128302(4), 2004. [cité page 131]
- [371] D. C. H. CHENG, « Yield stress : a time-dependent property and how to measure it », *Rheologica Acta*, vol. **25** (5), pp. 542–554, 1986. [cité page 131]
- [372] J. BOUJEL et P. COUSSOT, « Measuring the surface tension of yield stress fluids », *Soft Matter*, vol. **9** (25), pp. 5898–5908, 2013. [cité page 138]
- [373] A. ROHATGI, S. NARASIMHA et D. RUBY, « Effective passivation of the low resistivity silicon surface by a rapid thermal oxide/PECVD silicon nitride stack and its application to passivated rear and bifacial Si solar », *Proceedings of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, pp. 1566–1569, 1998. [cité pages 146, 182]
- [374] S. GATZ, T. DULLWEBER et R. BRENDEL, « Evaluation of series resistance losses in screen-printed solar cells with local rear contacts », *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. **1** (1), pp. 37–42, 2011. [cité pages 146, 182]
- [375] D. BOULD, T. CLAYPOLE, M. BOHAN et al., « Deformation of flexographic printing plates », *Proceedings of the TAGA Proceeding Notes*, pp. 146–162, 2004. [cité page 174]
- [376] D. BOULD, T. CLAYPOLE et M. BOHAN, « An experimental investigation into flexographic printing plates », *TAGA Journal of Graphical Technology*, vol. **1** (3), pp. 1–8, 2004. [cité page 174]
- [377] D. BOULD, T. CLAYPOLE et M. BOHAN, « An investigation into plate deformation in flexographic printing », *Proceedings of the the Institution of Mechanical Engineers. Part B. Journal of engineering manufacture*, vol. **218** (11), pp. 1499–1511, 2004. [cité page 174]
- [378] D. BOULD, S. HAMBLYN, D. GETHIN et al., « Effect of impression pressure and anilox specification on solid and halftone density », *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B : Journal of Engineering Manufacture*, vol. **225** (5), pp. 699–709, 2011. [cité pages 174, 175]
- [379] J. BARTSCH, M. KAMP, M. HÖRTEIS et al., « Effects of seed layer and substrate morphology on solar cell contacts deposited by light-induced plating », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **158** (6), H651–H658, 2011. [cité page 188]

Publications et communications

Publications

THIBERT S., JOURDAN J., BECHEVET B., J. FAISSAT, CHAUSSY D., REVERDY-BRUAS N., BENEVENTI D., « Influence of screen printing parameters on the front side metallization of silicon solar cell », *soumis pour publication*.

THIBERT S., JOURDAN J., BECHEVET B., MIALON S., CHAUSSY D., REVERDY-BRUAS N., BENEVENTI D., « Study of the high throughput flexographic process for silicon solar cell metallization », *soumis pour publication*.

Communications

☐ Présentations avec acte dans des conférences internationales :

Poster : THIBERT S., CHAUSSY D., BENEVENTI D., REVERDY-BRUAS N., JOURDAN J., BECHEVET B., MIALON S., « Silver ink experiment for silicon solar cell metallization by flexographic process », *Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, held in Austin, Texas, USA, pp. 002266-002270, June 3-8, 2012.

Poster : THIBERT S., JOURDAN J., BECHEVET B., CHAUSSY D., REVERDY-BRUAS N., BENEVENTI D., « Emitter requirement for nickel contacts on silicon solar cells : a simulation study », *Energy Procedia*, vol. **38**, pp. 321-328, 2013.

Poster : THIBERT S., JOURDAN J., BECHEVET B., FAISSAT J., MIALON S., CHAUSSY D., REVERDY-BRUAS N., BENEVENTI D., « Combining design of experiments and power loss computations to study the screen printing process », *Proceedings of the 39th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, held in Tampa, Florida, USA, pp. 2280 - 2283, June 16-21, 2013.

Poster : THIBERT S., JOURDAN J., BECHEVET B., CHAUSSY D., REVERDY-BRUAS N., BENEVENTI D., « Influence of the Schottky barrier height on the silicon solar cells », *Proceedings of the 39th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, held in Tampa, Florida, USA, pp. 2673 - 2676, June 16-21, 2013.

Oral : THIBERT S., JOURDAN J., BECHEVET B., CHAUSSY D., REVERDY-BRUAS N., BENEVENTI D., « Flexographic process for front side metallization of silicon solar cell », *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (PVSEC)*, held in Paris, France, pp. 1013-1016, 30 Sep-04 Oct, 2013.

☐ Présentation sans acte dans des conférences internationales :

Poster : THIBERT S., CHAUSSY D., BENEVENTI D., REVERDY-BRUAS N., JOURDAN J., BECHEVET B., MIALON S., « Characterization of silver pastes for silicon solar cells front side metallization », *Silicon PV 2nd International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics*, held in Leuven, Belgium, April 3-5th, 2012

Brevet

BECHEVET B., JOURDAN J., DE MAGNIENVILLE S., THIBERT S., REVERDY-BRUAS N., CHAUSSY D., BENEVENTI D., « Method for texturing a photovoltaic cell », Brevet US n° 8513049 B2, 2013

Résumé

À l'échelle industrielle, la métallisation de la face avant des cellules photovoltaïques est réalisée grâce au procédé de sérigraphie depuis plus de 40 ans. Une pâte à base d'argent est imprimée avant d'être recuite à haute température. La robustesse, la simplicité et la haute cadence de production de ce procédé ont largement contribué à son succès. L'étape de métallisation est critique dans la chaîne de fabrication des cellules. D'un côté, les propriétés des contacts déposés déterminent les performances finales des cellules. D'un autre côté, plus de 7 % de la consommation mondiale d'argent sont déjà destinés à l'industrie photovoltaïque. Avec les prévisions de croissance exponentielle de ce secteur, la quantité d'argent déposée lors de cette étape devient de plus en plus cruciale car elle régit le coût final des cellules. Elle dépend également de la qualité des contacts imprimés. Il est donc important d'optimiser le procédé de sérigraphie pour limiter la masse d'argent imprimée et maximiser le rendement des cellules. Les travaux présentés dans la première partie de cette thèse sont focalisés sur ces deux aspects. Dans un premier temps, le comportement rhéologique des pâtes de sérigraphie est étudié. Par la suite, une étude multifactorielle combinée à des simulations des pertes de puissance permet d'évaluer l'influence des paramètres de la sérigraphie sur le rendement des cellules et la masse d'argent déposée. Ces travaux ont conduit à la fabrication de cellules caractérisées par un rendement moyen de 19,0 % à l'échelle industrielle.

Le procédé de sérigraphie reste couteux et de nombreuses solutions alternatives sont à l'étude. En effet, la microstructure hétérogène des contacts cause des pertes électriques non négligeables en comparaison des cellules à haut rendement. Par ailleurs, la résolution limitée de ce procédé ne permet plus de réduire les dimensions des impressions, ce qui a un impact direct sur les pertes optiques et la masse d'argent déposée. Enfin, l'optimisation simultanée des propriétés électriques et géométriques des contacts complexifie son contrôle à l'échelle industrielle. Le concept double couche est une alternative innovante qui permet de s'affranchir de ces limitations. Une première couche est d'abord imprimée pour limiter la largeur initiale des contacts et améliorer l'interface avec la cellule. Une seconde couche de métal pur, déposée par voie électrolytique, vient épaissir cette dernière pour optimiser la hauteur et la conductivité de la grille de métallique. Dans le même temps, cette étape permet de contrôler précisément la masse d'argent déposée. Plusieurs solutions sont disponibles pour réaliser l'impression de la première couche. Grâce à sa flexibilité et à sa très haute cadence de production, le procédé de flexographie semble répondre au cahier des charges d'un tel dépôt dans des conditions industrielles. La seconde partie des travaux exposés dans cette thèse traite du développement de cette technique d'impression. Tout d'abord, le comportement rhéologique de plusieurs encres dérivées d'une pâte de sérigraphie classique est étudié. Dans un second temps, le procédé de flexographie est adapté au dépôt de lignes pouvant être épaissies par voie électrolytique (procédé LIP). Le potentiel de ce procédé est ensuite évalué à l'aide de modélisations du rendement et de la masse d'argent déposée. Finalement, la faisabilité du concept est démontrée grâce à la fabrication d'une cellule caractérisée par un rendement prometteur de 17,9 %.

MOTS CLÉS :

cellules photovoltaïques, électronique imprimée, métallisation, plan d'expériences, rhéologie, silicium

Abstract

At an industrial scale, the front side metallization of solar cells is performed by screen printing for 40 years. A silver-based paste is printed before a high temperature annealing. This simple and robust process enables a high throughput. However, the metallization is a critical step in production lines. On the one hand, the contact properties affect the final cell performances. On the other hand, the photovoltaic industry already accounts for 7 % of the world's silver consumption. With the expected exponential growth of this sector, the mass of silver per cell becomes crucial as it governs their final cost. Consequently, it is mandatory to optimize the screen printing process to limit the amount of deposited silver and maximize the solar cell efficiency. The first part of this study focused on these two aspects. First, the rheological behavior of screen printing pastes is investigated. Then, a multifactorial study is combined with power loss simulations to assess the effect of screen printing parameters on the cell efficiency and the deposited silver mass. Besides, these studies have led to an average cell efficiency of 19,0 % at an industrial scale.

To ensure the photovoltaic industry growth, the screen printing process should be replaced in coming years. Indeed, the heterogeneous contact microstructure causes significant electrical losses in comparison to high-efficiency cells. Moreover, the limited resolution of this process does no longer allow a contact width reduction, which has a direct impact on the optical losses and the silver mass per cell. Finally, the simultaneous optimization of the electrical and geometrical contact properties is difficult at an industrial scale. The seed and plate concept is an innovative solution that overcomes these limitations. First, a seed layer is printed to reduce the initial contact width and improve its interface with the cell. Then, a second layer is electrolytically grown to improve the conductivity and the height of the metal grid. Besides, this step enables an accurate control of the deposited silver amount. Several solutions are available to print the first layer. Because of a high throughput and flexibility, the flexographic printing process seems particularly well suited to meet the seed layer requirements at an industrial level. The second part of this study focuses on the development of this process. First, the rheological behavior of several inks is studied. Secondly, the flexographic printing process is adapted to print fine lines that can be thickened by light induced plating (LIP). The potential of this metallization scheme is then assessed using a simulation of cell performances and silver consumption. Finally, a promising 17,9 % cell efficiency demonstrates the concept feasibility.

KEY WORDS :

design of experiments, metallization, plating, printing electronic, rheology, silicon solar cells,