

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DU GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

Mémoire de Fin de Cycle en vue de L'obtention du Diplôme de MASTER

Filière : **Electronique**
Spécialité : **Microélectronique**

Thème

**Etude Des Paramètres Electriques D'un Dépôt Electrochimique
Ni/Cu Pour Contact Métallique D'une Cellule Solaire**

Présenté par
FERRAT Amayas
BEN HABOUCHE aghiles

Dirigé par
Mr.MEZIANI Samir
Mme.HATTEM Djedjiga

Devant le jury composé de :
Président : FRAOUCENE Henia
Rapporteur : NEMMAR Farida
Examineur : YADDADENE Chafia

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à nos encadrants, Monsieur MEZIANI Samir et Madame HATTEM Djedjiga, pour leur accompagnement éclairé, leurs conseils avisés et leur soutien constant. Leur rigueur académique et leur disponibilité ont été déterminantes pour la réussite de ce projet.

Nos remerciements vont également à l'ensemble de l'équipe pédagogique de l'Université Mouloud Mammeri, ainsi qu'aux intervenants professionnels qui ont contribué à notre formation tout au long de ces années.

Nous adressons aussi nos sincères remerciements au personnel du CRTSE, pour leur accueil et leur assistance technique.

Nos remerciements s'adressent par ailleurs aux membres du jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et le temps qu'ils lui ont consacré.

Un merci tout particulier à nos collègues et amis, pour leur soutien moral, leurs encouragements, ainsi que les nombreux échanges constructifs qui ont enrichi cette période de recherche.

Nous n'oublions pas nos familles, dont le soutien indéfectible a été essentiel. Leur amour, leur patience et leur confiance nous ont constamment portés et motivés.

Enfin, merci à chacun d'avoir contribué à faire de cette aventure une expérience inoubliable, riche en apprentissages, en défis et en émotions.

Merci à tous

Sommaire :

INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART ET NOTION SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	3
I .1. L'énergie solaire et son potentiel :	5
I .2. Le silicium comme matériau de base des cellules solaires :.....	7
I .3. Introduction aux cellules photovoltaïques :	13
I .4. Métallisation des cellules photovoltaïques :	16
I .5. Dépôts électrochimiques pour les contacts métalliques :.....	18
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTRESIATIONS.....	25
II .1. Caractérisations électriques :.....	27
II .2. Protocoles expérimentaux :.....	40
CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	43
III.1. Etude de la résistance carrée pour dépôt électrochimique :	44
III.2. Etude de la mobilité électrique des dépôts électrochimique :.....	56
III.3. Caractérisation Morphologique des Couches Électrodéposées :.....	63
III.4. Caractérisation des interfaces par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (EIS) :.....	70
III.5. Caractérisation des contacts par Méthode de la Ligne de Transmission (TLM) :.....	83
CONCLUSION GENERALE.....	91

LISTES DES FIGURES

Figure I.1 : Différentes formes de la silice (SiO_2) utilisées comme matière première dans l'industrie photovoltaïque.

Figure I.2 : Spectres solaires (AM0) rouge et AM1.5G (noir).

Figure I.3 : Comparaison entre les cellules photovoltaïques en silicium monocristallin (Mono) et polycristallin (Poly), avec visualisation des microstructures.

Figure I.4 : Structure cristalline du silicium montrant les liaisons covalentes entre atomes et les électrons de valence.

Figure I.5 : Illustration du dopage du silicium : dopage de type n par le phosphore (gauche) et dopage de type p par le bore (droite).

Figure I.6 : Bandes d'énergie pour les deux types de dopant.

Figure I.7 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

Figure I.8 : Structure typique d'une cellule solaire au silicium cristallin (monocristallin ou multicristallin).

Figure I.9 : Schéma équivalent d'une cellule PV modèle à une diode.

Figure I.10 : Niveaux d'énergie dans un semi-conducteur et dans un électrolyte redox, et interface semi-conducteur-électrolyte.

Figure I.11 : Tendances métallisation des cellules solaires.

Figure II.1 : Disposition d'une sonde à quatre pointes sur un échantillon rectangulaire.

Figure II.2 : Appareil de mesure QUATRE POINTE (CRTSE).

Figure II.3 : Géométrie de l'effet HALL.

Figure II.4 : Appareil de mesure effet HALL (CRTSE).

Figure II.5 : Potentiostat VMP3 pour la spectroscopie d'impédance.

Figure II.6 : Schéma de la méthode TLM (Transmission Line Method) et ajustement linéaire pour l'extraction de la résistance de contact.

Figure II.7 : Appareil de caractérisation TLM.

Figure II.8 : Schéma de la méthode MEB.

Figure II.9 : Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type JSM-7610F Plus (CRTSE).

Figure II.10 : Empilement de la structure Cu/Ni/Si.

Figure III.1 : Aspect visuel des dépôts de Nickel en fonction du courant (Temps = 45s).

Figure III.2 : Graphe de R_{\square} du Nickel en fonction du courant de dépôt (temps = 45s).

Figure III.3 : Aspect visuel des dépôts de Nickel en fonction du temps du dépôt (courant = 25mA).

Figure III.4 : Graphe de R_{\square} du Nickel en fonction du temps de dépôt (courant = 25mA).

Figure III.5 : Aspect visuel des dépôts du Cuivre en fonction du courant (Temps = 120s).

Figure III.6 : Graphe de R_{\square} du Cuivre en fonction du courant de dépôt (temps = 120s).

Figure III.7 : Aspect visuel des dépôts du Cuivre en fonction du temps (courant = 20 mA).

Figure III.8: Graphe de R_{\square} du Cuivre en fonction du temps de dépôt (courant = 20mA).

Figure III.9 : Aspect visuel des bicouches Ni/Cu selon différentes séquences de recuit.

Figure III.10: Histogramme de la R_{\square} des bicouches Ni/Cu selon différentes séquences de recuit.

Figure III.11 : Graphe de mobilité électrique du Nickel en fonction du courant de dépôt (temps = 45s).

Figure III.12 : Graphe de mobilité électrique du Nickel en fonction du temps de dépôt (courant = 25mA).

Figure III.13 : Graphe de mobilité électrique du Cuivre en fonction du courant de dépôt (temps = 120s).

Figure III.14 : Graphe de mobilité électrique du Cuivre en fonction du temps de dépôt (courant = 20mA).

Figure III.15 : Histogramme comparatif de la mobilité électrique pour les échantillons Ni/Cu.

Figure III.16 : Micrographies MEB illustrant l'effet de l'intensité du courant de dépôt sur la morphologie de surface des couches de Nickel

Figure III.17: Influence du courant électrochimique sur l'épaisseur de la couche Ni

Figure III.18 : Variation de la densité de porosité de la couche Ni en fonction du courant électrochimique

Figure III.19 : Image MEB en section de la couche Ni pour une densité de courant électrochimique 25mA et un temps de dépôt 45s

Figure III.20 : Micrographies MEB illustrant l'effet de l'intensité du courant de dépôt sur la morphologie de surface des couches de Cuivre : (gauche) $I=15\text{mA}$, (droite) $I=30\text{mA}$.

Figure III.21 : Influence du courant électrochimique sur l'épaisseur de la couche Cu

Figure III.22 : Influence du courant électrochimique sur l'épaisseur de la couche Ni

Figure III.23 : Diagramme de Bode - Module de l'Impédance ($\log|Z|$ vs $\log(\text{freq})$)

Figure III.24 : Diagramme de Bode - Angle de Phase (Phase vs $\log(\text{freq})$)

Figure III.25 : Circuit équivalent de type Randles

Figure III.26 : Résistance de transfert de charge en fonction du temps avec un courant de dépôt électrochimique de 25 mA

Figure III.27 : Influence du courant électrochimique sur l'épaisseur de la couche Cu

Figure III.28 : Diagramme de Bode - Module de l'Impédance ($\log|Z|$ vs $\log(\text{freq})$)

Figure III.29 : Diagramme de Bode - Angle de Phase (Phase vs $\log(\text{freq})$)

Figure III.30 : Rct en fonction du temps avec un courant de dépôt électrochimique de 20 mA pour une couche de Cuivre

Figure III.31 : Histogramme de l'évolution des bicouche A, B et C

Figure III.32 : Diagramme de Nyquist pour les trois échantillons A, B et C

Figure III.33 : Motifs réalisés pour le LASER avec logiciel SOLIDWORKS

Figure III.34 : Photographies des échantillons de silicium après dépôt électrochimique Nickel

Figure III.35 : Photographies des échantillons de silicium après dépôt électrochimique Cuivre

Figure III.36 : Caractéristique $I(v)$ et données expérimentales associées pour un contact Nickel/Silicium avec un espacement de 0.5 mm

Figure III.37 : Caractéristique $I(v)$ et données expérimentales associées pour un contact Nickel/Silicium avec un espacement de 1 mm

Figure III.38 : Caractéristique $I(v)$ et données expérimentales associées pour un contact Nickel/Silicium avec un espacement de 1.5 mm

Figure III.39 : Représentation de la résistance de contact R_c pour une couche de Ni avec la technique TLM.

Figure III.40 : Caractéristique $I(v)$ et données expérimentales associées pour un contact Cuivre/Silicium avec un espacement de 0.5 mm

Figure III.41 : Caractéristique $I(v)$ et données expérimentales associées pour un contact Cuivre/Silicium avec un espacement de 1 mm

Figure III.42 : Caractéristique $I(v)$ et données expérimentales associées pour un contact Cuivre/Silicium avec un espacement de 1.5 mm

Figure III.43 : Représentation de la résistance de contact R_c pour une couche de Cu avec la technique TLM.

LISTES DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Synthèse des technologies émergentes de métallisation pour cellules photovoltaïques en silicium.

Tableau I.2 : Potentiels redox sélectionnés, exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (NHE), à l'électrode au calomel saturée (SCE = +0,24 V par rapport à la NHE), par rapport au niveau du vide, ainsi qu'en référence au silicium de type n (valeurs approximatives).

Tableau III.1 : Résistance carrée (R_{\square}) des couches de Nickel en fonction de l'intensité du courant de dépôt (temps = 45s).

Tableau III.2 : Résistance carrée (R_{\square}) des couches de Nickel en fonction du temps de dépôt (courant = 25mA).

Tableau III.3 : Résistance carrée (R_{\square}) des couches du Cuivre en fonction de l'intensité du courant de dépôt (temps = 120s).

Tableau III.4 : Résistance carrée (R_{\square}) des couches de Cuivre en fonction du temps de dépôt (courant = 20mA).

Tableau III.5 : Évaluation de la Résistance Carrée des bicouches Ni/Cu selon différentes stratégies de recuit.

Tableau III.6 : Mobilité électrique des couches de Nickel en fonction de l'intensité du courant de dépôt (temps = 45s).

Tableau III.7 : Mobilité électrique des couches de Nickel en fonction du temps de dépôt (courant = 25mA).

Tableau III.8 : Mobilité électrique des couches du Cuivre en fonction de l'intensité du courant de dépôt (temps = 120s).

Tableau III.9 : Mobilité électrique des couches de Cuivre en fonction du temps de dépôt (courant = 20mA).

Tableau III.10 : Évaluation de la mobilité électrique des bicouches Ni/Cu selon différentes stratégies de recuit.

Tableau III.11 : Évaluation de la R_{ct} des bicouches Ni/Cu.

LISTES DES ABREVIATIONS

- **Ni** : Nickel
- **Cu** : Cuivre
- **Si** : Silicium
- **Ag** : Argent
- **R_□** Résistance Carrée (Sheet Resistance)
- **EIS/ SIE** : Electrochemical Impedance Spectroscopy (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique)
- **TLM** : Transmission Line Method (Méthode de la Ligne de Transmission)
- **R_c** Résistance de Contact
- **ρ_c** : Résistivité Spécifique de Contact
- **L_T** : Longueur de Transfert
- **I-V** : Courant-Tension (Caractéristiques)
- **Re(Z)** : Partie Réelle de l'Impédance
- **-Im(Z)** : Partie Imaginaire Négative de l'Impédance (convention pour les diagrammes de Nyquist)
- **|Z|** : Module de l'Impédance
- **R_{ct}** : Résistance de Transfert de Charge
- **R_s** : Résistance Série (souvent résistance de solution/électrolyte ou de contact)
- **C_{dl}** : Capacité de Double Couche
- **CPE** : Constant Phase Element (Élément à Phase Constante)
- **MEB** : Microscopie Électronique à Balayage
- **EDS** : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Énergie).
- **TEM** : Transmission Electron Microscopy (Microscopie Électronique en Transmission)
- **SIMS** : Secondary Ion Mass Spectrometry (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires)
- **XPS** : X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie de Photoélectrons X)
- **AFM** : Atomic Force Microscopy (Microscopie à Force Atomique) -
- **NiSi** : Siliciure de Nickel
- **PV** : Photovoltaïque
- **GES** : Gaz à Effet de Serre
- **GIEC** : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
- **EnR** : Énergies Renouvelables
- **CVD** : Chemical Vapor Deposition (Dépôt Chimique en Phase Vapeur)
- **SoG-Si** : Solar Grade Silicon (Silicium de qualité solaire)
- **MG-Si** : Metallurgical Grade Silicon (Silicium de qualité métallurgique)

- **Cz** : Czochralski (Méthode de tirage de cristaux)
- **SCE** : Saturated Calomel Electrode (Électrode au Calomel Saturée)
- **NHE** : Normal Hydrogen Electrode (Électrode Normale à Hydrogène)
- **LFC** : Laser-Fired Contacts
- **MWT** : Metal Wrap Through
- **TOPCon** : Tunnel Oxide Passivated Contact
- **IBC** : Interdigitated Back Contact
- **PVD** : Physical Vapor Deposition (Dépôt Physique en Phase Vapeur)
- **ITRPV**: International Technology Roadmap for Photovoltaic
- **SHJ** : Silicon Heterojunction (Hétérojonction de Silicium)
- **QSSPC**: Quasi-Steady-State Photoconductance
- **IPCC**: Intergovernmental Panel on Climate Change [1]
- **IRENA** : International Renewable Energy Agency [2]
- **IEA** : International Energy Agency [3]
- **IEA PVPS**: International Energy Agency Photovoltaic Power Systems Programme [5]
- **UNSW** : University of New South Wales (Australie, souvent citée pour la recherche sur le silicium solaire) [7, 26, 27]
- **NATO**: North Atlantic Treaty Organization (pour les "NATO Advanced Science Institutes Series") [47]
- **IOSR**: International Organization of Scientific Research (pour IOSR Journal of Engineering) [45]

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Dans un contexte mondial marqué par l'urgence climatique et la nécessité impérieuse d'une transition énergétique profonde, l'exploitation des sources d'énergie renouvelables, et en particulier de l'énergie solaire, représente une voie d'avenir incontournable. L'énergie solaire, grâce à son abondance, sa disponibilité géographique étendue et son impact environnemental réduit, se positionne comme l'une des alternatives les plus prometteuses aux énergies fossiles. Au cœur de la conversion de cette énergie en électricité se trouve la cellule photovoltaïque, dont l'optimisation continue est essentielle pour en améliorer le rendement et en réduire les coûts.

Un élément important dans la fabrication et la performance des cellules solaires, notamment celles à base de silicium, est la réalisation des contacts métalliques. Ces contacts assurent la collecte et l'extraction des porteurs de charge photogénérés. Historiquement, la technique de sérigraphie utilisant des pâtes à base d'argent a dominé l'industrie photovoltaïque en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son coût initialement compétitif. Cependant, cette technologie atteint aujourd'hui ses limites : la résistivité des contacts sérigraphiés peut être relativement élevée, le coût de l'argent et matière première précieuse, est devenu un facteur limitant significatif, entravant la compétitivité économique à grande échelle des cellules solaires.

Face à cette problématique, la recherche s'oriente vers des techniques de métallisation alternatives, plus performantes et économiques. Parmi celles-ci, le dépôt électrochimique de structures bicouches Nickel/Cuivre se présente comme une solution particulièrement prometteuse. Cette approche est compatible avec les procédés industriels existants et offre plusieurs avantages : l'utilisation de matériaux à faible coût, la possibilité de réaliser des dépôts à basse température et le potentiel d'obtenir des contacts de haute conductivité avec une bonne résolution géométrique. Le nickel est envisagé comme couche d'accroche, barrière de diffusion pour le cuivre, et précurseur de siliciure pour un bon contact ohmique, tandis que le cuivre assure la conduction principale.

L'objectif principal de ce Projet de Fin Cycle est donc d'étudier et d'optimiser les propriétés électriques des contacts métalliques formés par dépôt électrochimique de Nickel puis de Cuivre sur des substrats de silicium. Ce travail explorera l'influence des paramètres de dépôt et des traitements thermiques sur les caractéristiques électriques des couches et des interfaces formées. L'étude s'appuiera sur diverses techniques de caractérisation, notamment la mesure de résistance carrée, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la méthode de la ligne de transmission (TLM), afin de corrélérer les conditions de fabrication aux performances des contacts obtenus. Enfin, cette étude vise à contribuer à l'amélioration des procédés de

INTRODUCTION GENERALE

métallisation pour les cellules solaires, en vue d'accroître leur efficacité et de réduire leurs coûts de production.

Ce mémoire s'articulera en 3 chapitres. Le premier chapitre présentera un état de l'art sur les cellules photovoltaïques et les enjeux de la métallisation. Le second décrira les matériaux et méthodes expérimentales employées. Le troisième chapitre sera consacré à la présentation, l'analyse et l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Enfin, une conclusion générale synthétisera les apports de ce travail et ouvrira sur des perspectives futures.

**CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART ET
NOTION SUR LES CELLULES
PHOTOVOLTAÏQUES**

Préambule :

Dans un contexte mondial marqué par l'urgence climatique et la nécessité d'une transition énergétique profonde, nous nous intéressons à l'exploitation des sources d'énergie renouvelables, et en particulier à l'énergie solaire. Celle-ci représente aujourd'hui l'une des alternatives les plus prometteuses aux énergies fossiles, grâce à son abondance, sa disponibilité géographique étendue et son impact environnemental réduit. À travers ce travail, nous souhaitons explorer les fondements scientifiques, technologiques et industriels de la conversion photovoltaïque, technologie au cœur de cette transition.

Dans ce premier chapitre, nous avons pour objectif de poser les bases théoriques et technologiques indispensables à la compréhension des cellules photovoltaïques à base de silicium. Pour cela, nous commencerons par examiner le potentiel de l'énergie solaire et sa place au sein des énergies renouvelables. Nous décrirons ensuite les propriétés du silicium, matériau semi-conducteur majoritairement utilisé dans l'industrie photovoltaïque, en analysant sa structure, ses caractéristiques électroniques, ainsi que les procédés de purification et de dopage nécessaires à sa mise en œuvre.

Nous aborderons par la suite le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, en insistant sur les mécanismes de génération, de séparation et de collecte des porteurs de charge. La structure typique des cellules au silicium, ainsi que les paramètres électriques influençant leur performance, seront également présentées. Enfin, nous nous intéresserons à l'étape cruciale de la métallisation, en décrivant les techniques conventionnelles comme la sérigraphie, et en mettant en lumière les technologies émergentes, notamment les dépôts électrochimiques, qui font l'objet de développements récents dans le but d'améliorer le rendement et de réduire les coûts de fabrication.

À travers ce chapitre, nous posons les fondations nécessaires à l'étude approfondie des procédés innovants de métallisation que nous développerons dans les chapitres suivants.

I.1. L'énergie solaire et son potentiel :

I.1.1. Importance des énergies renouvelables :

Le système énergétique mondial fait face à un défi sans précédent : répondre à une demande énergétique croissante tout en réduisant de manière drastique les émissions de gaz à effet de serre (GES) pour contrer les effets dévastateurs du changement climatique, tel que le souligne de manière répétée le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) [1]. La dépendance historique aux combustibles fossiles est identifiée comme la cause principale des émissions anthropiques de CO₂ et des problèmes de pollution atmosphérique associés. Face à cette réalité, la transition vers un système énergétique durable, s'appuyant massivement sur les sources d'énergie renouvelables (EnR), est désormais reconnue comme une nécessité stratégique mondiale [2].

Les énergies renouvelables – principalement le solaire, l'éolien, l'hydroélectricité, la géothermie et la biomasse durable – constituent le pilier de cette transition énergétique. Leur importance capitale repose sur plusieurs avantages fondamentaux et complémentaires. D'abord, leur faible ou nulle émission directe de GES lors de la phase d'exploitation est essentielle pour atteindre les objectifs de décarbonation. Ensuite, elles exploitent des ressources naturelles considérées comme inépuisables à l'échelle humaine, garantissant ainsi une durabilité à long terme. De plus, le développement des ressources renouvelables locales contribue significativement à la sécurité et à l'indépendance énergétique des pays. Enfin, le secteur des EnR est un vecteur important de développement économique et d'innovation, stimulé par une baisse continue et remarquable des coûts, notamment pour le solaire photovoltaïque et l'éolien [2, 3].

Si le potentiel des EnR est immense, leur intégration efficace et à grande échelle dans les réseaux existants soulève des défis techniques importants, notamment liés à la gestion de leur intermittence et à la nécessité de moderniser les infrastructures, de développer le stockage d'énergie et des réseaux intelligents [2]. Relever ces défis technologiques est important pour libérer pleinement le potentiel des énergies renouvelables et réussir la transition énergétique globale.

1.1.2. L'énergie solaire comme ressource abondante et inépuisable :

Parmi les différentes sources d'énergie renouvelables, l'énergie solaire occupe une place prépondérante en raison de ses caractéristiques intrinsèques exceptionnelles : son abondance et sa nature virtuellement inépuisable à l'échelle des temps humains. La source primaire de cette énergie est le Soleil, une étoile au cœur de laquelle des réactions de fusion thermonucléaire libèrent une quantité phénoménale d'énergie, rayonnée ensuite dans l'espace sous forme électromagnétique [4].

La quantité d'énergie solaire qui atteint la surface terrestre est colossale. On estime que l'énergie solaire interceptée par la Terre en une seule heure dépasse la consommation énergétique mondiale annuelle totale [3, 5]. Cette comparaison saisissante illustre l'immense potentiel brut de cette ressource. Contrairement aux combustibles fossiles, dont les réserves sont limitées et s'épuisent à un rythme préoccupant, l'énergie solaire est, pour toutes fins pratiques humaines, inépuisable. Le Soleil devrait en effet continuer à rayonner pendant encore plusieurs milliards d'années, assurant une source d'énergie constante et fiable pour un avenir lointain [4].

De plus, bien que son intensité varie en fonction de facteurs géographiques (latitude, couverture nuageuse) et temporels (cycle jour/nuit, saisons), l'énergie solaire est une ressource remarquablement bien distribuée sur l'ensemble du globe. Contrairement aux gisements de combustibles fossiles concentrés dans des régions spécifiques, le rayonnement solaire est accessible sur la quasi-totalité de la planète, offrant des opportunités de production d'énergie décentralisée et réduisant les dépendances géopolitiques [2].

Cette abondance massive, cette pérennité et cette large disponibilité géographique font de l'énergie solaire une composante fondamentale et incontournable des stratégies de transition énergétique durable à travers le monde.

1.1.3. Croissance du marché photovoltaïque et défis actuels :

Le marché mondial de l'énergie solaire photovoltaïque (PV) a connu une croissance sans précédent en 2023, avec une capacité annuelle installée estimée à 456 GW, soit près du double du volume de 2022 [3]. Cette dynamique exceptionnelle a été portée par une chute spectaculaire des coûts des modules PV. En 2024, les modules standards se situaient autour de 0,11 €/Wc, tandis que les modules à faible coût atteignaient environ 0,065 €/Wc [3], illustrant une tendance marquée à la baisse.

Cette évolution s'explique par une surcapacité manufacturière, en particulier en Chine, qui a concentré plus de 60 % des installations mondiales. Si cette hyper-compétitivité favorise un déploiement rapide, elle exerce une pression croissante sur les marges, menaçant la viabilité économique de l'industrie PV hors de Chine. En parallèle, l'intégration de ces volumes croissants d'énergie solaire, intrinsèquement intermittente, constitue un défi majeur pour les réseaux électriques. Cela exige des investissements soutenus dans les infrastructures, le stockage et des solutions de flexibilité pour garantir la stabilité du système.

I.2. Le silicium comme matériau de base des cellules solaires :

L'industrie photovoltaïque (PV) actuelle repose de manière écrasante sur le silicium (Si) comme matériau semi-conducteur principal. Plus de 95 % du marché mondial des cellules solaires utilise des plaquettes (wafers) de silicium cristallin [3]. Cette position dominante s'explique par une conjonction particulièrement favorable de disponibilité abondante de la matière première, de propriétés électroniques intrinsèques bien adaptées à la conversion de la lumière solaire, et d'une maturité technologique inégalée issue de plusieurs décennies de développement de l'industrie microélectronique. Bien que d'autres matériaux et technologies existent, le silicium cristallin constitue la référence industrielle et technologique sur laquelle se mesure l'essentiel des avancées du domaine photovoltaïque [5].

I.2.1. Abondance et propriétés électroniques du silicium :

L'atout premier du silicium est son extraordinaire abondance géologique. C'est le deuxième élément le plus présent dans la croûte terrestre (environ 28 % en masse) après l'oxygène, principalement sous forme de silice (SiO_2) contenue dans le quartz et le sable [6]. Cette disponibilité massive garantit une ressource brute quasi illimitée et largement répartie géographiquement, un avantage stratégique essentiel pour une technologie énergétique à déploiement planétaire. Il convient toutefois de noter que la transformation de cette silice brute en silicium de haute pureté utilisable pour les applications PV est un processus complexe et énergivore (section I.2.2).



Figure I.1 : Différentes formes de la silice (SiO_2) utilisées comme matière première dans l'industrie photovoltaïque (De gauche à droite : sable siliceux, quartz fumé, quartz cristallin, silice amorphe en poudre).

Sur le plan électronique, le silicium est un semi-conducteur dont la largeur de bande interdite (band gap), $E_g \approx 1,12 \text{ eV}$ à 300 K, est remarquablement bien adaptée au spectre solaire reçu à la surface de la Terre. Cette valeur permet une absorption efficace d'une large fraction du spectre visible et proche infrarouge, tout en représentant un bon compromis pour limiter les pertes fondamentales liées à l'énergie des photons. Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect, ce qui implique un coefficient d'absorption optique plus faible que les matériaux à gap direct, nécessitant des épaisseurs de matériau plus importantes pour une absorption complète. Cependant, cette caractéristique est aussi corrélée à des durées de vie des porteurs minoritaires intrinsèquement plus longues, ce qui est crucial pour l'efficacité de collecte des charges photogénérées par la jonction p-n. Enfin, la technologie de dopage du silicium, héritée de l'industrie microélectronique, permet un contrôle précis des propriétés électriques pour former les jonctions nécessaires [7].

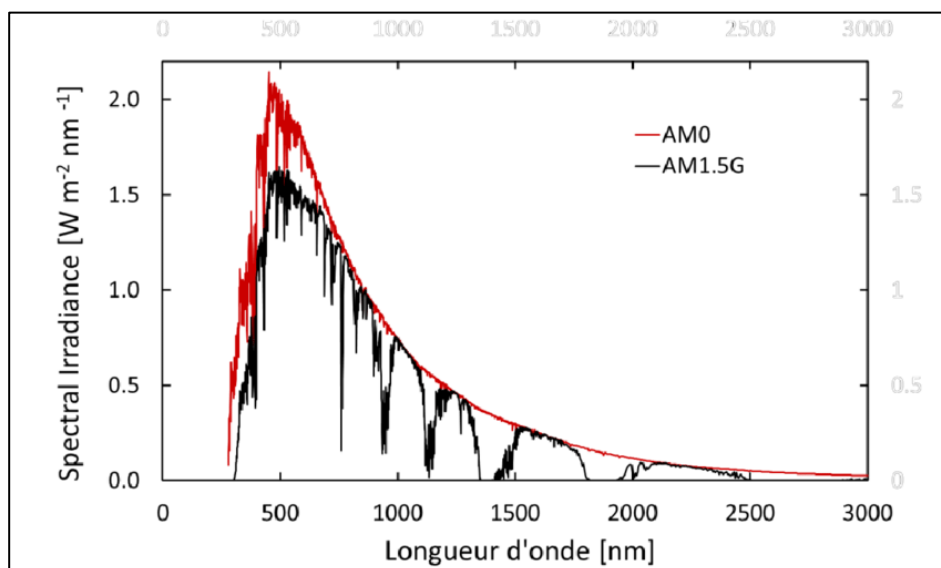


Figure I.2 : Spectres solaires (AM0) rouge et AM1.5G (noir).

I.2.2. Fabrication et purification du silicium :

La production du silicium de haute pureté commence par l'extraction de quartz (SiO_2) de grande pureté (>98 %). Ce matériau est ensuite réduit dans des fours à arc électrique par réduction carbothermique pour obtenir du silicium de grade métallurgique (MG-Si), d'une pureté typique de 98-99 %. Pour les applications photovoltaïques, une pureté bien plus élevée est requise (grade solaire, SoG-Si, >99,9999 %), nécessitant une étape de purification chimique. Le procédé Siemens est la méthode industrielle dominante : le MG-Si est converti en trichlorosilane (SiHCl_3) gazeux, purifié par distillation, puis décomposé thermiquement (CVD) sur des filaments de silicium chauffés pour déposer du polysilicium ultra-pur. Ce processus est très énergivore. Le polysilicium est ensuite généralement refondu et solidifié pour la croissance des cristaux [6].

I.2.3. Croissance des cristaux : silicium monocristallin et polycristallin :

Le polysilicium purifié sert de matière première pour former les lingots de silicium cristallin. Deux principales formes coexistent :

- **Silicium monocristallin (mono-Si)** : Obtenu principalement par tirage Czochralski (Cz), ce procédé permet de solidifier le silicium fondu en un unique cristal massif, généralement cylindrique, offrant les meilleures propriétés électroniques en raison de l'absence de joints de grains [7].
- **Silicium polycristallin (poly-Si ou multicristallin, mc-Si)** : Produit par solidification directionnelle ou coulée en moule, le lingot résultant est constitué de multiples cristaux (grains) d'orientations variées, séparés par des joints de grains. Ces joints de grains sont des défauts structuraux qui dégradent les propriétés électroniques par rapport au mono-Si, mais le procédé de fabrication est moins coûteux [8].

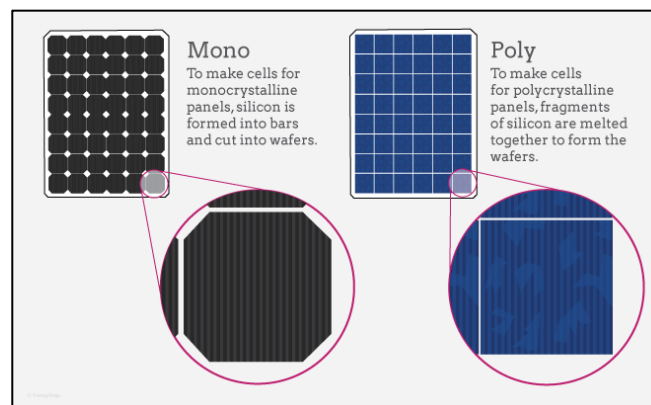


Figure I.3: Comparaison entre les cellules photovoltaïques en silicium monocristallin (Mono) et polycristallin (Poly), avec visualisation des microstructures.

Historiquement, le poly-Si dominait le marché PV grâce à son coût plus faible, mais les améliorations de rendement et la baisse des coûts du procédé Cz ont conduit à une prédominance actuelle du silicium monocristallin sur le marché [5]. Les lingots, qu'ils soient monos ou polycristallins, sont ensuite découpés en fines plaquettes (wafers) par sciage à fil, étape qui engendre des pertes de matière significatives (kerf loss) [7]. Ces wafers constituent la base pour la fabrication ultérieure des cellules solaires.

I.2.4. Structure électronique et conduction dans le silicium :

Le silicium cristallin possède une structure électronique qui joue un rôle fondamental dans son comportement en tant que matériau semi-conducteur. À l'état pur, chaque atome de silicium est lié à quatre voisins par des liaisons covalentes (Figure I.4), formant une structure cristalline de type diamant. Ce réseau périodique donne lieu à la formation de bandes d'énergie bien définies : la bande de valence, occupée par les électrons liés, et la bande de conduction, où les électrons sont libres de se déplacer.

Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (band gap) d'environ 1,12 eV à température ambiante [9].

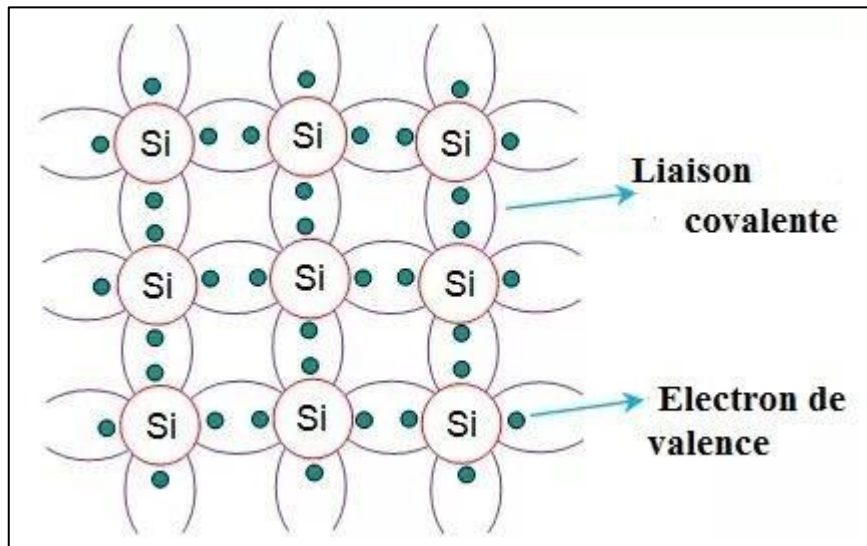


Figure I.4: Structure cristalline du silicium montrant les liaisons covalentes entre atomes et les électrons de valence.

Contrairement aux matériaux conducteurs, où les électrons circulent librement, le silicium nécessite un apport d'énergie externe (typiquement sous forme de lumière ou de chaleur) pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Lorsqu'un photon d'énergie suffisante est absorbé, un

électron est promu dans la bande de conduction, laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ce couple électron-trou constitue une paire de porteurs de charge mobile pouvant participer au courant électrique si un champ électrique est présent, comme c'est le cas dans une jonction p-n [9].

Le silicium est un semi-conducteur à bande interdite indirecte, ce qui signifie que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence n'ont pas le même vecteur d'impulsion (k). Cette caractéristique rend l'absorption de lumière moins efficace par rapport aux semi-conducteurs à bande directe (comme le GaAs), car elle nécessite un phonon pour satisfaire la conservation de la quantité de mouvement. En conséquence, une épaisseur plus importante de matériau est généralement nécessaire pour absorber efficacement la lumière incidente [9].

Cependant, cette même propriété contribue à une durée de vie plus longue des porteurs minoritaires, ce qui est bénéfique pour la collecte des charges photogénérées. Une durée de vie plus longue signifie que les porteurs ont plus de chances d'atteindre la jonction avant de se recombiner, ce qui augmente l'efficacité globale de la cellule solaire. Enfin, les techniques de passivation de surface et de réduction des recombinaisons sont souvent utilisées pour exploiter au mieux les propriétés électroniques du silicium cristallin [9].

Pour aller plus loin dans l'optimisation des propriétés de conduction, il est essentiel d'agir sur la concentration des porteurs de charge par un procédé appelé dopage, qui fera l'objet de la prochaine section.

I.2.5. Dopage du silicium et impact sur la conductivité :

Le dopage consiste à introduire de faibles concentrations d'impuretés atomiques spécifiques dans le réseau cristallin du silicium pur afin d'augmenter de manière contrôlée la concentration de porteurs de charge libres. Deux types de dopants sont principalement utilisés : les dopants de type n, comme le phosphore (P), qui possèdent un électron supplémentaire par rapport au silicium, et les dopants de type p, comme le bore (B), qui en possèdent un de moins [9], voir Figure I.5.

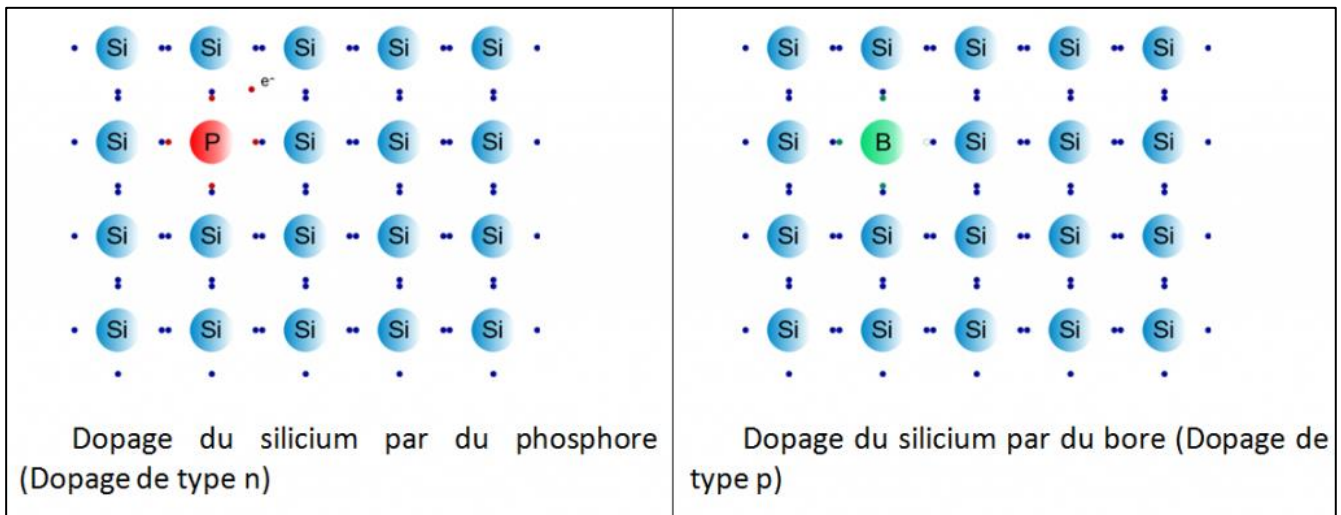


Figure I.5: Illustration du dopage du silicium : dopage de type n par le phosphore (gauche) et dopage de type p par le bore (droite).

L'introduction de dopants de type n crée des électrons libres dans la bande de conduction, tandis que les dopants de type p créent des trous (lacunes d'électrons) dans la bande de valence. Cela modifie la position du niveau de Fermi du matériau, le rapprochant respectivement de la bande de conduction ou de la bande de valence selon le type de dopage, et définit ainsi les propriétés conductrices du matériau dopé [9].

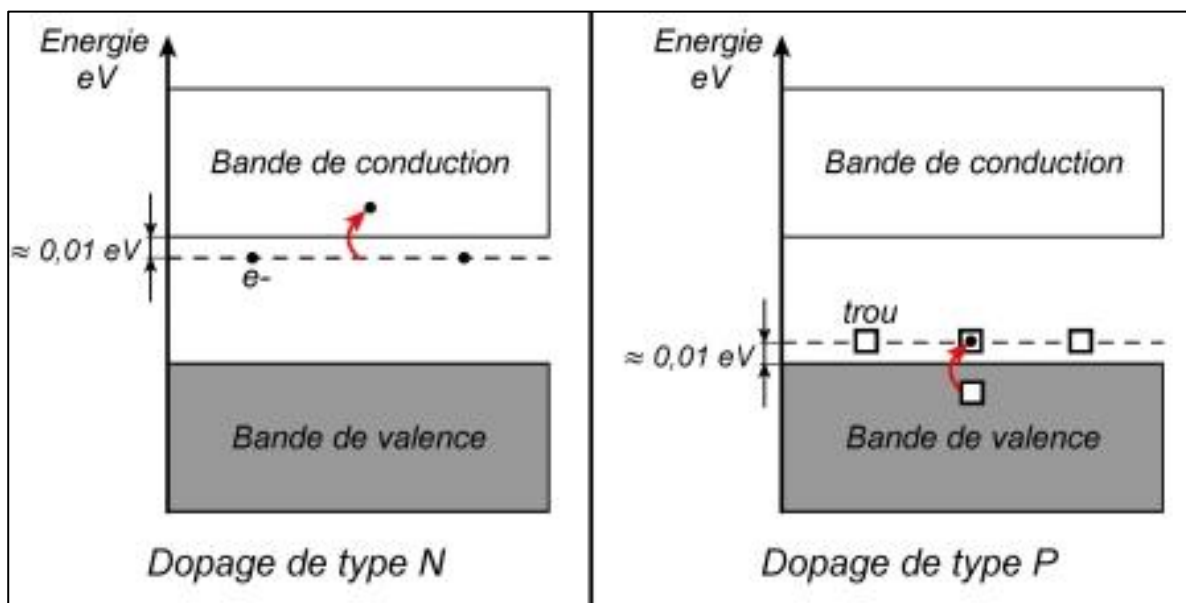


Figure I.6: Bandes d'énergie pour les deux types de dopant.

La création d'une jonction p-n, cœur du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, repose sur le contact entre deux zones de silicium dopées respectivement de type p et de type n. À l'interface, un champ électrique interne se forme naturellement en raison de la diffusion des porteurs de charge, empêchant leur recombinaison directe. Ce champ est crucial pour la séparation et la collecte des charges photogénérées, ce qui conditionne l'efficacité de la conversion photovoltaïque [9].

Un autre impact important du dopage est qu'il influence fortement la conductivité électrique du silicium. La conductivité σ est proportionnelle à la concentration de porteurs de charge et à leur mobilité, selon la relation $\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p)$, où q est la charge élémentaire, n et p les concentrations d'électrons et de trous, et μ_n , μ_p leurs mobilités respectives. Ainsi, une concentration de dopants plus élevée accroît la conductivité, mais peut aussi réduire la durée de vie des porteurs minoritaires par augmentation des recombinaisons, ce qui nécessite un compromis selon les applications [9].

Enfin, des techniques avancées telles que le dopage par diffusion thermique, l'implantation ionique ou encore le dopage assisté par laser permettent un contrôle très précis des profils de dopage dans les cellules solaires modernes. Ce contrôle est essentiel pour optimiser à la fois les performances électriques et la stabilité à long terme des dispositifs photovoltaïques [9].

I.3. Introduction aux cellules photovoltaïques :

I.3.1. Principes de la conversion photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque est à la base du fonctionnement des cellules solaires. Il s'agit d'un phénomène physique par lequel un matériau semi-conducteur, comme le silicium, convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette conversion repose sur l'absorption des photons, la génération de porteurs de charge (électrons et trous), leur séparation au sein d'un champ électrique interne, puis leur collecte aux bornes du dispositif [9].

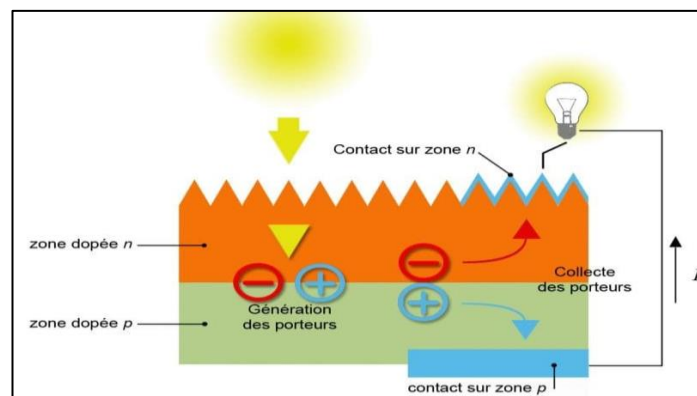


Figure I.7: Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

Le spectre solaire incident (AM1.5G) contient des photons d'énergies variées. Seuls ceux dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du silicium (1.12 eV) peuvent être absorbés pour générer des paires électron-trou [9]. L'intensité de la lumière absorbée dans le silicium décroît exponentiellement avec la profondeur z , selon la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 * \exp(-\alpha z)$$

Lorsque les porteurs générés sont séparés par la jonction **p-n** interne, ils peuvent être collectés et produire un courant électrique. Le comportement électrique d'une cellule est modélisé par l'équation suivante :

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkt}\right) - 1 \right]$$

Où I est le courant total, I_L le courant généré par la lumière, I_0 le courant de saturation inverse, q la charge élémentaire, V la tension, n le facteur d'idéalité, k la constante de Boltzmann et T la température [1].

I.3.2. Structure et caractéristiques des cellules solaires au silicium :

Les cellules solaires sont généralement fabriquées à partir de plaquettes de silicium monocristallin ou multicristallin. La structure classique repose sur un substrat dopé p sur lequel une couche mince dopée n⁺ (émetteur) est formée. Une couche antireflet en nitrure de silicium (SiNx) est déposée à l'avant pour réduire les pertes optiques, et des contacts métalliques en argent (avant) et en aluminium (arrière) assurent la collecte des charges [10].

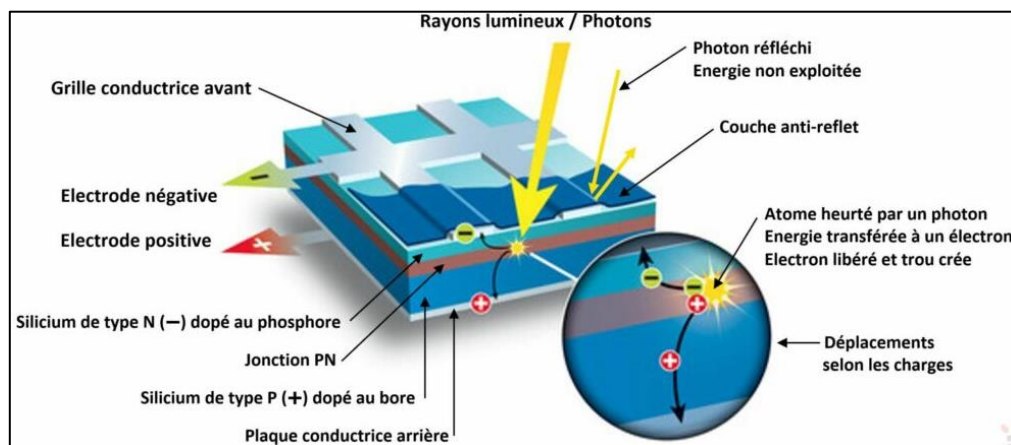


Figure I.8: Structure typique d'une cellule solaire au silicium cristallin (monocristallin ou multicristallin).

I.3.3. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire :

Les performances d'une cellule solaire sont principalement déterminées par quatre grandeurs électriques mesurées sous éclairement standard (AM1.5G, 1000 W/m², 25 °C) [9] :

- **Tension de circuit ouvert (V_{oc})** : tension maximale sans courant.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right)$$

- **Courant de court-circuit (J_{cc})** : courant maximal à tension nulle, lié à la génération de porteurs. A un niveau d'éclairement standard (égale à 1 kW/m²), l'effet de la résistance série est négligeable. Dans ce cas, le courant de court-circuit peut être considéré comme étant équivalent au photo -courant I_{ph}, c'est-à-dire proportionnel à l'éclairement Φ

$$J_{cc} = I_{ph} = c \Phi$$

Où : C : constante.

Φ : Flux solaire

- **Facteur de forme (FF)** : rapport entre la puissance maximale extraite et le produit

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}$$

- **Rendement (η)** : fraction de la puissance lumineuse convertie en puissance électrique.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}}$$

Pour une cellule au silicium monocristallin performante, on atteint typiquement :

$$V_{oc} \approx 0.6V, J_{sc} \approx 38mA/cm^2, FF \approx 0.8, \text{ et } \eta \text{ entre } 22\% \text{ et } 26\%$$

I.3.4. Facteurs influençant le rendement des cellules :

Le rendement d'une cellule photovoltaïque dépend de plusieurs mécanismes de perte :

- **Pertes optiques** : dues à la réflexion de la lumière en surface. Elles sont réduites par texturation et couches antireflet.
- **Pertes électriques** : associées aux résistances série (R_s) et parallèle (R_p), qui affectent la forme de la courbe I-V et le facteur de forme (FF) [9].
- **Recombinaisons** : les impuretés métalliques (fer, chrome) forment des niveaux pièges favorisant la recombinaison non radiative, surtout dans le silicium p-type. Le type n est plus résistant à ces défauts [10].
- **Dégradation sous lumière (LID)** : dans le silicium de type p, les complexes bore-oxygène activés par l'illumination entraînent une perte de rendement. Le type n est largement épargné par ce phénomène, ce qui améliore sa stabilité à long terme [10].

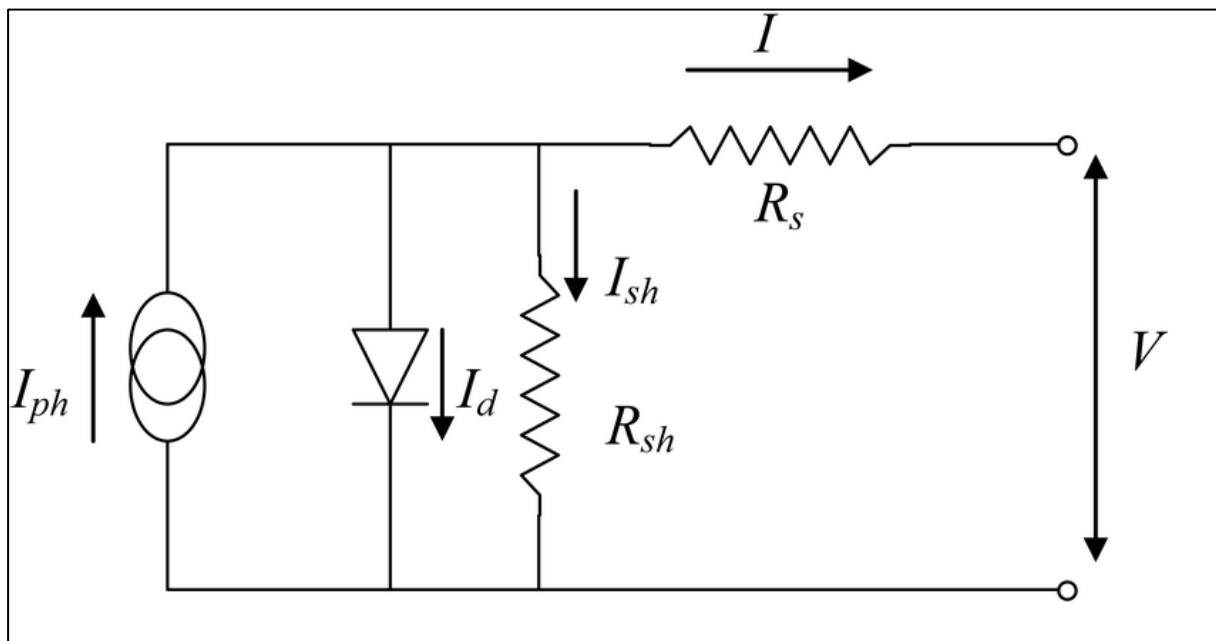


Figure I.9: Schéma équivalent d'une cellule PV modèle à une diode.

I.4. Métallisation des cellules photovoltaïques :

La métallisation constitue une étape clé dans la fabrication des cellules photovoltaïques. Elle permet d'assurer la collecte et l'extraction du courant généré par la cellule en reliant les porteurs de charge aux contacts externes. Cette opération, qui consiste à déposer des lignes métalliques à la surface de la cellule, impacte directement l'efficacité, le coût de fabrication et la fiabilité du dispositif final [11].

I.4.1. Rôle et exigences des contacts métalliques :

Les contacts métalliques ont une double fonction essentielle [11] :

- Assurer la collecte des porteurs de charge (électrons ou trous) et leur extraction vers le circuit externe.
- Minimiser les pertes électriques et optiques, en limitant la recombinaison de porteurs et l'ombrage de la surface active.

Les exigences auxquelles doivent répondre les contacts métalliques sont les suivantes :

- Haute conductivité électrique : Minimiser la résistance série et optimiser le courant collecté.
- Recouvrement de surface minimal : Limiter l'ombrage et maximiser l'absorption lumineuse.
- Bonne adhésion au substrat : Assurer la fiabilité mécanique de la cellule.
- Compatibilité avec le procédé de fabrication : Éviter les dégradations du semi-conducteur.

I.4.2. La sérigraphie technique conventionnelle et ses limitations :

La sérigraphie (screen-printing) est la technique de métallisation la plus utilisée industriellement depuis les années 1980 [11]. Elle consiste à déposer une pâte métallique (souvent une pâte d'argent pour la face avant) sur la cellule à travers un tamis avec un motif sous forme de grille. Un traitement thermique permet ensuite de sécher et de fixer la pâte.

Avantages de la sérigraphie :

- Processus simple, rapide et peu coûteux
- Compatible avec la production à grande échelle

Limitations principales :

- Résolution limitée (~30–50 μm de largeur de ligne)
- Consommation élevée de pâte d'argent
- Difficilement adaptable aux nouvelles générations de cellules à très faible dopage

I.4.3. Technologies émergentes de métallisation :

Face aux limitations de la sérigraphie, plusieurs techniques émergentes sont explorées pour améliorer la performance et réduire les coûts [11-12].

Technologie	Principe	Avantages	Inconvénients
Plating (Nickel/Cu)	Dépôt électrochimique de Ni/Cu	Substitution de l'Ag par Cu (faible coût)	Processus complexe, contrôle précis nécessaire
Printing par aérosol	Jet d'encre métallique sans contact	Haute résolution (15 µm), peu de pertes	Moins mature industriellement
Laser-fired contacts (LFC)	Formation de contact par impulsions laser	Réduction de la recombinaison en surface	Processus coûteux
Metal Wrap Through (MWT)	Contacts à l'arrière (élimine les lignes avant)	Élimination totale de l'ombrage	Processus complexe

Tableau I.1 : Synthèse des technologies émergentes de métallisation pour cellules photovoltaïques en silicium

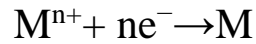
Selon [12], la technologie Nickel/Cuivre plating est actuellement la plus prometteuse pour remplacer la sérigraphie dans l'industrie.

I.5. Dépôts électrochimiques pour les contacts métalliques :

I.5.1. Principes fondamentaux du dépôt électrochimique :

Le dépôt électrochimique, ou électrodéposition, est un procédé reposant sur la réduction d'ions métalliques dissous dans un électrolyte sur une surface conductrice ou semi-conductrice, à l'aide d'un courant électrique ou d'un potentiel appliqué. Ce procédé permet de former des couches métalliques fonctionnelles sur un substrat, généralement une cellule solaire en silicium dans le contexte photovoltaïque. Il existe trois principaux types de dépôts électrochimiques selon la source d'électrons : déplacement galvanique, dépôt autocatalytique (electroless) et électrolytique [2].

Le dépôt électrolytique utilise une source externe de courant pour réduire les ions métalliques M^{n+} à la cathode (le substrat), selon la réaction générale :



Où M est l'atome de métal déposé. Ce procédé dépend fortement de la composition du bain électrolytique, du pH, du potentiel appliqué et de la température [15].

I.5.2. Dépôt métal électrochimique :

Dans le cadre du dépôt électrochimique de métal sur un semi-conducteur, il est essentiel de prendre en compte l'interface semi-conducteur-électrolyte. Lorsqu'un semi-conducteur est immergé dans un électrolyte redox, les potentiels électrochimiques (ou niveaux de Fermi) doivent s'égaliser, ce qui conduit à un phénomène de courbure de bande (band bending) au sein du semi-conducteur. Bien que les estimations varient [21], le potentiel de l'électrode calomel saturée (SCE) semble se situer à environ -4,5 eV par rapport au niveau du vide. Ainsi, les potentiels électrochimiques du couple semi-conducteur-électrolyte peuvent être comparés à l'aide d'un diagramme de bandes, tel qu'il est illustré à la Figure I.10.

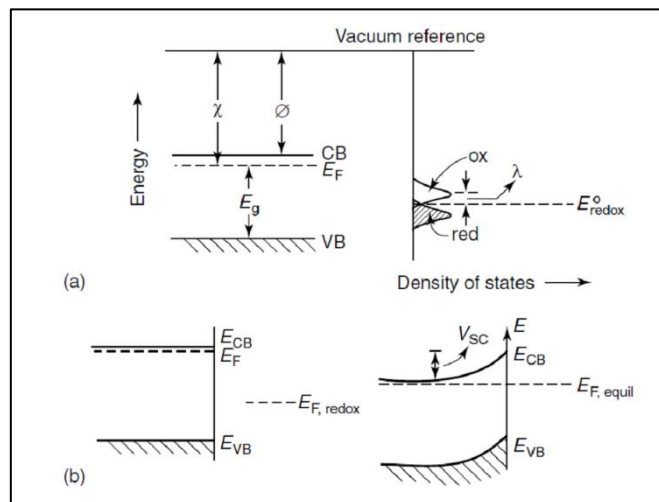


Figure I.10: (a) Niveaux d'énergie dans un semi-conducteur (à gauche) et dans un électrolyte redox (à droite), représentés par rapport au niveau du vide. χ et Φ désignent respectivement l'affinité électronique (*electron affinity*) et la fonction de travail (*work function*) du semi-conducteur. (b) Interface semi-conducteur-électrolyte avant (à gauche) et après (à droite) la mise en contact, dans le cas d'un semi-conducteur de type *n*.

CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART ET NOTION SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n (ce qui constituera systématiquement le cas étudié dans ce mémoire), le niveau de Fermi (typiquement à $-4,05$ eV) est plus élevé que le potentiel redox de l'électrolyte (voir Tableau I.2). Il en résulte un transfert d'électrons du semi-conducteur vers l'électrolyte. Ce transfert induit une courbure ascendante des bandes d'énergie, comme représenté sur la Figure I.10, phénomène également désigné sous le terme de surpotentiel (*overpotential*).

Contrairement à une interface métal-électrolyte, où la quasi-totalité de la chute de potentiel s'effectue au sein de la double couche électrolytique, dans le cas d'une interface semi-conducteur-électrolyte, cette chute de potentiel se répartit entre le surpotentiel et la double couche. Dès lors, au-delà de son comportement résistif (résistance au transport de courant), l'interface Si-électrolyte présente également des effets caractéristiques de capacité double couche.

Redox-couple	E_0 (V vs. NHE)	E_0 (V vs. SCE)	Φ (eV)	ΔE silicium type n (1020 cm ⁻³) (eV)
$\text{Ni}^{+2} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23	-0.47	-4.27	-0.22
$\text{Cu}^{+2} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.35	+0.11	-4.85	-0.8
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.8	+0.56	-5.3	-1.25

Tableau I.2: Potentiels redox sélectionnés, exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (NHE), à l'électrode au calomel saturée (SCE = +0,24 V par rapport à la NHE), par rapport au niveau du vide, ainsi qu'en référence au silicium de type n (valeurs approximatives).

Comme pour les électrodes métalliques, l'application d'un potentiel externe déplace les niveaux de Fermi, ce qui modifie à la fois l'amplitude et la direction de la courbure de bande à l'interface semi-conducteur-électrolyte. À un certain potentiel appliqué, appelé potentiel de bande plate (*flat-band potential*, noté E_{FB}), les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte deviennent égaux (il n'y a alors ni transfert de charge, ni courbure de bande).

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n , une accumulation (excès d'électrons à l'interface) se produit lorsque le potentiel appliqué est plus négatif que le potentiel de bande plate ($E < E_{FB}$), tandis qu'un appauvrissement (courbure ascendante des bandes) a lieu pour des potentiels plus positifs que le potentiel de bande plate ($E > E_{FB}$).

L'application de lumière sur une interface semi-conducteur-électrolyte peut également modifier le comportement des porteurs de charge à cette interface. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n et pour $E > E_{FB}$, une couche d'inversion peut apparaître. Les porteurs photogénérés peuvent alors être séparés par la région de charge d'espace (*space charge region*) : les trous migrent vers l'interface et peuvent extraire un électron d'une espèce en solution. Dans ce cas, le semi-conducteur de type n agit comme une photo-anode, c'est-à-dire qu'il favorise des réactions d'oxydation.

De manière similaire, les cellules solaires à jonction $p-n$ présentent une région de charge d'espace supplémentaire dans le volume, capable de séparer les porteurs photogénérés, ce qui conduit à une augmentation de la concentration d'électrons à la surface du semi-conducteur de type n (autrement dit, une accumulation en surface).

Le comportement décrit ci-dessus correspond à des interfaces idéalisées semi-conducteur-électrolyte. Cependant, tout comme pour les contacts métal-semi-conducteur, la présence de défauts d'interface introduisant des états d'énergie dans le gap peut fortement influencer le comportement électrochimique de l'interface. Par ailleurs, l'oxydation du silicium par les trous dans la région d'appauvrissement peut également inhiber la réduction des ions métalliques.

Dans la mesure où cette thèse porte sur le développement de contacts métalliques à base de nickel/cuivre (Ni/Cu) comme alternative à la sérigraphie à l'argent (Ag) pour la métallisation de la face avant des cellules solaires en silicium, il est important d'introduire les techniques alternatives de métallisation de la face avant comprenant deux couches ou plus ainsi que la pression d'innovation qui en découle.

Pour approfondir ce sujet, le lecteur pourra se référer aux articles de synthèse disponibles dans la littérature [22], ainsi qu'à plusieurs thèses de doctorat consacrées à la métallisation frontale des cellules solaires au silicium, en particulier [23-24-25] pour les contacts à base d'argent, et [26-27-28] pour les contacts à base de cuivre.

I.5.3. Avantages pour l'industrie photovoltaïque :

L'électrodéposition présente plusieurs atouts majeurs pour l'industrie photovoltaïque. Elle permet l'utilisation de métaux peu coûteux comme le cuivre (Cu) et le nickel (Ni), au lieu de l'argent (Ag), tout en maintenant ou améliorant la performance électrique des cellules. Le cuivre est 100 fois moins cher que l'argent. Le procédé peut être réalisé à des températures plus faibles, réduisant ainsi les coûts énergétiques, et les équipements nécessaires sont potentiellement moins onéreux [14].

Techniquement, la transition vers la métallisation cuivre nécessite des adaptations majeures des procédés de fabrication, notamment pour prévenir la diffusion du cuivre dans le silicium, qui peut générer des niveaux profonds de recombinaison. Pour pallier cela, des solutions industrielles robustes telles que l'utilisation de barrières de diffusion (ex. : couches diélectriques passivantes ou barrières de Nickel) et le dépôt sélectif par procédés de type PVD, galvanoplastie ou inkjet printing ont été développées. Ces approches sont particulièrement bien adaptées aux architectures avancées de cellules, comme les technologies TOPCon, IBC ou hétérojonction, où l'absence de pâte sérigraphiée permet une meilleure précision et un meilleur contrôle du profil métallique.

En résumé, la métallisation cuivre s'inscrit dans une logique de transition technologique vers des cellules solaires à haut rendement et faible coût [14]. Elle permet de réduire la dépendance aux métaux précieux, de sécuriser les chaînes d'approvisionnement, et d'aligner l'industrie photovoltaïque avec les objectifs de durabilité et de décarbonations à l'échelle mondiale. C'est une tendance (Figure I.11) qui, à moyen terme, redéfinit les standards de fabrication dans l'industrie solaire.

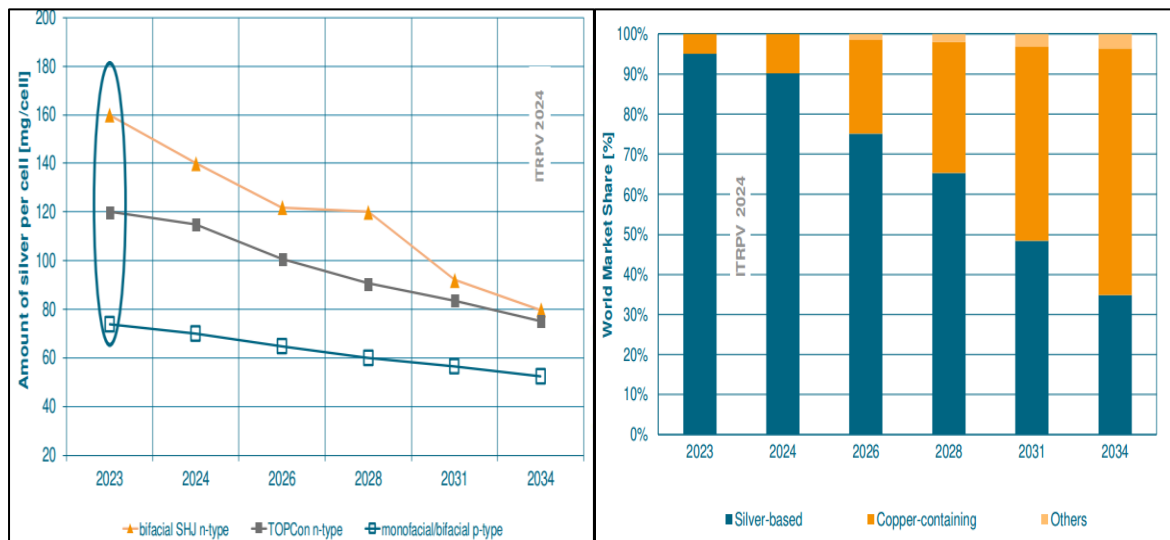


Figure I.11: Tendence métallisation des cellules solaires.

I.5.4. Structure bicouche Ni/Cu intérêt et mécanismes :

La structure bicouche Ni/Cu s'impose comme une alternative prometteuse à la métallisation par sérigraphie pour les cellules solaires en silicium cristallin. Le nickel est utilisé comme couche d'accrochage (*seed layer*), formant une barrière de diffusion contre le cuivre, qui a tendance à migrer dans le silicium et à y créer des défauts électroniques nuisibles. En plus de jouer ce rôle de barrière, la phase intermédiaire NiSi formée améliore la conductivité électrique et assure une bonne adhérence [13].

Cette architecture bicouche combine ainsi faible coût, haute conductivité, compatibilité avec des substrats minces, et meilleure stabilité chimique. Cependant, des défis subsistent, notamment concernant l'uniformité du dépôt, l'adhérence à long terme, et le contrôle de la diffusion du cuivre, encore à l'étude dans de nombreux laboratoires [14].

Cependant, pour améliorer les performances des couches Ni/Cu, plusieurs approches peuvent être envisagées. Une première méthode consiste à ajuster les paramètres d'électrodéposition, tels que le potentiel appliqué et le temps de dépôt. Par exemple, il a été démontré que la variation du potentiel de dépôt influence la morphologie et la cristallinité des films métalliques, permettant ainsi d'obtenir des couches plus homogènes et performantes [16-17].

Une autre option repose sur l'introduction de traitements thermiques après l'électrodéposition. Ces traitements, également appelés *heat treatments*, permettent d'améliorer la cristallinité et la conductivité des couches métalliques, tout en renforçant l'adhérence entre les couches et le substrat de silicium. Ce processus favorise notamment la formation d'interfaces stables et de phases conductrices comme les siliciures de nickel (NiSi), ce qui est particulièrement bénéfique pour les applications photovoltaïques où la stabilité et la durabilité des composants sont essentielles [18-19].

I.5.5. Potentiel d'augmentation de l'efficacité des cellules solaires :

L'utilisation d'une structure bicouche Nickel (Ni) et Cuivre (Cu) en remplacement de l'argent dans les cellules solaires offre un potentiel remarquable pour améliorer leur efficacité. Des études réalisées par l'Institut Fraunhofer pour les systèmes d'énergie solaire ISE ont révélé que les cellules solaires TOPCon, métallisées avec des contacts nickel/cuivre/argent, peuvent atteindre une efficacité maximale de 24% [20]. Cela représente une amélioration de 0,5% par rapport aux cellules traditionnelles utilisant exclusivement de l'argent.

Cette avancée s'explique par la combinaison des propriétés uniques du nickel et du cuivre. Le nickel crée une couche adhérente et stable, tandis que le cuivre, grâce à sa conductivité électrique élevée, optimise le transport des charges électriques. Cette synergie réduit les pertes d'énergie et améliore la conversion photovoltaïque, un aspect clé pour maximiser la production d'énergie solaire.

I.5.6. Conclusion :

En conclusion, la structure bicouche composée de Nickel (Ni) et Cuivre (Cu) représente une alternative prometteuse à l'utilisation de l'argent dans les cellules solaires. Cette solution permet de réduire significativement les coûts de production, tout en optimisant à la fois l'efficacité et la conductivité électrique des cellules solaires.

La technique d'électrodéposition joue un rôle clé, en offrant un contrôle précis sur la formation des couches, ce qui garantit des performances optimales.

Grâce à sa compatibilité avec les technologies de fabrication existantes et ses avantages en termes de durabilité et de conductivité, cette innovation pourrait véritablement transformer l'industrie solaire. Il est donc important pour les fabricants et les chercheurs de prendre en compte cette technologie afin d'améliorer l'efficacité et la viabilité des cellules solaires dans un avenir proche.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTRESIATIONS

Préambule :

Dans le cadre du développement de cellules photovoltaïques à haut rendement, l'optimisation des contacts métalliques constitue un enjeu technologique majeur. Le remplacement de la métallisation classique à base d'argent par des métaux alternatifs tels que le nickel et le cuivre (Ni/Cu) requiert une compréhension approfondie des propriétés électriques, structurales et morphologiques des couches déposées, ainsi que de leurs interfaces avec le substrat de silicium.

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les dépôts métalliques réalisés dans ce travail. Il s'articule en deux grandes parties. La première est consacrée aux méthodes de caractérisation électrique permettant de sonder la résistivité des couches, la nature et la mobilité des porteurs de charge, la qualité des contacts métal/semiconducteur, ainsi que les phénomènes dynamiques d'interface via la spectroscopie d'impédance électrochimique. La seconde partie décrit les protocoles expérimentaux employés pour la préparation des substrats, le dépôt électrochimique du nickel et du cuivre, ainsi que les traitements thermiques post-dépôt visant à former les siliciures et à stabiliser les empilements métalliques.

En combinant ces approches, il devient possible d'évaluer avec précision les performances des structures Ni/Cu déposées sur silicium, et ainsi de déterminer leur potentiel comme solution industrielle pour la métallisation des cellules photovoltaïques.

II.1. Caractérisations électriques :

Dans le cadre de l'optimisation des cellules photovoltaïques, la compréhension fine des propriétés électriques des matériaux et des interfaces s'avère essentielle. Pour cela, nous avons recours à un ensemble de techniques complémentaires permettant de sonder différents aspects du transport de charge, de la conduction et des interactions métal-semi-conducteur.

La mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes offre une première évaluation de la conductivité du matériau sans influence des résistances de contact. L'effet Hall permet, quant à lui, d'identifier le type de porteurs majoritaires ainsi que leur concentration et leur mobilité. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) fournit une analyse fréquentielle des phénomènes de transport et de recombinaison, souvent invisibles en courant continu. Enfin, la méthode TLM est utilisée pour quantifier la résistance de contact entre les métallisations et le silicium, un paramètre critique pour les rendements des cellules.

Ces méthodes, décrites en détail dans les sections suivantes, sont mises en œuvre de manière complémentaire afin d'obtenir une caractérisation électrique complète des structures étudiées. Elles ont été sélectionnées en fonction de leur pertinence vis-à-vis des couches déposées et des objectifs du présent travail.

II.1.1. Mesure de résistivité par méthode quatre pointes :

La méthode des quatre pointes constitue une technique standard pour mesurer la résistivité électrique de matériaux semi-conducteurs de manière précise et sans influence notable des résistances de contact. Cette méthode consiste à appliquer un courant continu à travers deux pointes extérieures, tandis que la chute de tension est mesurée entre les deux pointes centrales. Cela permet de calculer la résistivité intrinsèque du matériau en contournant les effets parasites liés aux interfaces de contact [29].

II.1.1.1 Principe de fonctionnement :

Le montage utilisé comprend une sonde à quatre pointes alignées, positionnée sur la surface d'un échantillon. Les pointes sont espacées uniformément d'une distance s (typiquement 1 mm ou 0.127 cm).

Le courant I est injecté via les pointes 1 et 4, tandis que la tension V est mesurée entre les pointes 2 et 3 voir (figure II.1). La résistivité ρ/r est ensuite calculée selon la géométrie de l'échantillon [29].

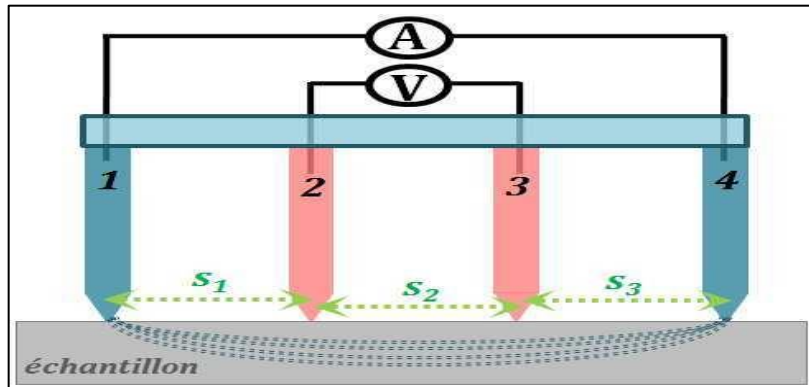


Figure II.1 : Disposition d'une sonde à quatre pointes sur un échantillon rectangulaire

II.1.1.2 Calculs et formules :

- **Cas d'un échantillon de grande épaisseur (semi-infini) :**

Lorsque l'échantillon est suffisamment épais (épaisseur $t > 5s$), la résistivité est calculée comme :

$$\rho = \frac{\pi s}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \approx 4.532 \cdot s \cdot \frac{V}{I}$$

Où :

- s est l'espacement entre pointes (cm),
- V est la tension mesurée (V),
- I est le courant injecté (A).

- **Cas d'un échantillon mince ou de forme spécifique :**

Pour les films minces ou les échantillons de géométrie limitée (rond, rectangulaire), un facteur correctif géométrique F est appliqué :

1. Résistivité volumique (*slice resistivity*) : $\rho = F \cdot \frac{V}{I}$
2. Résistance surfacique (*sheet resistance*) : $R_s = C \cdot \frac{V}{I}$

Où F et C sont des coefficients issus de tables empiriques dépendant du rapport t/s , s/d , ou a/d [29-30].

II.1.1. 3 Précautions et sources d'erreur :

Il est essentiel de s'assurer que les mesures de tension directe (V_{fwd}) et inverse (V_{rev}) sont cohérentes (écart $< 10\%$). Une divergence trop importante peut indiquer une rectification des contacts ou un mauvais appui des pointes. Le repositionnement du substrat et la répétition des mesures permettent généralement de remédier à ce problème [30].



Figure II.2 : Appareil de mesure QUATRE POINTE (CRTSE)

II.1.2. Caractérisation par effet Hall :

La caractérisation par effet Hall est une technique essentielle pour l'étude des propriétés électriques des matériaux semi-conducteurs. Dans notre travail, nous avons utilisé cette méthode pour déterminer à la fois la nature, la densité et la mobilité des porteurs de charge dans nos substrats dopés. Cette technique repose sur la génération d'une tension transverse (tension de Hall) lorsqu'un courant électrique circule dans un matériau placé sous un champ magnétique perpendiculaire.

II.1.2.1 Principe physique :

Lorsque des porteurs de charge (électrons ou trous) se déplacent dans un matériau soumis à un champ magnétique $B \vec{}$ perpendiculaire au courant $I \vec{}$, ils subissent une force de Lorentz qui les dévie latéralement

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

voir (Figure II.3). Cette accumulation de charges sur les bords du matériau crée une tension U_H , appelée tension de Hall, mesurable entre deux électrodes transversales.

L'équilibre est atteint lorsque la force de Lorentz $\vec{F}_m = q\vec{v} \times \vec{B}$ est compensée par la force électrique $\vec{F}_e = q\vec{E}$ due à la tension U_H [31].

$$U_H = \frac{B \cdot I}{n \cdot q \cdot d}$$

Où :

- B est l'induction magnétique (T),
- I est le courant injecté (A),
- d l'épaisseur de l'échantillon (m),
- q la charge élémentaire (1.6×10^{-19} C),
- n la concentration volumique des porteurs (m^{-3}).

Cette équation permet de définir la constante de Hall R_H :

$$R_H = \frac{1}{nq} \Rightarrow U_H = R_H \cdot \frac{I \cdot B}{d}$$

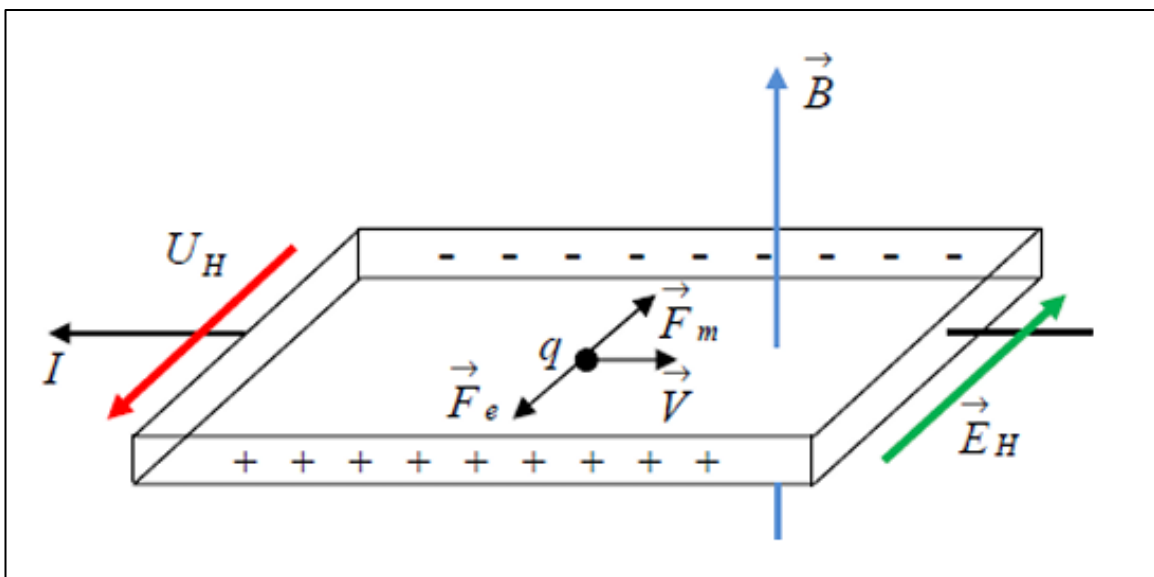


Figure II.3 : Géométrie de l'effet HALL

II.1.2.2 Informations extraites :

L'effet Hall nous fournit plusieurs informations clés sur le matériau caractérisé :

- **Nature des porteurs** : Le signe de U_H permet de distinguer un matériau de type n (porteurs majoritaires = électrons) d'un matériau de type p (trous).
- **Densité des porteurs** : Déduite via R_H , comme expliqué plus haut.
- **Mobilité μ_H** : En mesurant la conductivité σ du matériau (par une mesure classique de résistivité), la mobilité des porteurs est obtenue par :

$$\mu_H = R_H \cdot \sigma$$

Cette relation est valable dans le cas d'un seul type de porteurs [32].

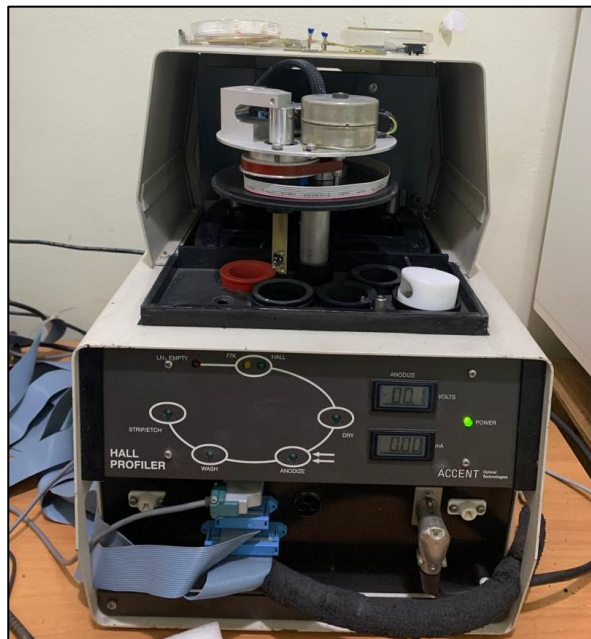


Figure II.4 : Appareil de mesure effet HALL (CRTSE)

II.1.2.3 Cas de deux types de porteurs :

Lorsque les deux types de porteurs (électrons et trous) sont présents (comme dans un semi-conducteur intrinsèque ou faiblement dopé), l'expression de R_H devient plus complexe :

$$R_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{q(p\mu_p + n\mu_n)^2}$$

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

- n, p sont les concentrations respectives d'électrons et de trous,
- μ_n, μ_p leurs mobilités respectives.

Cette relation montre que le signe de R_H est déterminé par les porteurs les plus nombreux et les plus mobiles. Si $R_H=0$, cela indique un équilibre parfait entre les contributions des deux types de porteurs [31-33].

II.1.2.4 Effets de la température :

Dans les semi-conducteurs dopés, la tension de Hall dépend peu de la température à condition que toutes les impuretés soient ionisées. En revanche, dans les semi-conducteurs faiblement dopés ou intrinsèques, la température influence fortement les concentrations n et p , ce qui modifie R_H et donc U_H .

Une inversion de signe de U_H peut même être observée lorsque les électrons deviennent dominants à haute température dans un matériau dopé p [33].

II.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

Dans le cadre de notre travail expérimental, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) comme outil de diagnostic non destructif pour analyser les propriétés électriques dynamiques des interfaces métal/semiconducteur, notamment dans le cas des dépôts métalliques sur silicium. Cette technique repose sur l'analyse de la réponse en fréquence d'un système soumis à une excitation alternative de faible amplitude, permettant de sonder ses comportements capacitif, résistif et diffusif [34].

II.1.3.1 Principe général de l'EIS :

L'EIS consiste à appliquer un signal de tension alternatif sinusoïdal de faible amplitude $E(t)=E_0 \cdot \sin(\omega t)$ à une cellule électrochimique, et à mesurer le courant de réponse $I(t)$. La relation entre ces deux grandeurs permet de déterminer l'impédance complexe du système :

$$Z(\omega) = \frac{E_0 \cdot e^{j\omega t}}{I_0 \cdot e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| \cdot e^{j\varphi}$$

Où :

- $|Z|$ est le module de l'impédance.
- ω la pulsation angulaire.

- φ le déphasage entre la tension et le courant [34].

L'intérêt majeur de cette approche réside dans sa capacité à décorrélérer différents processus physiques intervenant à des échelles de temps distinctes (ex. transfert de charge, diffusion ionique, accumulation capacitive) via une analyse en fréquence. En variant la fréquence (de quelques mHz à plusieurs MHz), nous accédons à un large spectre d'informations sur la cellule étudiée.

II.1.3.2 Représentation graphique et interprétation :

Les résultats de l'EIS sont généralement représentés sous deux formes complémentaires :

- **Diagramme de Nyquist** : représentation de la partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de sa partie réelle Z' . Ce graphe permet d'identifier les contributions résistives (axe réel) et capacitives (forme semi-circulaire).
- **Diagramme de Bode** : courbes du module $|Z|$ et de la phase φ en fonction de la fréquence (en échelle logarithmique), qui facilitent l'interprétation multi-échelle des phénomènes.

Ces représentations permettent de détecter des transitions caractéristiques (ex. fréquences de relaxation), et de modéliser les interfaces à l'aide de circuits électriques équivalents [34].

II.1.3.3 Modélisation par circuit équivalent :

Pour interpréter les courbes d'impédance obtenues, il est courant d'associer le comportement du système à un modèle basé sur des éléments électriques classiques. Le modèle de Randles est l'un des plus utilisés dans les systèmes électrochimiques simples. Il comprend :

- Une résistance de solution R_s , représentant la résistance ohmique de l'électrolyte,
- Une capacité double couche C_{dl} , traduisant le stockage de charges à l'interface,
- Une résistance de transfert de charge R_{ct} ,
- Éventuellement une impédance de **Warburg** Z_w , si la diffusion est significative.

$$Z_{eq}(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + j\omega C_{dl}} + Z_w$$

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

L'ajustement du modèle aux données expérimentales nous permet d'extraire quantitativement les paramètres électriques du système, ce qui est précieux pour suivre l'évolution des interfaces lors des traitements thermiques ou des dépôts successifs [35].

II.1.3.4 Applications en photovoltaïque :

Dans le domaine des cellules photovoltaïques, l'EIS s'avère être un outil puissant pour l'étude :

- Des interfaces métal/semiconducteur, notamment la formation des siliciures (NiSi),
- Du comportement des contacts ohmiques ou Schottky,
- De la recombinaison des porteurs de charge à l'interface ou dans le volume,
- De la qualité de passivation et de la stabilité chimique des couches.

II.1.3.5 Avantages et limitations :

Parmi les nombreux avantages de cette technique, nous soulignons :

- Sa non-invasivité,
- Sa sensibilité aux interfaces et aux couches minces,
- Sa capacité à détecter des défauts invisibles par d'autres méthodes classiques.



Figure II.5 : Potentiostat VMP-3 pour la spectroscopie d'impédance

II.1.4. Méthode TLM pour la résistance de contact :

II.1.4.1. Principe de la méthode TLM :

La méthode dite Transmission Line Method (TLM) est l'une des techniques les plus répandues pour évaluer la résistance de contact R_C entre un métal et un semi-conducteur. Elle repose sur la mesure de la résistance totale R_T entre plusieurs paires d'électrodes alignées, séparées par des distances variables d , déposées sur une couche conductrice homogène. Cette configuration permet de modéliser le système comme une ligne de transmission résistive. Cette méthode est illustrée sur la Figure II.6, qui montre la disposition typique des contacts et la manière dont les mesures sont effectuées.

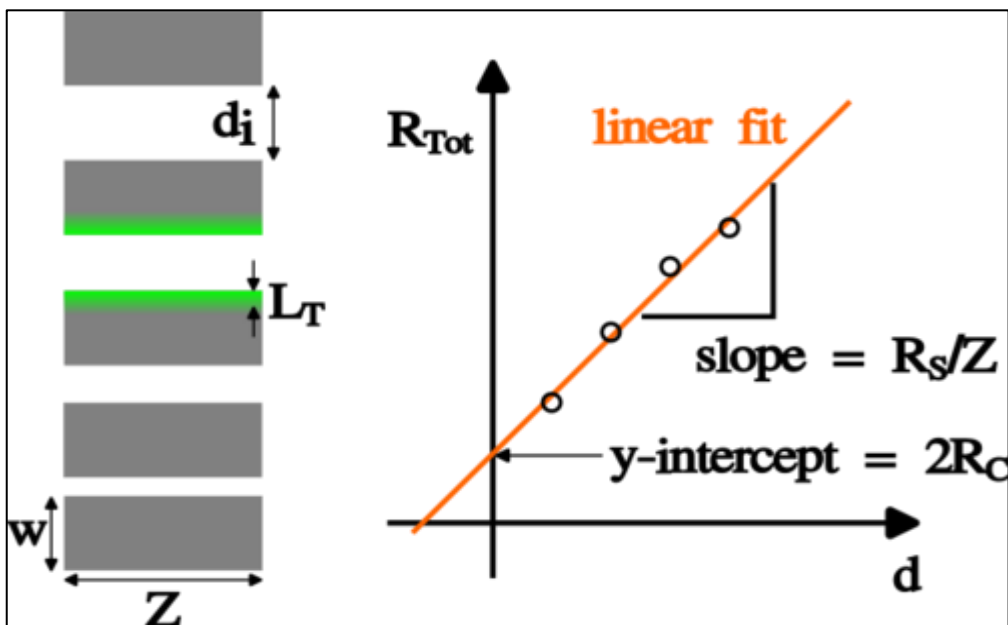


Figure II.6 : Schéma de la méthode TLM (*Transmission Line Method*) et ajustement linéaire pour l'extraction de la résistance de contact

La résistance totale mesurée entre deux contacts peut s'exprimer comme : $R_T(d) = 2R_C + \frac{R_s \cdot d}{w}$

Où :

- R_C est la résistance de contact (Ω),
- R_s est la résistivité surfacique de la couche (Ω/\square),
- d est la distance entre les deux électrodes (cm),
- w est la largeur des électrodes (cm) [36].

En reportant R_T en fonction de d , une droite est obtenue, dont l'ordonnée à l'origine donne $2R_C$ et la pente permet d'extraire R_s . Ce traitement linéaire est simple et très robuste pour des couches homogènes.

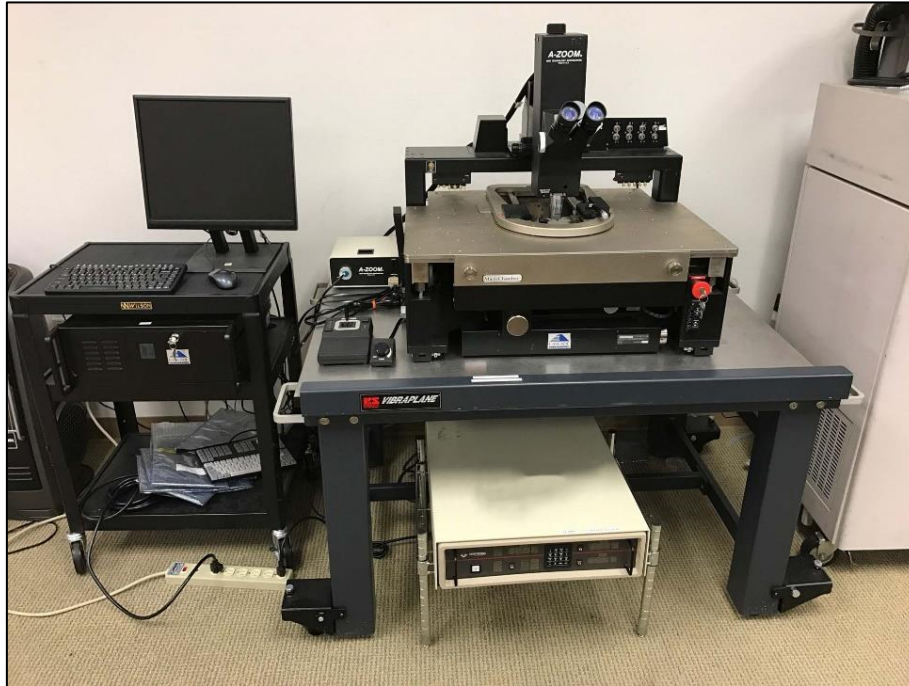


Figure II.7 : Appareil de caractérisation TLM

II.1.4.2. Paramètres dérivés :

L'un des intérêts majeurs de la méthode TLM réside dans la possibilité d'extraire d'autres paramètres importants, notamment :

- La résistivité de la couche ρ_r via la relation : $R_S = \frac{\rho}{t}$

Où t est l'épaisseur de la couche.

- La longueur de transmission L_T , définie comme la distance sur laquelle 63 % du courant est transféré du semi-conducteur vers le contact métallique, donnée par : $L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_S}}$

Où ρ_c est la résistivité spécifique du contact ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) [37].

Cette grandeur est un indicateur clé de la qualité du contact : plus L_T est faible, meilleur est le couplage ohmique.

II.1.4.3. Avantages et limitations :

La méthode TLM présente plusieurs avantages notables :

- Elle est non destructive, simple à mettre en œuvre.
- Elle permet une détermination simultanée de R_c et R_s , sans connaissances préalables du matériau.
- Elle est adaptée à différents systèmes : couches minces, hétérojonctions, films métalliques, etc.

Cependant, elle comporte aussi certaines limitations :

- Elle suppose une homogénéité parfaite de la couche, ce qui n'est pas toujours réaliste.
- Elle peut être peu sensible dans le cas de très faibles résistances de contact.
- La géométrie doit être rigoureusement maîtrisée pour éviter les erreurs liées à l'alignement ou à l'ombre portée des contacts [38].

II.1.5. Microscope électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface largement utilisée dans les sciences des matériaux. Elle permet d'obtenir des images à haute résolution de la topographie, de la morphologie et parfois de la composition chimique des surfaces solides. Cette méthode est essentielle dans le domaine du photovoltaïque pour l'analyse des couches minces métalliques déposées, des interfaces ou des défauts de surface [40].

II.1.5.1. Principe de fonctionnement :

Le MEB repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons focalisé avec la surface d'un échantillon. Ce faisceau est généré par une source (canon à électrons) et accéléré sous haute tension (1–30 kV). Il est ensuite focalisé par des lentilles électromagnétiques et balaye la surface point par point. L'interaction entre le faisceau et l'échantillon génère plusieurs types de signaux, dont les plus exploités sont :

- **Les électrons secondaires (SE) :** produits par les interactions inélastiques avec les atomes de surface, ils sont utilisés pour obtenir des images topographiques à haute résolution.
- **Les électrons rétrodiffusés (BSE) :** issus de collisions élastiques, ils fournissent un contraste lié à la composition atomique.
- **Les rayons X caractéristiques :** émis par relaxation électronique, utilisés pour l'analyse élémentaire (EDS).[39-40]

II.1.5.2. Composants principaux d'un MEB :

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants :

- **Canon à électrons :** source du faisceau (filament tungstène, LaB₆, ou canon à émission de champ).
- **Colonnes et lentilles électromagnétiques :** focalisent et dirigent le faisceau.
- **Système de balayage :** déplace le faisceau ligne par ligne.
- **Chambre d'échantillon :** maintenue sous vide pour éviter la diffusion des électrons.
- **Détecteurs :** collectent les électrons secondaires, rétrodiffusés et les rayons X.

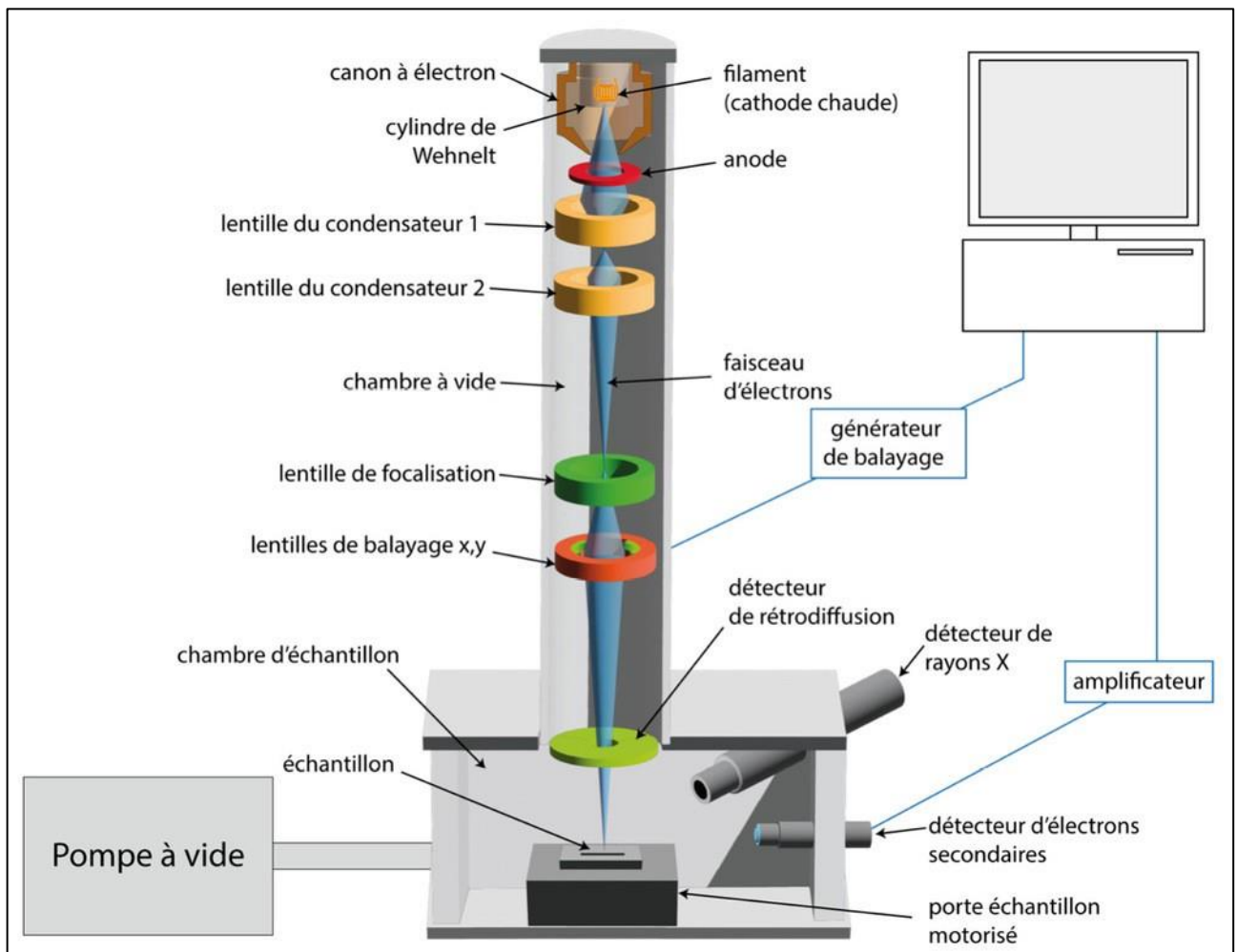


Figure II.8 : Schéma de la méthode MEB



Figure II.9 : Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type JSM-7610F Plus (CRTSE)

II.1.5.3. Préparation des échantillons :

La qualité de l'imagerie dépend fortement de la préparation de l'échantillon. Pour les matériaux isolants, il est nécessaire de déposer une fine couche conductrice (généralement Or, carbone ou platine), dans notre étude (Nickel et Cuivre) afin de prévenir l'accumulation de charges électrostatiques à la surface. Les échantillons doivent également être propres, secs et mécaniquement stables pour supporter les conditions de vide [40-41].

II.1.5.4. Résolution et limites :

Le MEB offre une résolution de quelques nanomètres, largement supérieure à celle d'un microscope optique. Toutefois, cette performance dépend de nombreux facteurs : type de source électronique, qualité du vide, énergie du faisceau et topographie de l'échantillon. Le contraste topographique peut aussi être influencé par l'angle d'incidence du faisceau ou les propriétés conductrices du matériau [39].

II.1.5.5. Applications en photovoltaïque :

Dans le cadre de la fabrication de cellules photovoltaïques à base de silicium, le MEB est utilisé pour :

- Examiner la morphologie des contacts métalliques (Ni, Cu).
- Détecter les défauts de dépôt ou de recuit (fissures, délaminage).
- Évaluer la qualité des interfaces entre les couches métalliques et le substrat.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

- Vérifier l'homogénéité et l'épaisseur des couches après les traitements thermiques.

II.2. Protocoles expérimentaux :

II.2.1. Préparation des substrats de silicium :

a) Type et dimensions du substrat :

Le matériau de base utilisé est un substrat de silicium monocristallin de type P, d'épaisseur initiale de 340 à 350 μm .

b) Amincissement du substrat :

L'épaisseur est réduite jusqu'à environ 220 μm par un traitement alcalin à base de NaOH ou KOH chauffé à 80 °C pendant 20 minutes. Cette étape vise à ajuster les dimensions finales du substrat.

c) Dégraissage :

Le nettoyage débute par un dégraissage à l'acétone pendant 5 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau désionisée (EDI) puis d'un séchage à 60 °C dans un spin-dryer. Ce processus est essentiel pour éliminer les contaminants organiques.

d) Désoxydation :

Les échantillons sont ensuite immergés dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 10 % pendant 10 minutes afin d'éliminer l'oxyde natif de surface (SiO_2) et obtenir une surface propre, réactive, et exempte de charge superficielle.

e) Dopage de surface :

Un dopage par diffusion du phosphore est réalisé pour former un émetteur N (1018 at/cm³) dans un four à diffusion avec atmosphère contrôlé. Une couche de phosphosilicate glass (PSG) est formée à la surface. Cette couche riche en phosphore est résistive et ensuite éliminée à l'aide d'une émergence dans une solution HF pendant quelques secondes.

II.2.2. Procédés de dépôt électrochimique du nickel :

a) Paramètres de dépôt

Le dépôt électrochimique du nickel repose sur trois paramètres principaux : la concentration de la solution, l'intensité du courant, et la durée du processus.

b) Nettoyage préalable

Avant le dépôt, un nettoyage du substrat de silicium à l'acide fluorhydrique (HF 10 %) pendant 10 minutes est effectué, suivi d'un rinçage à l'EDI et d'un séchage à l'azote.

c) Procédure de dépôt

La solution contenant des ions Ni^{2+} est chauffée jusqu'à 58 °C. L'anode est connectée à la face arrière de l'échantillon qui agit comme électrode de travail. La réaction d'oxydoréduction suivante se produit : $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$. En parallèle, le silicium libère des électrons ($\text{Si} - 2e^- \rightarrow \text{Si}^{2+}$), facilitant ainsi la réduction du nickel à sa forme métallique.

d) Séries expérimentales

Deux séries de dépôts ont été réalisées :

- **Série 1** : courant variable (15, 20, 25, 30 mA) pendant un temps fixe de 45 s.
- **Série 2** : courant fixe (25 mA) pour des durées de 30, 35, 40, 45 et 50 s.

II.2.3. Procédés de dépôt électrochimique du cuivre

a) Nettoyage préalable

Avant le dépôt, les surfaces de la cellule électrochimique sont nettoyées à l'acide nitrique (HNO_3) afin d'éliminer toute surface oxydée. Tandis que la surface du substrat de silicium a été nettoyée par HF. L'hydrophobie de la surface du silicium indique l'absence d'oxydation.

b) Électrode et solution

L'électrode utilisée est en platine. La solution contient du sulfate de cuivre (CuSO_4) et présente un pH acide (~3).

c) Séries expérimentales

Deux séries de dépôts ont été réalisées :

- **Série 1** : intensité variable (15, 18, 20, 22, 27, 30, 40 mA) pendant un temps fixe de 120 s.
- **Série 2** : courant fixe (20 mA) avec des durées de 60, 90, 120 et 150 s.

II.2.4. Traitements thermiques des échantillons

a) Objectif du recuit

Les traitements thermiques visent à favoriser la formation de la phase NiSi, à améliorer l'adhérence et la cristallinité des couches métalliques, et à éviter la diffusion indésirable du Cu dans le Si.

b) Conditions de traitement

Les échantillons subissent un recuit sous atmosphère inerte (argon Azote) une température 350°C pendant 5 min.

c) Résultat de l'empilement final

L'empilement final typique est constitué de :

- Une couche de cuivre : ~10 μm
- Une couche de nickel : ~200 nm
- Une couche de nickel silicié (NiSi) : ~10 nm
- Un substrat de silicium : ~200 μm

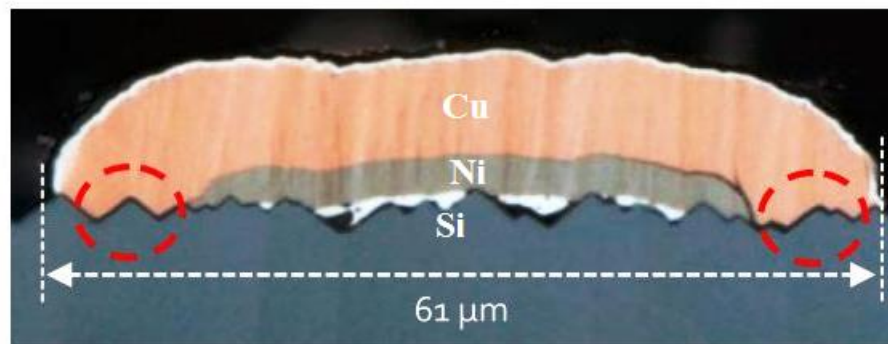


Figure II.10 : Empilement de la structure Cu/Ni/Si

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Préambule :

Ce chapitre présente et analyse les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des dépôts électrochimiques de nickel (Ni) puis de cuivre (Cu) sur des substrats de silicium de type P avec un émetteur N+. L'objectif principal est d'identifier les conditions de dépôt optimales en variant l'intensité du courant et le temps de dépôt pour chaque métal. L'évaluation initiale de la qualité des couches déposées est réalisée par la mesure de la résistance carrée (R_{\square}) et par l'observation visuelle de l'aspect des dépôts. Les résultats obtenus pour la couche de Nickel, destinée à servir de couche d'accroche et de barrière de diffusion pour le Cuivre, sont d'abord présentés. Ensuite, les résultats concernant le dépôt de la couche de Cuivre, principal conducteur, sont détaillés. Ces analyses constituent la première étape vers l'optimisation des contacts métalliques Ni/Cu pour cellules solaires.

III.1. Etude de la résistance carrée pour dépôt électrochimique :

III.1.1 Résistance carrée du Nickel sur Silicium :

La première étape de la métallisation a consisté à déposer une couche de Nickel sur des substrats de silicium. Cette couche de Nickel remplit plusieurs fonctions essentielles : elle assure une bonne adhésion au silicium, agit comme une barrière pour prévenir la diffusion ultérieure du cuivre dans le semi-conducteur, et sert de précurseur à la formation de Silicide de Nickel (NiSi) lors d'un traitement thermique, ce qui est généralement bénéfique pour l'obtention d'un contact ohmique de faible résistance. Pour optimiser ce dépôt, nous avons mené deux séries d'expériences : dans la première, nous avons fait varier l'intensité du courant électrochimique en maintenant le temps de dépôt constant ; dans la seconde, nous avons fait varier le temps de dépôt en gardant le courant constant.

III.1.1.1 Influence de l'intensité du courant électrochimique sur dépôt du Nickel (Temps fixe : 45 s) :

Pour cette première série d'expériences sur le Nickel, nous avons fixé le temps de dépôt à 45 secondes. Nous avons ensuite fait varier l'intensité du courant de dépôt en testant quatre valeurs distinctes : 15 mA, 20 mA, 25 mA, et 30 mA. Pour chaque échantillon ainsi préparé, nous avons mesuré la résistance carrée (R_{\square}) par la méthode de quatre pointes. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau III.1. L'aspect visuel des dépôts résultants est présenté sur les photos de la Figure III.1 (correspondant aux échantillons N°1 à N°4). L'évolution de la résistance carrée en fonction de l'intensité du courant est illustrée graphiquement sur la Figure III.2.

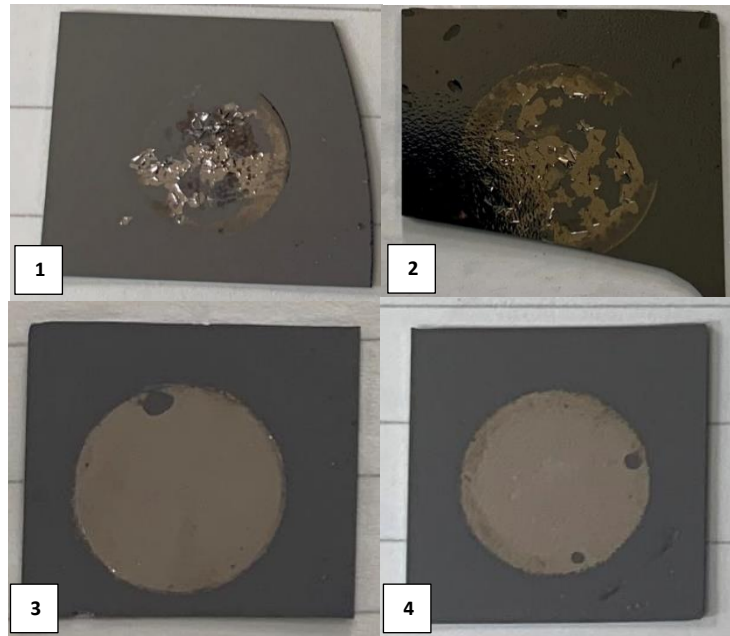


Figure III.1 : Aspect visuel des dépôts de Nickel en fonction du courant (Temps = 45s).

Numéro d'échantillon	Courant (mA)	Temps(s)	Résistance carrée ($m\Omega/\square$)
1	15	45	546.5
2	20	45	473.1
3	25	45	286.0
4	30	45	259.8

Tableau III.1: Résistance carrée (R_{\square}) des couches de Nickel en fonction de l'intensité du courant de dépôt (temps = 45s).

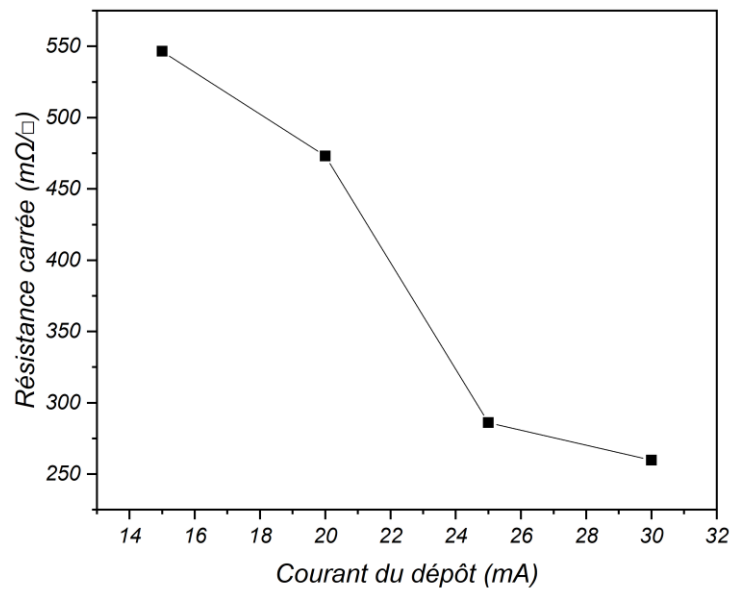


Figure III.2 : Graphe de R_{\square} du Nickel en fonction du courant de dépôt (temps = 45s).

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

L'examen des résultats présentés dans le Tableau III.1 et illustrés par la Figure III.2 indique une variation notable de la résistance carrée (R_{\square}) en fonction de l'intensité du courant de dépôt. Pour un courant de 15 mA, la R_{\square} mesurée est de 546.5 m Ω/\square . En augmentant le courant à 20 mA, la R_{\square} diminue à 473.1 m Ω/\square . Une nouvelle réduction est observée à 25 mA, où la R_{\square} atteint 286.0 m Ω/\square . La valeur la plus faible de R_{\square} , soit 259.8 m Ω/\square , est obtenue pour un courant de 30 mA. En effet, l'augmentation de la densité de courant favorise la vitesse de dépôt du nickel, ce qui peut conduire à une augmentation de l'épaisseur du dépôt. Cette variation de l'épaisseur peut influencer la résistance mesurée, notamment si la structure du dépôt devient plus dense ou plus uniforme [58-59].

Ces variations de résistance carrée s'accompagnent de modifications de l'aspect visuel des dépôts, comme le montre la Figure III.1. Le dépôt réalisé à 15 mA (échantillon N°1) apparaît non uniforme et semble ne pas couvrir intégralement la surface. À 20 mA (échantillon N°2), l'aspect est amélioré mais reste hétérogène. Les dépôts obtenus à 25 mA (échantillon N°3) et 30 mA (échantillon N°4) présentent un aspect uniforme et une bonne couverture de la surface.

III.1.1.2 Influence du temps de dépôt du Nickel (courant fixe : 25 mA) :

Dans cette seconde série, l'intensité du courant de dépôt du nickel a été fixée à 25 mA, valeur ayant montré un bon compromis lors de l'étude précédente. La durée du dépôt a été variée (30 s, 35 s, 40 s, 45 s, et 50 s). Les mesures de résistance carrée sont présentées dans le Tableau III.2, et l'aspect des dépôts est visible sur les Photos dans la Figure III.3, Le graphique dans la Figure III.4 illustre l'évolution de R_{\square} en fonction du temps.

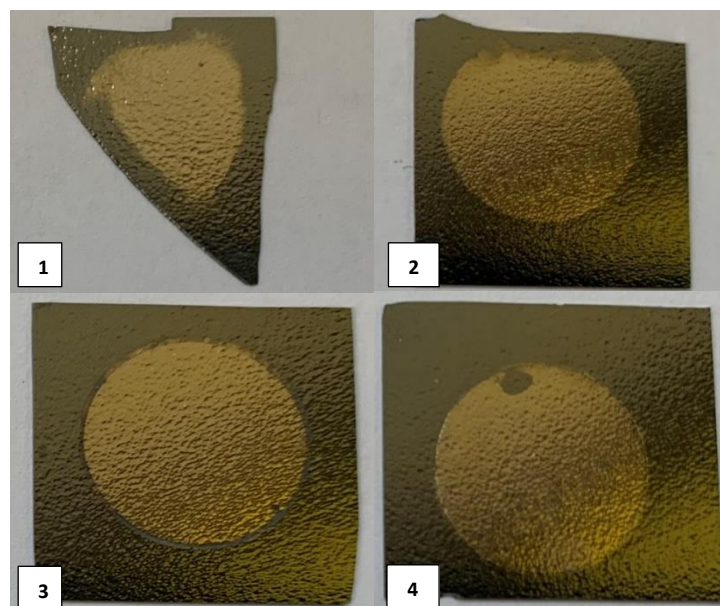


Figure III.3 : Aspect visuel des dépôts de Nickel en fonction du temps du dépôt (courant = 25mA).

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Numéro d'échantillon	Courant (mA)	Temps(s)	Résistance carrée (mΩ/□)
1	25	30	839.1
2	25	35	440.6
3	25	40	338.6
4	25	45	286.0

Tableau III.2: Résistance carrée (R_{\square}) des couches de Nickel en fonction du temps de dépôt (courant = 25mA)

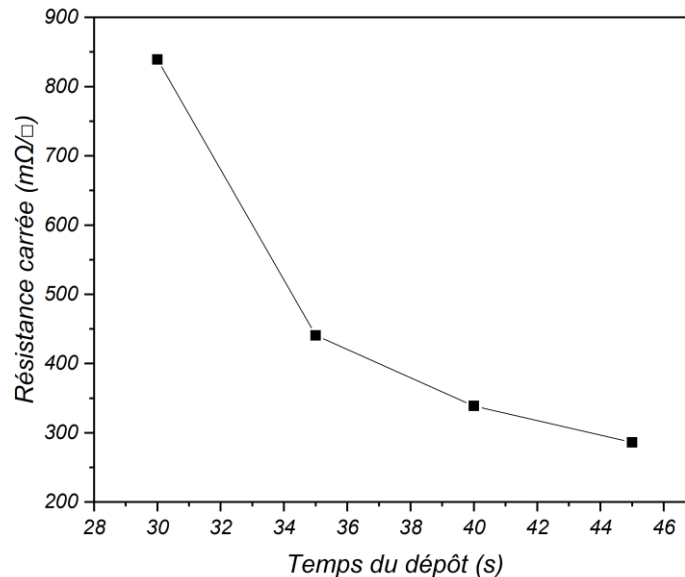


Figure III.4 : Graphe de R_{\square} du Nickel en fonction du temps de dépôt (courant = 25mA).

Les données relatives à l'influence de la durée de dépôt du Nickel, pour un courant maintenu constant à 25 mA, sont présentées dans le Tableau III.2 et sur la Figure III.4. La résistance carrée (R_{\square}) la plus élevée, 839.1 mΩ/□, est enregistrée pour le temps de dépôt le plus court, soit 30 secondes (échantillon N°1 du Tableau III.2). En augmentant la durée à 35 secondes (échantillon N°2), la R_{\square} diminue significativement à 440.6 mΩ/□. Une nouvelle réduction de la R_{\square} est observée à 40 secondes (échantillon N°3), atteignant 338.6 mΩ/□. La valeur de R_{\square} la plus faible dans cette série de mesures illustrées, 286.0 mΩ/□, est obtenue pour un temps de dépôt de 45 secondes (échantillon N°4 du Tableau III.2). Avec l'augmentation du temps de dépôt, l'épaisseur du film de nickel augmente, ce qui peut entraîner une diminution de la résistance carrée. En effet, une épaisseur accrue permet une meilleure conduction du courant à travers le film, réduisant ainsi la résistance mesurée [59]. Au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente, les atomes de nickel ont plus de temps pour se réorganiser et former une structure cristalline plus ordonnée. Cette amélioration de la cristallinité réduit les défauts dans le réseau cristallin, ce qui diminue les résistances au passage du courant et, par conséquent, la résistance carrée. Des études ont montré que la cristallinité du nickel s'améliore avec le temps de dépôt, ce qui conduit à une réduction de la résistance [59-60].

L'aspect visuel des dépôts, illustré par la Figure III.3 pour les temps de 30 s à 45 s, montre des variations. Le dépôt à 30 s (label 1 de la Figure III.3) apparaît fin. L'aspect des dépôts s'améliore visuellement avec l'augmentation du temps de dépôt, ceux réalisés à 40 s (label 3) et 45 s (label 4) présentant une apparence homogène et une bonne couverture.

III.1.2 Résistance carrée du Cuivre sur Silicium :

Après avoir étudié le dépôt de Nickel dans la section précédente, nous avons exploré la possibilité de déposer du Cuivre directement sur les substrats de silicium (type P avec émetteur N+). Bien que le cuivre soit un excellent conducteur et un matériau à faible coût, son dépôt direct sur silicium soulève des questions d'adhérence et, surtout, de diffusion potentielle du Cuivre dans le silicium, ce qui peut dégrader les performances des dispositifs photovoltaïques. Néanmoins, l'étude de ce dépôt direct est une étape importante pour comprendre les interactions Cu/Si et pour servir de référence lors de l'évaluation ultérieure de structures avec barrière de diffusion.

Comme pour le Nickel, nous avons mené deux séries d'expériences pour le dépôt direct de Cuivre : l'une en variant l'intensité du courant à temps fixe, l'autre en variant le temps de dépôt à courant fixe.

III.1.2.1 Influence de l'intensité du courant de dépôt du Cuivre (Temps fixe : 120 s) :

Pour cette première série sur le dépôt direct de Cuivre, nous avons maintenu un temps de dépôt constant de 120 secondes. Nous avons fait varier l'intensité du courant en testant les valeurs suivantes : 20 mA, 25 mA, 27 mA, et 30 mA. Les mesures de résistance carrée (R_{\square}) des couches de cuivre ainsi déposées directement sur silicium sont consignées dans le Tableau III.3. L'aspect visuel de ces dépôts est illustré par les Photos de la Figure III.5. Le graphe dans la Figure III.6 représente l'évolution de la R_{\square} en fonction du courant de dépôt du cuivre.

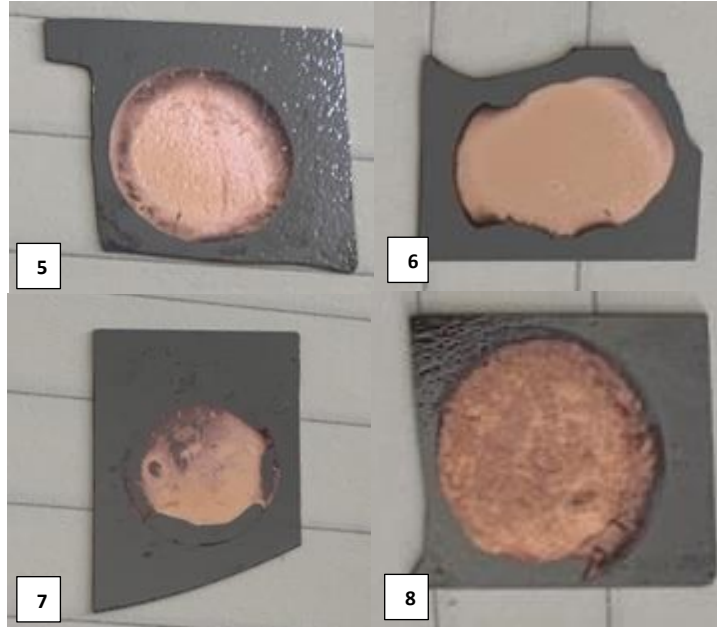


Figure III.5 : Aspect visuel des dépôts du Cuivre en fonction du courant (Temps = 120s).

Numéro d'échantillon	Courant (mA)	Temps(s)	Résistance carrée ($m\Omega/\square$)
1	20	120	19.12
2	25	120	15.67
3	27	120	14.12
4	30	120	11.49

Tableau III.3: Résistance carrée (R_{\square}) des couches du Cuivre en fonction de l'intensité du courant de dépôt (temps = 120s).

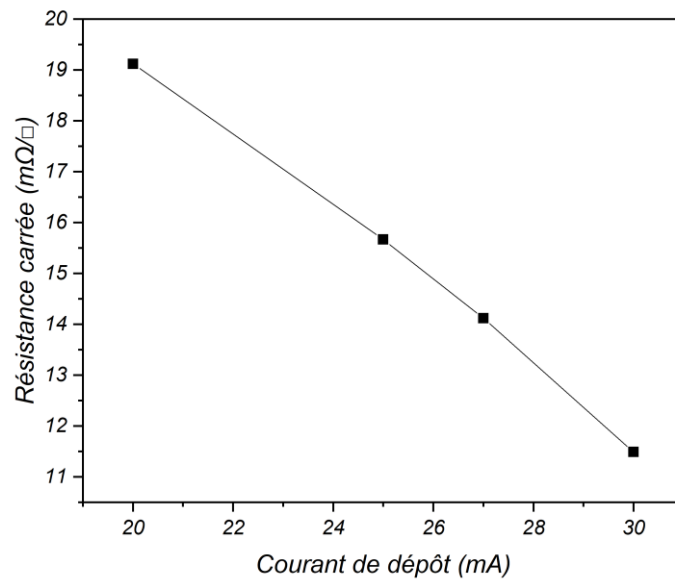


Figure III.6 : Graphe de R_{\square} du Cuivre en fonction du courant de dépôt (temps = 120s).

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

À des courants de dépôt plus élevés, le taux de dépôt du cuivre augmente, ce qui peut conduire à une densification du film. Un film plus dense présente moins de porosité et de défauts, ce qui améliore la conduction électrique et réduit la résistance carrée [59]. L'augmentation de l'intensité du courant de dépôt peut également réduire la rugosité de surface du film de cuivre. Des films plus lisses présentent moins de défauts de surface, ce qui facilite le transport des porteurs de charge et diminue la résistance carrée. [64].

Les résultats concernant l'influence de l'intensité du courant sur le dépôt direct de cuivre, pour un temps de dépôt fixe de 120 secondes, sont compilés dans le Tableau III.3 et visualisés sur la Figure III.6. Une diminution continue de la résistance carrée R_{\square} est observée lorsque l'intensité du courant augmente. Pour un courant de 20 mA (échantillon N°1), la R_{\square} mesurée est de 19.12 m Ω/\square . Cette valeur décroît à 15.67 m Ω/\square pour 25 mA (échantillon N°2), puis à 14.12 m Ω/\square pour 27 mA (échantillon N°3). La résistance carrée la plus faible de cette série, 11.49 m Ω/\square , est obtenue avec un courant de 30 mA (échantillon N°4).

III.1.2.2 Influence de la Durée de Dépôt du Cuivre (Courant fixe : 20 mA) :

Pour cette seconde série sur le dépôt direct de cuivre, nous avons maintenu le courant de dépôt à une valeur fixe de 20 mA. Nous avons ensuite fait varier la durée du dépôt, en testant les valeurs suivantes : 60 s, 90 s, 120 s, et 150 s. Les valeurs de résistance carrée mesurées pour ces couches de cuivre sont présentées dans le Tableau III.4. L'aspect des dépôts est visible sur les photos de la figure III.7 (échantillons N°1 à N°4). L'évolution de la R_{\square} en fonction du temps de dépôt du cuivre est tracée sur la Figure III.8.

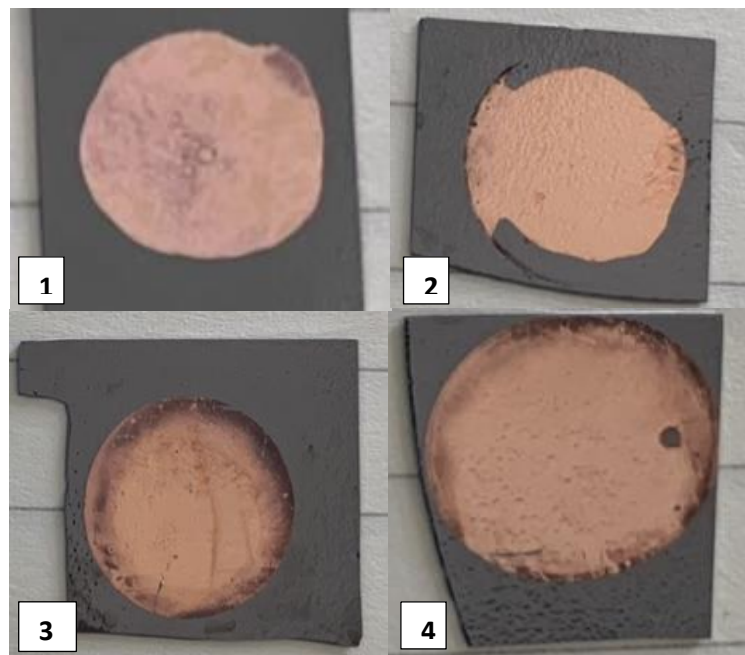


Figure III.7 : Aspect visuel des dépôts du Cuivre en fonction du temps (courant = 20 mA).

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Numéro d'échantillon	Courant (mA)	Temps(s)	Résistance carrée (mΩ/□)
1	20	60	108.5
2	20	90	17.97
3	20	120	16.44
4	20	150	12.20

Tableau III.4: Résistance carrée (R_{\square}) des couches de Cuivre en fonction du temps de dépôt (courant = 20mA)

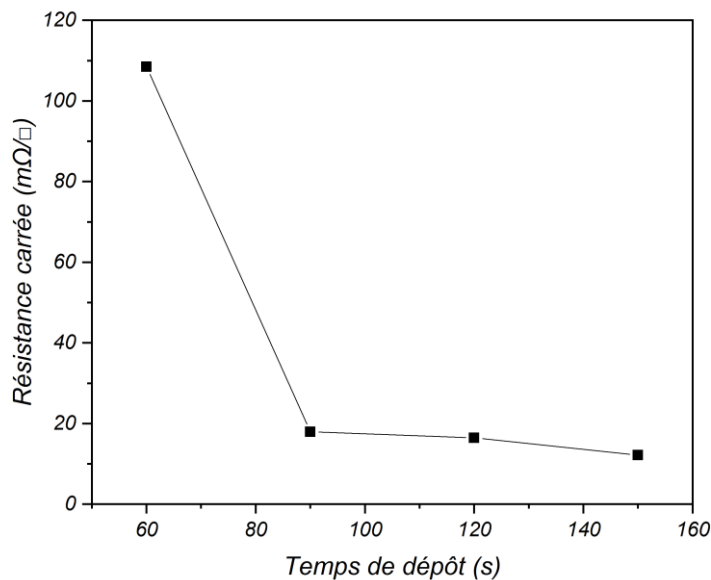


Figure III.8 : Graphe de R_{\square} du Cuivre en fonction du temps de dépôt (courant = 20mA).

L'impact de la durée de dépôt sur les couches de cuivre formées directement sur silicium, pour un courant maintenu constant à 20 mA, est détaillé dans le Tableau III.4 et illustré par la Figure III.8. Une variation significative de la résistance carrée (R_{\square}) est observée. Pour le temps de dépôt le plus court de 60 secondes (échantillon N°1 du Tableau III.4), la R_{\square} enregistrée est de 108.5 mΩ/□. En prolongeant la durée à 90 secondes (échantillon N°2), la R_{\square} chute de manière importante à 17.97 mΩ/□. La R_{\square} continue de diminuer pour des temps de dépôt plus longs, atteignant 16.44 mΩ/□ à 120 secondes (échantillon N°3) et finalement la valeur la plus basse de cette série, 12.20 mΩ/□, après 150 secondes de dépôt (échantillon N°4). En effet, un temps de dépôt plus long permet aux atomes de cuivre de se diffuser et de se réarranger, conduisant à une densification du film. Un film plus dense présente moins de porosité et de défauts, ce qui améliore la conduction électrique et réduit la résistance carrée [59-65].

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

L'aspect visuel des dépôts, montré sur la Figure III.7 (labels 1 à 4 correspondants respectivement aux temps de 60 s à 150 s), évolue également avec la durée. Le dépôt réalisé à 60 s (label 1) apparaît plus fin que ceux obtenus pour des durées supérieures. Les dépôts effectués pour des durées de 90 s à 150 s (labels 2 à 4) présentent un aspect visuel satisfaisant avec une bonne couverture.

Conclusion :

En synthèse, nos observations démontrent que la réduction de la R_{\square} avec l'accroissement de l'intensité du courant ou de la durée du dépôt électrochimique est une conséquence directe et attendue de l'augmentation de l'épaisseur des films métalliques. Ce phénomène est en accord fondamental avec les lois de Faraday régissant la quantité de matière déposée. Parallèlement, l'amélioration de la conductivité est également favorisée par une meilleure uniformité et continuité des couches, particulièrement lorsque des densités de courant adéquates assurent une nucléation et une croissance optimales du film. L'inversion de tendance observée pour la R_{\square} du nickel lors de dépôts prolongés met en exergue la complexité de l'optimisation : au-delà de la simple épaisseur, la maîtrise de la morphologie et de la microstructure s'avère cruciale pour atteindre les propriétés électriques souhaitées."

III.1.3 Résistance carrée de bicouches Ni/Cu sur Silicium :

Après avoir déterminé des conditions de dépôt jugées favorables pour les couches individuelles de Nickel et de Cuivre (cf. Sections III.1.1 et III.1.2), nous avons procédé au dépôt de structures bicouches Ni/Cu. L'objectif est de combiner les avantages du Nickel (adhérence, barrière, formation de NiSi) avec la haute conductivité du Cuivre. Dans cette section, nous analysons l'influence de différentes séquences de dépôt et de recuit sur la résistance carrée de ces empilements Ni/Cu. Le recuit a été effectué à 350°C pendant 5 minutes sous atmosphère d'azote dans un four à moufle.

Trois types d'échantillons bicouches ont été préparés et caractérisés, comme détaillé dans le Tableau III.5. Pour tous ces échantillons, la couche de Nickel a été déposée sur substrat de Silicium avec un courant de 25 mA pendant 40 secondes. La couche de Cuivre a ensuite été déposée avec un courant de 20 mA pendant 120 secondes. La résistance carrée de l'empilement final a été mesurée par la méthode des quatre pointes.

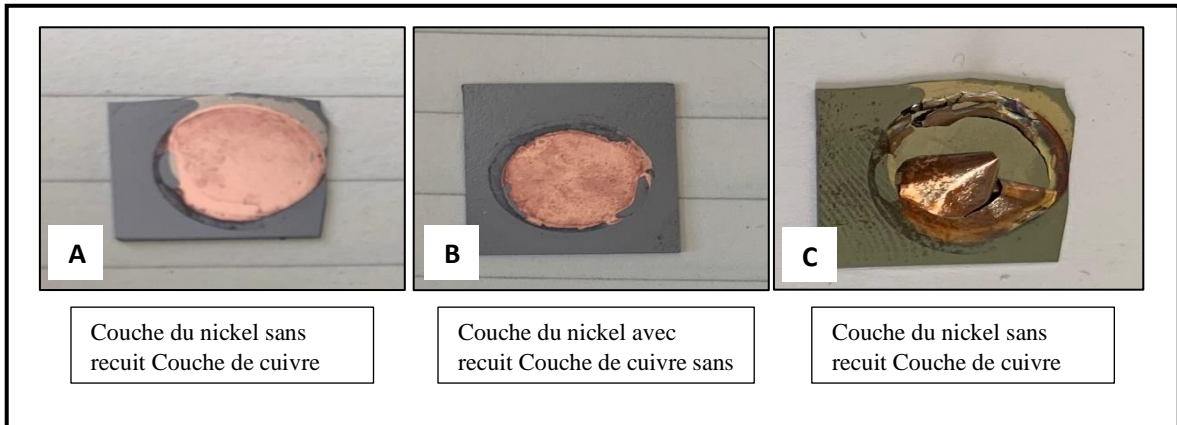


Figure III.9 : Aspect visuel des bicouches Ni/Cu selon différentes séquences de recuit.

Échantillon	Couche de Nickel	Recuit après Ni	Couche de Cuivre	Recuit après CU	Résistance carrée ($m\Omega/\square$)
A	25 mA, 40 s	Non	20 mA, 120 s	Non	37.4
B	25 mA, 40 s	Oui	20 mA, 120 s	Non	16.4
C	25 mA, 40 s	Non	20 mA, 120 s	Oui	16.2

Tableau III.5: Évaluation de la Résistance Carrée des bicouches Ni/Cu selon différentes stratégies de recuit.

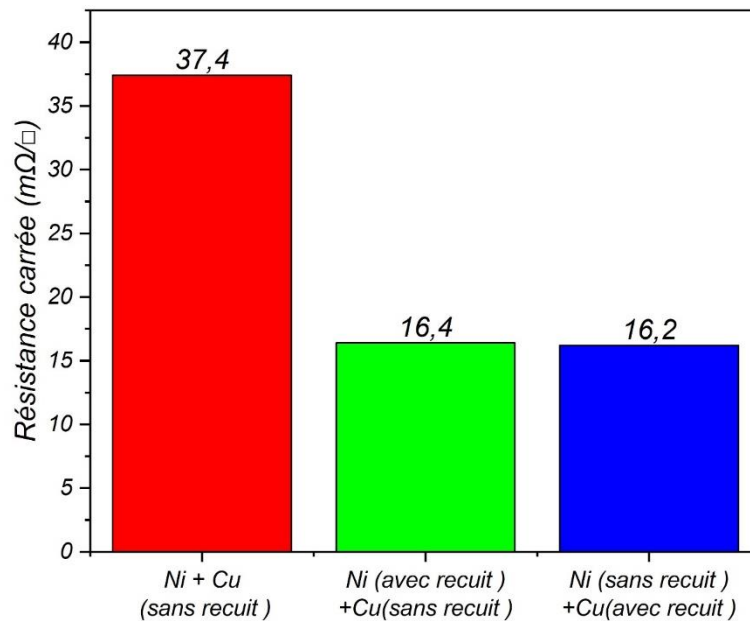


Figure III.10: Histogramme de la R_{\square} des bicouches Ni/Cu selon différentes séquences de recuit.

Analyse et Interprétation des Résultats :

L'examen combiné des valeurs de résistance carrée (Tableau III.5 et Figure III.10) et de l'aspect visuel des dépôts (Figure III.9) permet de dégager les observations et interprétations suivantes :

- Échantillon A (Ni + Cu, sans recuit à aucune étape) :

Cet échantillon de référence, où aucune étape de recuit n'a été appliquée, présente la résistance carrée la plus élevée, s'élevant à $37.4 \text{ m}\Omega/\square$. Visuellement (Figure III.9), le dépôt Ni/Cu apparaît relativement intègre et uniforme, bien que sa conductivité soit la moins bonne des trois. Cette valeur reflète les propriétés intrinsèques des couches "brutes de dépôt" et de leurs interfaces. Dans les films métalliques déposés électrochimiquement, la microstructure dépend fortement des conditions de dépôt. Une absence de recuit peut entraîner une structure amorphe ou désordonnée, avec une taille de grains réduite et une densité de défauts élevée. Ces défauts, tels que les dislocations et les interfaces grain-grain (joints de grains), augmentent la résistivité en entravant le mouvement des porteurs de charge. Des études ont montré que la résistivité des films de Nickel est fortement influencée par la taille des cristallites et la densité des défauts [66]

- Échantillon B (Ni (avec recuit) + Cu (sans recuit)) :

Lorsque la couche de Nickel est recuite avant le dépôt de la couche de Cuivre (qui elle-même n'est pas recuite), la résistance carrée de l'empilement chute de manière abrupte à $16.4 \text{ m}\Omega/\square$. Cela représente une amélioration de plus de 56% par rapport à l'échantillon non recuit. L'aspect visuel de cet échantillon (Figure III.9, centre) est également satisfaisant, montrant une couche de cuivre uniforme sur le Nickel traité. L'amélioration significative de la R_{\square} est principalement attribuée à la formation de siliciure de nickel (NiSi) à l'interface Si/Ni durant le recuit du Nickel. La phase NiSi est reconnue pour sa faible résistivité et sa capacité à former un excellent contact ohmique avec le silicium. Ce contact amélioré à l'interface Si/Ni contribue à réduire la résistance globale de l'empilement. De plus, la surface de NiSi peut constituer un meilleur substrat pour la nucléation et la croissance subséquente d'une couche de Cuivre de haute qualité. Cette réduction de la résistance carrée après post recuit du Ni peut être aussi expliquée par la réduction des défauts cristallins et l'amélioration de la continuité des couches, réduisant les micro-cavités et discontinuités à l'interface. Cela explique pourquoi la résistance carrée atteint un minimum après recuit : la structure est plus ordonnée, moins dissipative [67]

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

- Échantillon C (Ni (sans recuit) + Cu (avec recuit)) :

Dans cette configuration, où la bicouche Ni/Cu complète est recuite après le dépôt des deux métaux, la résistance carrée atteint la valeur la plus faible, $16.2 \text{ m}\Omega/\square$, très proche de celle de l'échantillon B. Du point de vue de la conductivité électrique, cette stratégie est donc également très efficace. La dégradation de la couche de cuivre malgré l'amélioration électrique est un phénomène bien connu dans les systèmes multicouches métal-métal, souvent causé par la diffusion interfaciale excessive ou à l'oxydation de la couche Cu. En effet, à la température de recuit 380°C , les tensions de surface de la couche Cu augmente, ce qui altère l'adhésion du Cuivre au Nickel (sans recuit) et par conséquent décollement du Cuivre [68].

Cependant, l'aspect visuel de cet échantillon (Figure III.9, droite) est radicalement différent et problématique. On observe une dégradation sévère de la couche, avec des signes de décollement, de cloquage ou de réaction excessive. Cette dégradation morphologique, bien qu'elle ne se traduise pas par une augmentation de la R_\square (la mesure a été effectuée sur une zone encore intègre), soulève de sérieuses questions quant à la stabilité thermique et à l'intégrité mécanique de cette configuration. Le recuit simultané des deux couches pourrait induire des contraintes importantes dues aux différences de coefficients de dilatation thermique entre Ni, Cu et Si, ou favoriser des inter-diffusions Ni/Cu plus prononcées, voire une interaction plus agressive du cuivre avec le silicium en l'absence d'une barrière NiSi préalablement stabilisée.

Discussion et Conclusion Préliminaire de cette Section :

En conclusion de cette section, bien que les deux stratégies de recuit améliorent significativement la conductivité des bicouches Ni/Cu ($R_\square \approx 16 \text{ m}\Omega/\square$) par rapport à l'absence de recuit, la dégradation morphologique observée lors du recuit de la bicouche complète rend cette option moins viable. La méthode consistant à recuire la couche de Nickel avant le dépôt de cuivre s'avère donc être le meilleur compromis, permettant d'atteindre une faible résistance carrée tout en maintenant l'intégrité du dépôt. Cette approche favorise probablement la formation d'une interface Si/NiSi stable avant l'introduction du Cuivre, ce qui est essentiel pour les performances et la stabilité du contact.

III.2. Etude de la mobilité électrique des dépôts électrochimique :

En complément des mesures de résistance carrée, la mobilité électrique (μ) des porteurs de charge dans les couches de Nickel et de Cuivre déposées a été étudiée. La mobilité est un paramètre physique fondamental qui caractérise la facilité avec laquelle les porteurs de charge (principalement les électrons dans les métaux conducteurs) se déplacent sous l'influence d'un champ électrique appliqué. Elle est intrinsèquement liée à la conductivité (σ) du matériau par la relation $\sigma = nq\mu$, où n est la concentration des porteurs de charge et q est la charge élémentaire. Une mobilité élevée est généralement indicative d'un matériau de haute qualité cristalline, avec peu de défauts, de joints de grains ou d'impuretés susceptibles de diffuser les porteurs et de limiter leur libre parcours moyen [19, 20]. Dans cette section, nous présentons et analysons les résultats de mobilité obtenus pour les différentes conditions de dépôt électrochimique de Nickel et de Cuivre.

III.2.1. Mobilité Électrique des Couches de Nickel :

III.2.1.1. Influence de l'intensité du courant de dépôt (Temps fixe : 45 s) :

La mobilité électrique des couches de Nickel, déposées en faisant varier l'intensité du courant (15 mA, 20 mA, 25 mA, et 30 mA) pour un temps de dépôt fixe de 45 secondes, est présentée dans le Tableau III.6. L'évolution de cette mobilité en fonction de l'intensité du courant est illustrée graphiquement sur la Figure III.11.

Numéro d'échantillon	Courant (mA)	Temps(s)	Mobilité électrique (cm²/V.s)
1	15	45	41.7
2	20	45	37.6
3	25	45	44.9
4	30	45	85.6

Tableau III.6: Mobilité électrique des couches de Nickel en fonction de l'intensité du courant de dépôt (temps = 45s).

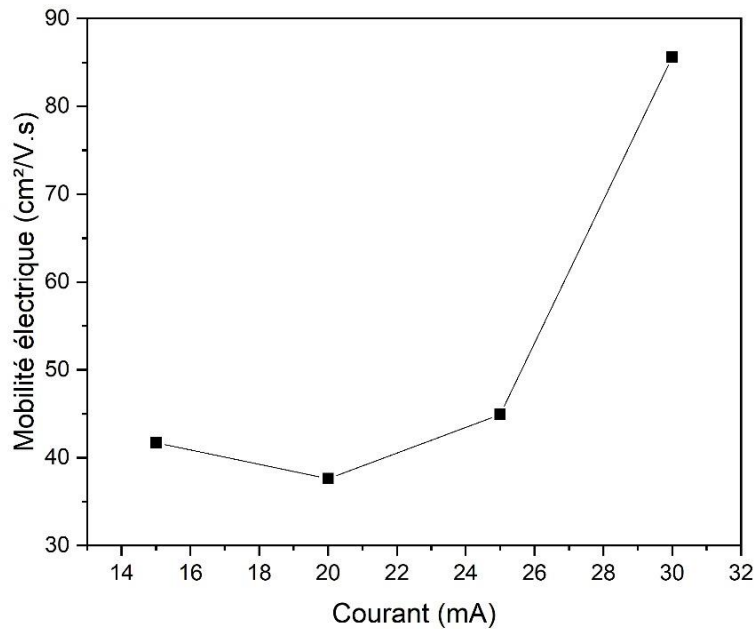


Figure III.11 : Graphe de mobilité électrique du Nickel en fonction du courant de dépôt (temps = 45s).

L'examen des données du Tableau III.6 et de la Figure III.11 indique une variation non monotone de la mobilité électrique avec l'intensité du courant de dépôt. Pour un courant de 15 mA, la mobilité mesurée est de $41.7 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Elle diminue à $37.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ lorsque le courant est augmenté à 20 mA. Par la suite, la mobilité augmente pour atteindre $44.9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ à 25 mA, et enfin la valeur la plus élevée de cette série, $85.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, est obtenue pour un courant de 30 mA.

Dans une recherche similaire à notre travail et en comparaison avec notre étude, Lyu, Y., et al. [69] ont montré que l'augmentation de la densité de courant électrochimique du Nickel entraîne une réduction de la taille des grains. Cette nanostructuration améliore la mobilité des porteurs de charge en réduisant les obstacles au transport électronique, tels que les joints de grains et les défauts cristallins. Une autre recherche de Wang, L., et al. [70] a montré que des densités de courant plus élevées favorisent la formation de films plus denses et plus homogènes, avec une meilleure adhésion au substrat. Cette amélioration de la structure du film peut contribuer à une meilleure conduction électrique.

III.2.1.2. Influence de la durée de dépôt (Courant fixe : 25 mA) :

La mobilité électrique des couches de nickel déposées pour différentes durées (30 s, 35 s, 40 s, et 45 s), avec un courant maintenu constant à 25 mA, est détaillée dans le Tableau III.7. La Figure III.12 illustre l'évolution de la mobilité en fonction du temps de dépôt.

Numéro d'échantillon	Courant (mA)	Temps(s)	Mobilité électrique (cm ² /V.s)
1	25	30	31.6
2	25	35	26.8
3	25	40	41.5
4	25	45	44.9

Tableau III.7: Mobilité électrique des couches de Nickel en fonction du temps de dépôt (courant = 25mA)

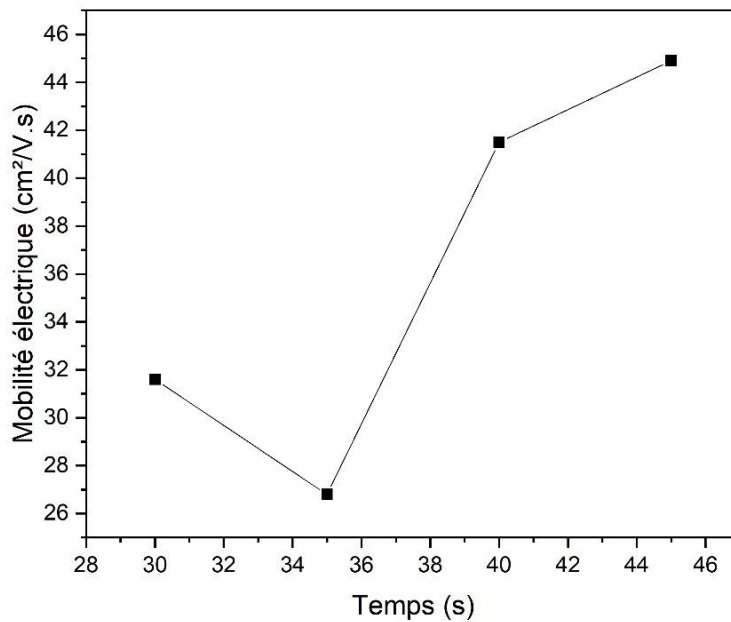


Figure III.12 : Graphe de mobilité électrique du Nickel en fonction du temps de dépôt (courant = 25mA).

L'examen des données du Tableau III.7 et de la Figure III.12 indique une variation non monotone de la mobilité électrique avec l'intensité du courant de dépôt. Pour un courant de 15 mA, la mobilité mesurée est de 41.7 cm²/(V·s). Elle diminue à 37.6 cm²/(V·s) lorsque le courant est augmenté à 20 mA. Par la suite, la mobilité augmente pour atteindre 44.9 cm²/(V·s) à 25 mA, et enfin la valeur la plus élevée de cette série, 85.6 cm²/(V·s), est obtenue pour un courant de 30 mA. Des recherches ont montré que l'augmentation de la densité de courant entraîne une diminution de la taille moyenne des grains dans les revêtements de nickel nanocristallins. Cette nanostructuration peut initialement améliorer la mobilité des porteurs de charge en réduisant les obstacles au transport électronique. Cependant, au-delà d'un certain seuil, la densification excessive peut entraîner une augmentation de la résistivité en raison de la formation de défauts cristallins et de la réduction de la taille des grains [71].

III.2.2. Mobilité Électrique des Couches de Cuivre (dépôt direct sur Silicium) :

III.2.2.1. Influence de l'intensité du courant de dépôt (Temps fixe : 120 s) :

Les valeurs de mobilité électrique pour les couches de cuivre déposées directement sur silicium, en variant l'intensité du courant (20 mA, 25 mA, 27 mA, et 30 mA) pour un temps de dépôt fixe de 120 secondes, sont présentées dans le Tableau III.8. L'évolution correspondante est représentée sur la Figure III.13.

Numéro d'échantillon	Courant (mA)	Temps(s)	Mobilité électrique (cm ² /V.s)
1	20	120	1800
2	25	120	122
3	27	120	1550
4	30	120	1240

Tableau III.8: Mobilité électrique des couches du Cuivre en fonction de l'intensité du courant de dépôt (temps = 120s).

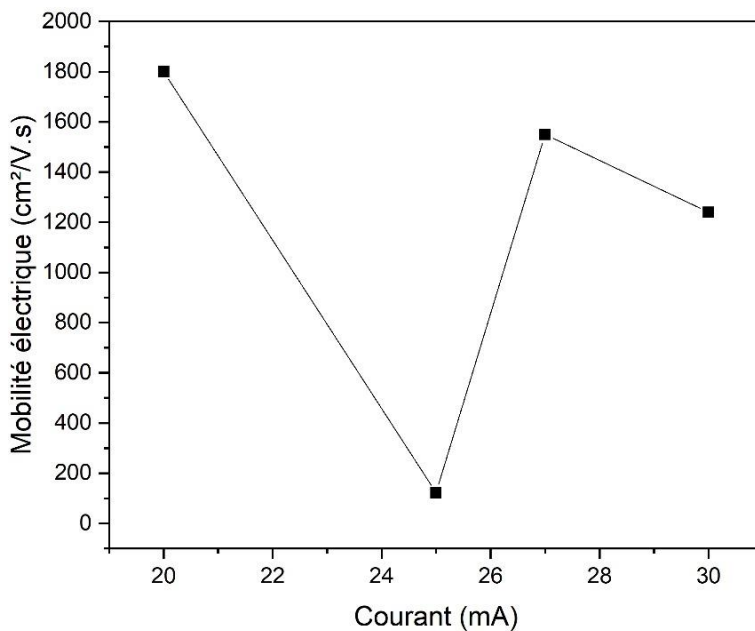


Figure III.13: Graphe de mobilité électrique du Cuivre en fonction du courant de dépôt (temps = 120s).

D'après le Tableau III.8 et la Figure III.13, la mobilité électrique des couches de cuivre déposées directement sur silicium présente des variations très importantes et non linéaires en fonction du courant de dépôt. Une mobilité exceptionnellement élevée de 1800 cm²/(V.s) est mesurée pour un courant de 20 mA.

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Cependant, cette valeur chute drastiquement à $122 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ lorsque le courant est augmenté à 25 mA. Une remontée significative à $1550 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ est observée pour un courant de 27 mA, suivie d'une nouvelle diminution à $1240 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ pour 30 mA. À mesure que la densité de courant augmente, la taille des grains peut également augmenter, ce qui peut initialement améliorer la mobilité en réduisant la densité des joints de grains. Les films de Cuivre présentent généralement une structure nanocristalline avec. Cette nanostructuration peut initialement améliorer la mobilité des porteurs de charge en réduisant les obstacles au transport électronique, tels que les joints de grains et les défauts cristallins [72-73].

III.2.2.2. Influence de la Durée de Dépôt (Courant fixe : 20 mA) :

Enfin, l'influence de la durée de dépôt (60 s, 90 s, 120 s, et 150 s) sur la mobilité électrique des couches de cuivre, pour un courant maintenu constant à 20 mA, est détaillée dans le Tableau III.8. La Figure III.14 illustre cette évolution.

Numéro d'échantillon	Courant (mA)	Temps(s)	Mobilité électrique ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
1	20	60	5.86
2	20	90	67.9
3	20	120	1420
4	20	150	585

Tableau III.9: Mobilité électrique des couches de Cuivre en fonction du temps de dépôt (courant = 20mA)

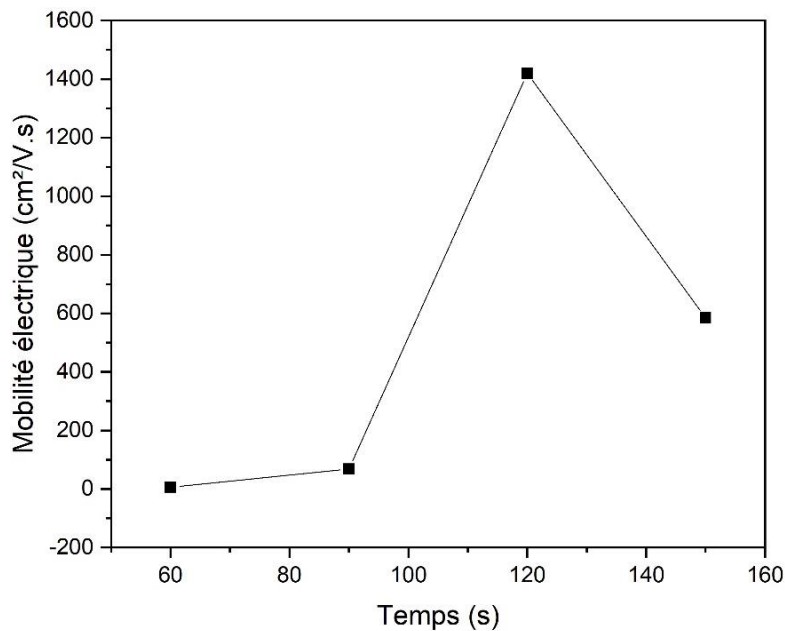


Figure III.14 : Graphe de mobilité électrique du Cuivre en fonction du temps de dépôt (courant = 20mA).

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Le Tableau III.9 et la Figure III.14 indiquent que la mobilité électrique des couches de cuivre déposées directement sur silicium est fortement dépendante du temps de dépôt. Pour la durée la plus courte de 60 s, la mobilité est très faible, s'élevant à $5.86 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Elle augmente notablement à $67.9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ pour un dépôt de 90 s. Une augmentation spectaculaire de la mobilité est ensuite observée à 120 s, où elle atteint une valeur de $1420 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Cependant, en prolongeant davantage le dépôt jusqu'à 150 s, la mobilité chute de manière considérable pour atteindre $585 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Cette amélioration des propriétés électriques est attribuée à une augmentation de la taille des grains, ce qui réduit la densité des joints de grains et améliore la conduction électronique. Cependant, au-delà de 120s, une nouvelle diminution de la mobilité a été observée, probablement en raison de la formation de structures plus grossières et de la porosité accrue du film [74-75].

III.2.3 Mobilité électrique de bicouches Ni/Cu sur Silicium :

L'étude de la mobilité électrique a été étendue aux structures bicouches Ni/Cu, en examinant l'impact de différentes stratégies de recuit. Les conditions de dépôt pour la couche de Nickel (25 mA, 40 s) et la couche de Cuivre (20 mA, 120 s) ont été maintenues constantes pour les trois échantillons comparés ici. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.10 et l'histogramme comparatif de la Figure III.15.

Échantillon	Couche de Nickel	Recuit après Ni	Couche de Cuivre	Recuit après CU	Mobilité électrique ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)
A	25 mA, 40 s	Non	20 mA, 120 s	Non	9.03
B	25 mA, 40 s	Oui	20 mA, 120 s	Non	377
C	25 mA, 40 s	Non	20 mA, 120 s	Oui	316

Tableau III.10: Évaluation de la mobilité électrique des bicouches Ni/Cu selon différentes stratégies de recuit.

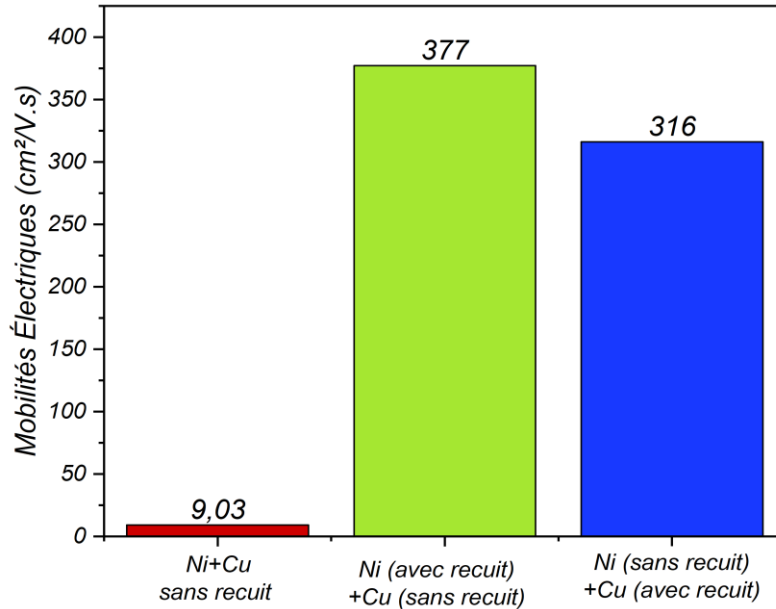


Figure III.15 : Histogramme comparatif de la mobilité électrique pour les échantillons Ni/Cu.

III.2.3.1 Analyse et Interprétation des Résultats :

L'examen de la Figure III.15 et du Tableau III.10 révèle des différences substantielles dans la mobilité électrique des bicouches Ni/Cu en fonction du traitement thermique appliqué :

- Échantillon A (Ni + Cu, sans recuit à aucune étape) :

Cet échantillon, où aucune étape de recuit n'a été effectuée après le dépôt des couches de nickel et de cuivre, présente la mobilité électrique la plus faible, s'élevant à $37.4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

- Échantillon B (Ni (avec recuit) + Cu (sans recuit)) :

Lorsque la couche de Nickel est recuite avant le dépôt de la couche de Cuivre (cette dernière n'étant pas recuite), la mobilité électrique de l'empilement augmente de manière spectaculaire pour atteindre $377 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Cela représente une multiplication par dix par rapport à l'échantillon A.

- Échantillon C (Ni (sans recuit) + Cu (avec recuit)) :

Si la bicouche Ni/Cu complète est recuite après le dépôt des deux métaux, la mobilité électrique obtenue est de $316 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Bien que significativement plus élevée que pour l'échantillon A, cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue lorsque seul le nickel est recuit avant le dépôt du cuivre (Échantillon B).

III.2.3.2 Conclusion Préliminaire de cette Sous-Section (Mobilité des Bicouches) :

En conclusion, le recuit du Nickel avant le dépôt du Cuivre (Échantillon B) s'avère être la stratégie la plus efficace pour obtenir une mobilité globale élevée dans les bicouches Ni/Cu. Cette approche suggère la formation d'une couche de Cuivre de qualité microstructurale supérieure sur une interface Si/NiSi préalablement stabilisée. Bien que le recuit de la bicouche complète (Échantillon C) améliore également la mobilité, la dégradation morphologique induite le rend moins avantageux. La qualité de l'interface sur laquelle le cuivre est déposé apparaît donc cruciale pour ses propriétés de transport finales.

III.2.3.3 Discussion et Conclusion Préliminaire de cette Section :

Les variations significatives de mobilité électrique observées entre les échantillons A, B et C (Figure III.15) soulignent l'impact déterminant des traitements thermiques et de leur séquence sur la qualité des bicouches Ni/Cu.

L'Échantillon A (sans recuit), avec une faible mobilité, reflète les limitations inhérentes aux couches "brutes de dépôt", où la microstructure et la qualité des interfaces Si/Ni et Ni/Cu ne sont pas optimisées pour un transport efficace des porteurs.

L'augmentation spectaculaire de la mobilité pour l'Échantillon B (Ni recuit + Cu) est principalement attribuée à la formation de siliciure de Nickel (NiSi) à l'interface Si/Ni durant le recuit préalable du Nickel [42]. La phase NiSi est reconnue pour améliorer le contact ohmique avec le silicium et peut également servir de meilleur substrat pour la croissance d'une couche de Cuivre subséquente de haute qualité microstructurale, favorisant ainsi une mobilité élevée dans cette dernière.

Pour l'échantillon C (Ni + Cu recuits ensemble), la mobilité confirme les bénéfices du recuit, qui permet la formation de NiSi et améliore la cristallinité du Cuivre. Cependant, la dégradation morphologique sévère observée (cf. Figure III.9) a vraisemblablement limité la mobilité par rapport à l'échantillon B. Cette dégradation peut résulter de contraintes thermiques ou d'inter-diffusions accrues lors du recuit simultané des deux couches non stabilisées.

III.3. Caractérisation Morphologique des Couches Électrodéposées :

Afin de mieux comprendre les propriétés électriques observées (résistance carrée et mobilité) et d'évaluer la qualité des films déposés, une caractérisation morphologique a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette analyse a porté sur la topographie de surface, l'épaisseur des couches et l'évaluation de la porosité.

III.3.1. Morphologie et Porosité des Couches de Nickel :

III.3.1.1. Effet de l'intensité du courant sur la morphologie de surface du Nickel :

La Figure III.16 présente les micrographies MEB de la surface des couches de Nickel déposées à différents courants (15 mA, 20 mA, 25 mA, et 30 mA) pour un temps fixe de 45 secondes.

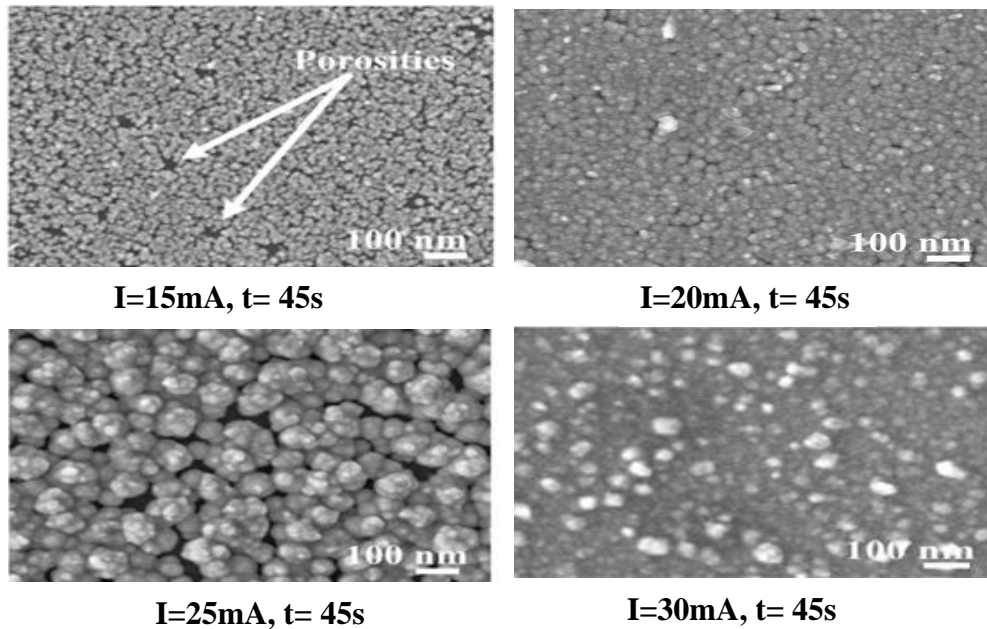


Figure III.16 : Micrographies MEB illustrant l'effet de l'intensité du courant de dépôt sur la morphologie de surface des couches de Nickel

Analyse et interprétation morphologique (Surface Ni) :

L'observation des micrographies de la Figure III.16 révèle une évolution significative de la morphologie de surface du Nickel avec l'augmentation de l'intensité du courant.

À 15 mA la couche apparaît relativement lisse mais présente des porosités notables et des zones qui semblent moins bien couvertes. Cette morphologie est cohérente avec la résistance carrée élevée ($546.5 \text{ m}\Omega/\square$) et la mobilité modérée ($41.7 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) mesurées pour cet échantillon, suggérant un film potentiellement discontinu ou de faible densité. À 20 mA, la surface semble devenir légèrement plus dense, bien que la définition des grains ne soit pas encore très marquée. La porosité semble diminuer par rapport à 15 mA. À 25 mA la morphologie change distinctement. Le dépôt est constitué de grains nodulaires bien formés et coalescents, indiquant une croissance plus tridimensionnelle mais avec une bonne couverture de surface [76]. La densité du film semble nettement améliorée. Cette structure plus dense et mieux formée est en accord avec la baisse significative de la résistance carrée ($286.0 \text{ m}\Omega/\square$) et

l'augmentation de la mobilité ($44.9 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$).

À 30 mA les grains apparaissent légèrement plus petits et plus densément empilés que ceux à 25 mA, avec quelques agglomérats plus brillants (pouvant indiquer une nucléation secondaire ou des amas de plus petits grains). Cette morphologie très dense est en corrélation avec la résistance carrée la plus faible ($259.8 \text{ m}\Omega/\square$) et la mobilité la plus élevée ($85.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) obtenues pour cette série, suggérant une excellente continuité et qualité cristalline du film.

III.3.1.2. Épaisseur et porosité de la couche de Nickel en fonction du courant :

L'épaisseur des couches de Nickel et leur densité de porosité ont également été évaluées en fonction de l'intensité du courant de dépôt (pour un temps fixe de 45s). La Figure III.17 illustre la variation de l'épaisseur de la couche de Nickel, et la Figure III.18 montre l'évolution de sa densité de porosité. Une image représentative en section transverse d'une couche de Nickel est également présentée.

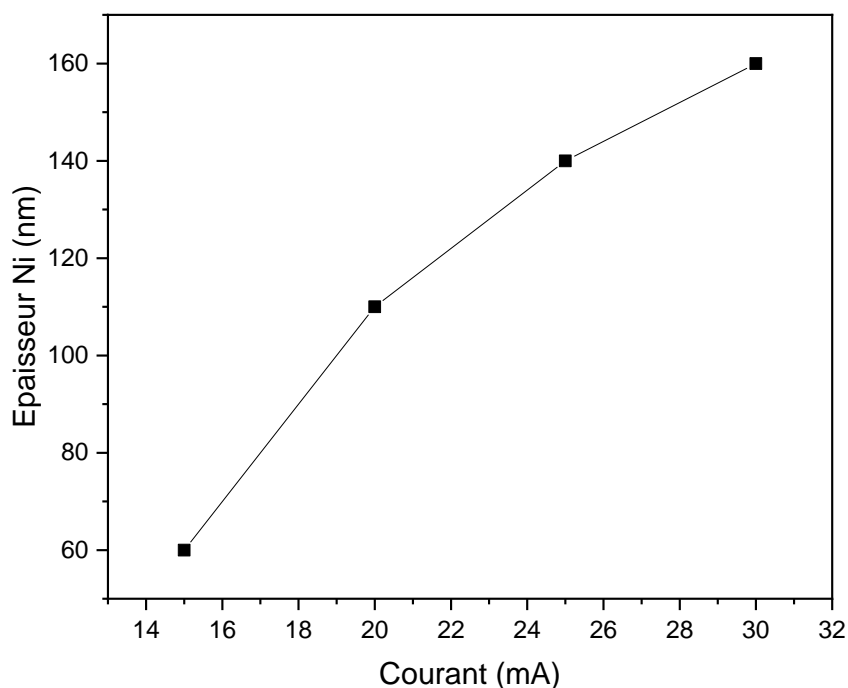


Figure III.17 : Influence du courant électrochimique sur l'épaisseur de la couche Ni

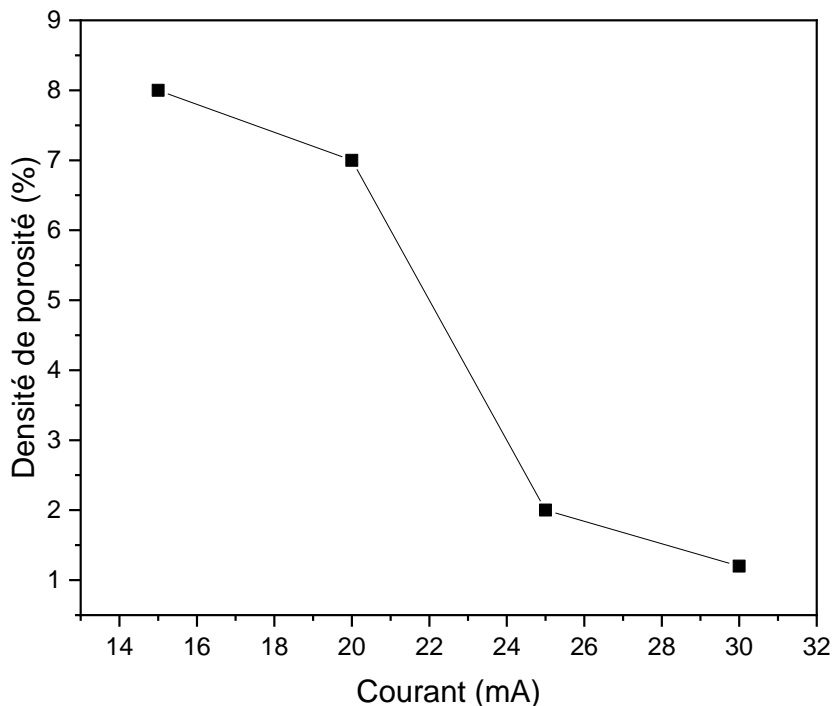


Figure III.18 : Variation de la densité de porosité de la couche Ni en fonction du courant électrochimique

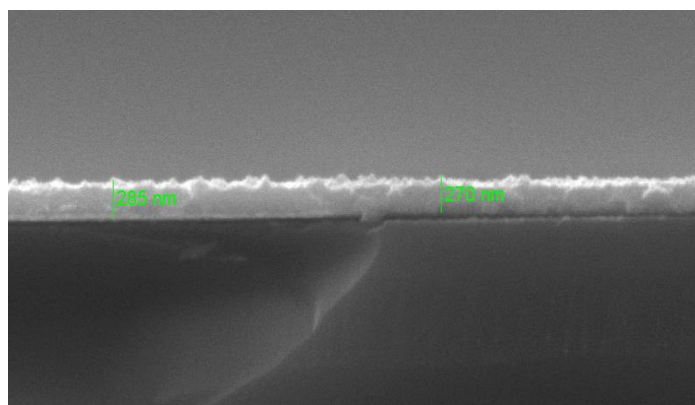


Figure III.19 : Image MEB en section de la couche Ni pour une densité de courant électrochimique 25mA et un temps de dépôt 45s

- **Analyse et interprétation de l'épaisseur et de la porosité du Nickel :**

Comme illustré par la Figure III.18, l'épaisseur de la couche de Nickel augmente de manière quasi linéaire avec l'intensité du courant de dépôt, passant d'environ 60 nm à 15 mA à près de 160 nm à 30 mA. Cette augmentation est une conséquence directe de la loi de Faraday, qui stipule que la masse de matière déposée est proportionnelle à la charge électrique passée (et donc au courant pour un temps fixe) [43].

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

L'accroissement de l'épaisseur est un facteur déterminant dans la réduction de la résistance carrée observée précédemment.

Parallèlement, la Figure III.17 montre une diminution marquée de la densité de porosité de la couche de Nickel lorsque le courant de dépôt augmente. La porosité estimée chute d'environ 8% à 15 mA à une valeur inférieure à 2% à 30 mA. Une porosité plus faible indique un film plus dense et plus compact [44]. Cette réduction de la porosité, combinée à l'augmentation de l'épaisseur, contribue significativement à l'amélioration des propriétés électriques. Un film moins poreux offre moins d'obstacles à la conduction des électrons et une meilleure intégrité mécanique. La morphologie de surface plus homogène et dense observée par MEB (Figure III.16) à des courants plus élevés est le reflet direct de cette diminution de la porosité interne du film.

En conclusion pour le Nickel, l'augmentation de l'intensité du courant de dépôt jusqu'à 30 mA (pour un temps de 45s) est bénéfique car elle conduit à la formation de couches plus épaisses, significativement moins poreuses, et présentant une morphologie de surface plus uniforme et dense. Ces améliorations structurales et morphologiques expliquent de manière cohérente l'optimisation des propriétés électriques (diminution de R_{\square} et augmentation de la mobilité) observée dans ces conditions.

III.3.2. Caractérisation morphologique des couches de Cuivre :

La morphologie et l'épaisseur des couches de cuivre déposées directement sur silicium ont également été examinées par MEB afin de corréliser leurs caractéristiques structurales avec les propriétés électriques mesurées précédemment.

III.3.2.1. Effet de l'intensité du courant sur la morphologie de surface du Cuivre :

La Figure III.16 présente les micrographies MEB de la surface des couches de Cuivre déposées à différentes intensités de courant (15 mA et 30 mA) pour un temps de dépôt fixe de 120 secondes.

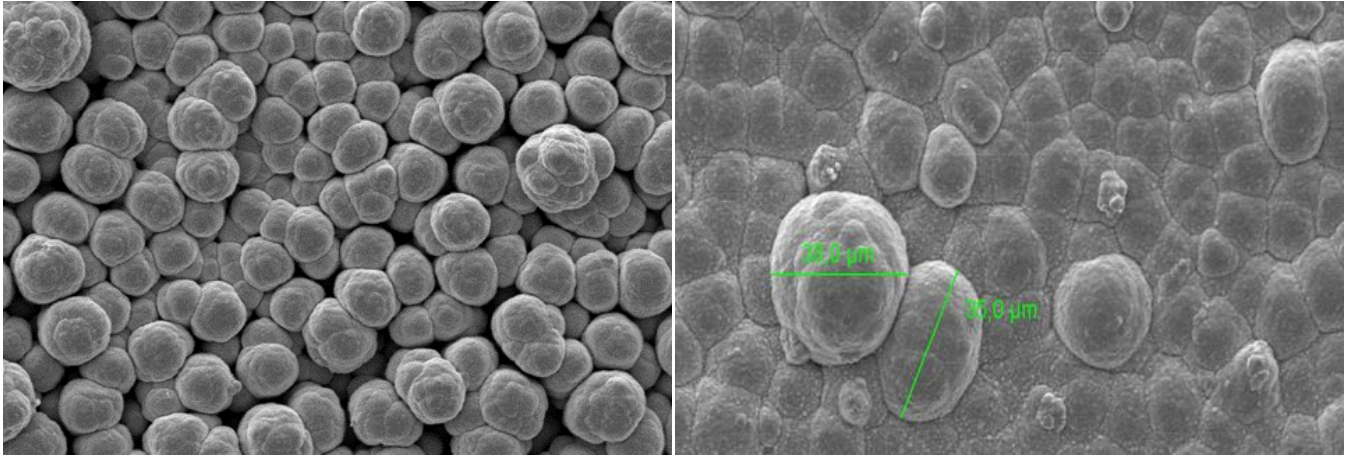


Figure III.20 : Micrographies MEB illustrant l'effet de l'intensité du courant de dépôt sur la morphologie de surface des couches de Cuivre : (gauche) $I=15\text{mA}$, (droite) $I=30\text{mA}$.

- **Analyse et interprétation de l'épaisseur et de la porosité du Cuivre :**

L'observation de la Figure III.20 révèle des morphologies de surface distinctes pour les dépôts de cuivre selon l'intensité du courant appliquée.

À 15 mA (Figure III.20, gauche), le film de Cuivre présente une structure à grains globulaires, de taille relativement uniforme et densément agencés, suggérant une croissance homogène et une bonne compacité. En revanche, à 30 mA (Figure III.20, droite), la morphologie est caractérisée par des grains significativement plus gros et plus hétérogènes en taille, certains atteignant plusieurs dizaines de micromètres. La surface globale apparaît plus rugueuse et potentiellement moins compacte.

Ces changements morphologiques avec la densité de courant sont typiques du processus d'électrodéposition : des courants plus faibles tendent à produire des structures plus fines et denses, tandis que des courants plus élevés peuvent favoriser une croissance plus rapide et des grains plus grossiers, parfois au détriment de l'uniformité. Ce comportement a été mis en évidence par Mathur et Gupta [45], qui montrent que l'augmentation de la densité de courant entraîne une croissance non uniforme des grains de cuivre, une augmentation de la rugosité de surface et une évolution vers des structures dendritiques ou en feuillets selon les conditions expérimentales. Ces différences structurales (taille de grain, rugosité) sont susceptibles d'influencer la mobilité des porteurs de charge, ce qui pourrait contribuer aux variations non monotones de mobilité observées précédemment (cf. Section III.2.2.1).

III.3.2.2. Influence de l'intensité du courant sur l'épaisseur des couches de Cuivre :

L'évolution de l'épaisseur des couches de cuivre en fonction de l'intensité du courant de dépôt (pour un temps fixe de 120s) est illustrée sur la Figure III.21.

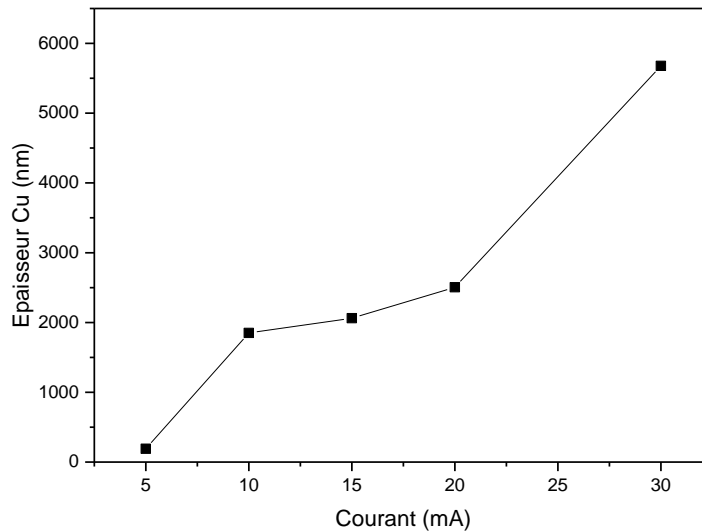


Figure III.21 : Influence du courant électrochimique sur l'épaisseur de la couche Cu

• **Analyse et interprétation de l'épaisseur et de la porosité du Cuivre :**

La Figure III.21 illustre l'augmentation significative et continue de l'épaisseur de la couche de cuivre avec l'intensité du courant de dépôt. L'épaisseur mesurée varie d'environ 200 nm à 5 mA jusqu'à près de 5700 nm (5.7 μm) à 30 mA, avec une progression particulièrement marquée entre 20 mA et 30 mA.

Comme observé précédemment pour le dépôt de Nickel (cf. Section III.3.1.2), cette augmentation de l'épaisseur avec le courant est une conséquence directe des principes de l'électrodéposition, notamment la loi de Faraday. En effet, pour un temps de dépôt fixe, un courant plus élevé implique une plus grande quantité de charge électrique transférée, résultant en un dépôt d'une plus grande masse de cuivre et donc en une épaisseur de film accrue [77].

Cette forte augmentation de l'épaisseur de la couche de cuivre en fonction du courant est le facteur déterminant qui explique la diminution continue de la résistance carrée observée pour ces échantillons (cf. Section III.2.2.1 et Tableau III.8).

III.3.3. Discussion générale de la caractérisation morphologique :

En conclusion de cette étude morphologique, il est clair que les paramètres d'électrodéposition, et singulièrement l'intensité du courant, sont des leviers essentiels pour moduler l'épaisseur, la compacité et la microstructure des films de Nickel et de Cuivre. Pour le Nickel, une corrélation directe entre une structure améliorée (plus épaisse, moins poreuse) et des propriétés électriques supérieures a été établie.

Dans le cas du Cuivre, si l'épaisseur reste le facteur dominant pour la résistance carrée, sa morphologie plus sensible aux variations de courant suggère qu'un ajustement précis des conditions de croissance est indispensable pour optimiser la mobilité. Ces constats soulignent l'importance d'une approche intégrée, considérant l'impact du procédé sur la structure à fine échelle pour prédire et améliorer les performances électriques des contacts métalliques.

III.4. Caractérisation des interfaces par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) :

Afin d'investiguer plus en détail les propriétés des interfaces formées et les processus électrochimiques se déroulant lors des étapes de métallisation du Nickel ou du Cuivre, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées. L'EIS est une technique non destructive puissante qui permet de sonder la réponse d'un système électrochimique à une petite perturbation de potentiel alternatif sur une large gamme de fréquences. L'analyse des spectres d'impédance peut fournir des informations sur la résistance de la solution, les processus de transfert de charge aux interfaces, les phénomènes de diffusion, et les propriétés capacitives des doubles couches électriques [34]. Dans cette étude, l'EIS a été employée pour caractériser les couches de nickel déposées à différentes durées.

III.4.1. Influence de la durée de dépôt du Nickel sur les propriétés d'impédance (Courant fixe : 25 mA):

Dans cette sous-section, nous analysons l'influence de la durée de dépôt de la couche de Nickel (pour un courant fixe de 25 mA) sur sa réponse en impédance. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons préparés avec des temps de dépôt de 30 s, 40 s, 45 s et 50 s. L'objectif est de corrélérer les modifications observées dans les spectres d'impédance (diagrammes de Nyquist et de Bode) avec l'évolution de l'épaisseur et de la structure de la couche de Nickel.

III.4.1.1 Analyse de la variation des courbes de Nyquist des couches de Nickel en fonction du temps de dépôt :

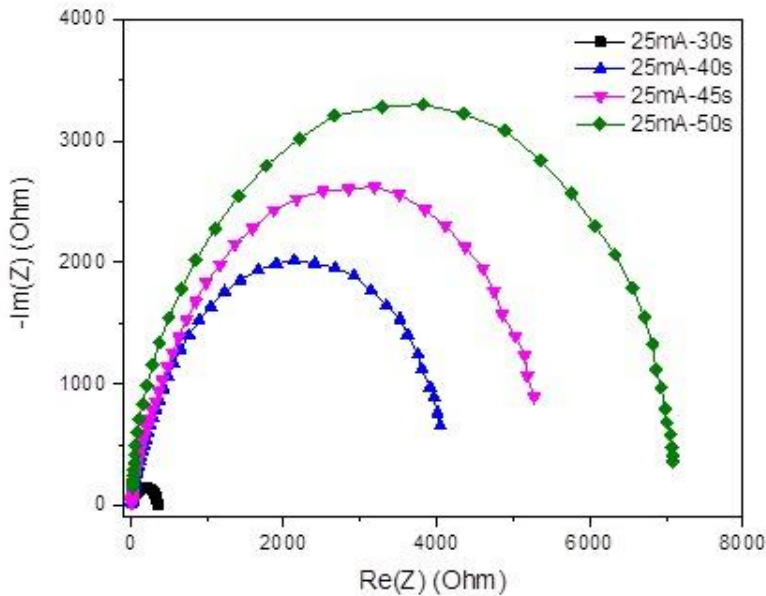


Figure III.22 : Influence du courant électrochimique sur l'épaisseur de la couche Ni

L'ensemble des réponses d'impédance des films de Nickel (Figure III.22) présente des demi-cercles centrés sur l'axe des abscisses, pouvant être représentés par le circuit équivalent de Randles.

Lorsque le temps de dépôt du nickel augmente, la courbe de Nyquist se décale vers des valeurs plus élevées de la partie réelle ($Re(Z)$) de l'impédance ce qui apparaît comme un élargissement du diamètre du demi-cercle sur la courbe de Nyquist. En spectroscopie d'impédance, la partie réelle de la courbe de Nyquist est principalement associée à la résistance dans le système. Dans notre cas, c'est la résistance de transfert de charge. Un décalage vers la droite suggère donc une augmentation de la résistance de transfert de charge et non pas à la résistance série du système, puisque toutes les courbes Nyquist des couches Ni démarrent du même point. Cette augmentation de la résistance de transfert se traduit par l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Nickel ainsi qu'à l'amélioration de la structure qui devienne plus compacte et moins poreuse. Une couche plus épaisse peut engendrer une barrière plus importante pour le transport d'électrons. Une autre hypothèse complémentaire, c'est la possibilité de formation de couches oxydées (NiO , $Ni(OH)_2$), surtout que dans notre étude le processus se fait en ambiance à l'air. Contrairement à ce qui a été trouvé par Shulan Wang [45] pour des couches de Ni déposées par pulvérisation cathodique magnétron, ont observé la diminution de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche Ni et aussi à l'augmentation de la taille des grains.

D'après J.A. Venables [46], Lors du dépôt de films métalliques sur un substrat diélectrique, de petits nucléons se forment d'abord, suivis d'îlots métalliques réguliers et d'un réseau discontinu, puis d'un film métallique continu. Le transfert de charge des électrodes à film métallique nanométrique est fortement affecté par les phénomènes de diffusion et de diffusion (ou dispersion) des électrons, ce qui entraîne une résistance élevée au transfert de charge. La granulométrie et la morphologie de surface des films métalliques sont également influencées par leur épaisseur [47]. Ce qui est démontré lors de l'observation des échantillons de Ni par MEB (Figure III.17).

III.4.1.2 Analyse de la variation des courbes de Bode des couches de Nickel en fonction du temps de Dépôt :

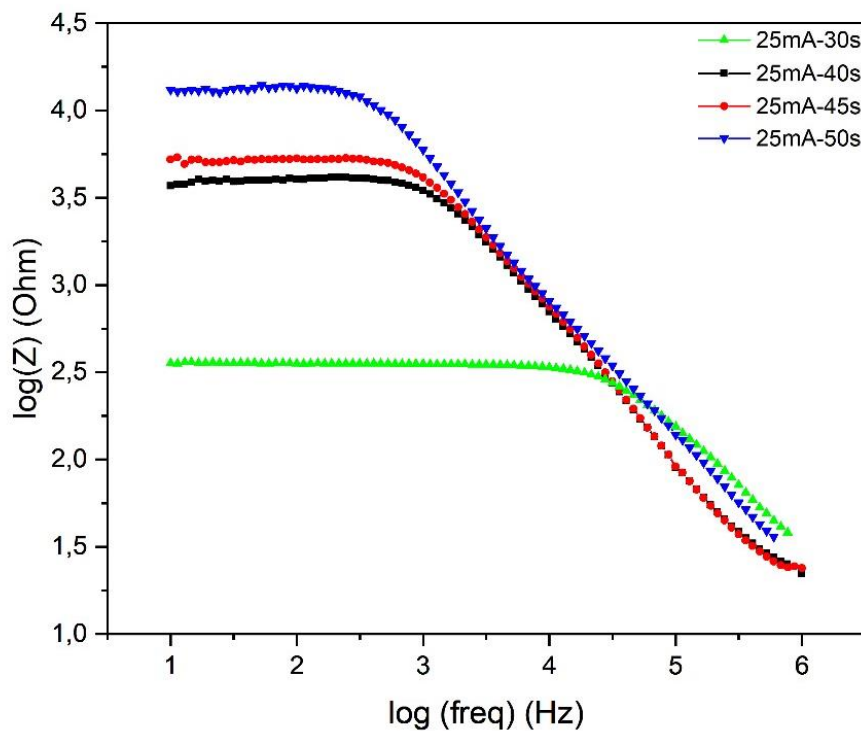


Figure III.23 : Diagramme de Bode - Module de l'Impédance ($\log|Z|$ vs $\log(\text{freq})$)

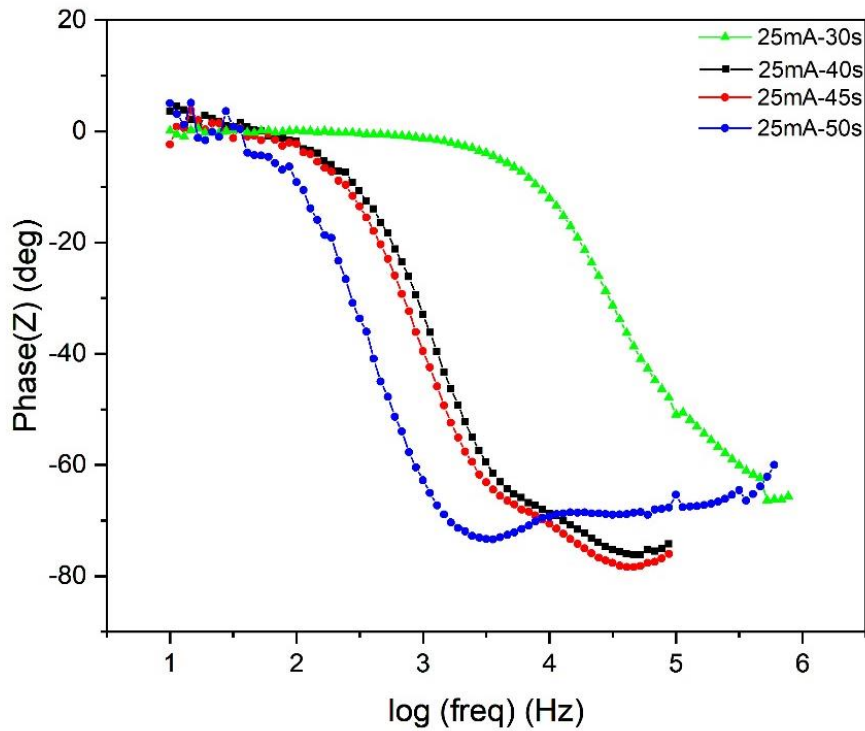


Figure III.24 : Diagramme de Bode - Angle de Phase (Phase vs log(freq))

- **Diagramme de Bode – Module de l'impédance (log|Z| vs log(f)) :**

La Figure III.23 montre l'évolution du module de l'impédance $|Z|$ en fonction de la fréquence, pour différentes durées de dépôt du Nickel, mesurées par spectroscopie d'impédance en condition "à sec" (sans électrolyte liquide). Dans cette configuration, l'interface film/électrode et la structure du dépôt contrôlent directement la réponse électrochimique.

À basses fréquences, on observe une nette augmentation de $|Z|$ avec le temps de dépôt. Cette tendance reflète l'augmentation de la résistance totale du système, dominée par la résistance de transfert de charge R_{ct} à travers la couche de Nickel déposée. Cela indique que les films plus épais ou plus compacts présentent une barrière électronique plus importante, comme suggéré par les résultats des courbes de Nyquist (Figure III.22) [49].

À hautes fréquences, toutes les courbes convergent vers une valeur similaire de $|Z|$, ce qui montre que la résistance de contact ou la résistance série R_s (associée au support ou à la connectique) reste inchangée d'un échantillon à l'autre.

Dans la zone de fréquences intermédiaires, la pente de -1 en échelle logarithmique est caractéristique d'un comportement capacitif idéal, suggérant la présence d'une capacité interfaciale typique des systèmes diélectriques ou à interfaces polarisables, modélisée ici par une capacité de type C_{dl} [50].

• **Diagramme de Bode – Phase de l'impédance (Phase vs $\log(f)$) :**

La Figure III.24 présente la variation de l'angle de phase en fonction de la fréquence pour les différents temps de dépôt. Chaque courbe montre un seul pic de phase négatif, indicatif d'un système à une seule constante de temps dominante, ce qui est cohérent avec un circuit équivalent de type Randles (Figure III.25) simplifié et modalisé par l'équation suivante : **$R_s - (R_{ct} || C_{dl})$**

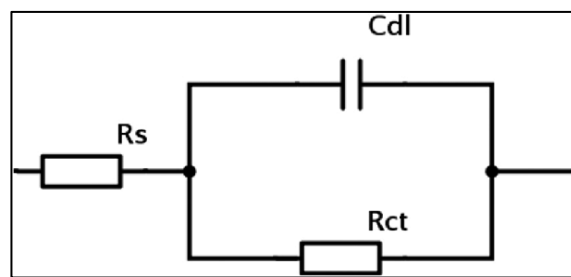


Figure III.25 : Circuit équivalent de type Randles

La fréquence à laquelle le minimum de phase est atteint correspond à la fréquence caractéristique du système, définie par la relation : **$f_{max} = 1 / (2\pi \cdot R_{ct} \cdot C_{dl})$**

On observe que ce minimum se décale légèrement vers les basses fréquences avec l'augmentation du temps de dépôt. Ce phénomène suggère une augmentation du produit $R_{ct} \cdot C_{dl}$, soit par :

- Une augmentation de la résistance de transfert de charge R_{ct} , comme observée dans les autres figures,
- Une modification de la capacité apparente C_{dl} , influencée par la surface effective, la densité ou la rugosité du film sec [49-50].

Ce comportement est typique des matériaux semi-conducteurs ou métalliques où la réponse capacitive dépend fortement de la morphologie et de la microstructure, surtout en absence d'électrolyte liquide.

III.4.1.3 Analyse de la résistance de transfert de charge en fonction du temps de dépôt

La Figure III.26 représente l'évolution de la résistance de transfert de charge (R_{ct} , extraite des diagrammes de Nyquist, en fonction du temps de dépôt du nickel (pour un courant de 25 mA). Cette figure confirme quantitativement l'observation qualitative faite à partir des diagrammes de Nyquist : la R_{ct} augmente de manière quasi linéaire (ou du moins de façon monotone croissante) avec l'augmentation de la durée du dépôt.

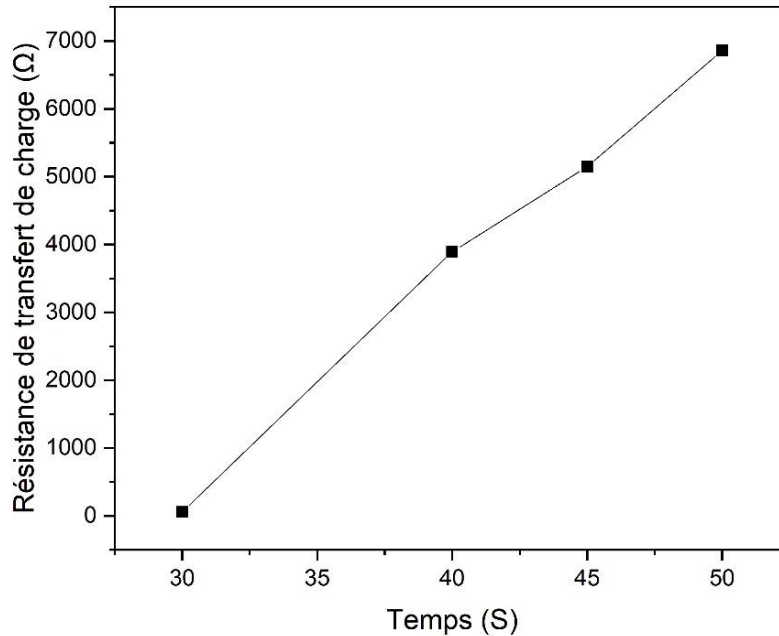


Figure III.26 : Résistance de transfert de charge en fonction du temps avec un courant de dépôt électrochimique de 25 mA

Cette augmentation de R_{ct} peut s'expliquer par un facteur principal :

L'épaississement de la couche de Nickel, qui rend le film plus compact et donc moins perméable au transport électronique à travers l'interface.

Ce comportement est en contradiction avec celui rapporté par Shulan Wang et al. [54], qui ont observé une diminution de R_{ct} avec l'augmentation de l'épaisseur des films de Nickel obtenus par pulvérisation cathodique. Cette différence peut être attribuée aux conditions expérimentales distinctes : dans le cas de Wang, le dépôt est réalisé sous vide, limitant la formation de couches passives, tandis que dans notre cas, les conditions ambiantes peuvent favoriser l'oxydation superficielle.

Le comportement observé reste compatible avec les modèles de croissance de films minces décrits par Venables [47], où la formation d'îlots métalliques précède leur coalescence en un film continu. Toutefois, l'accroissement de R_{ct} suggère que l'épaississement du film ne se traduit pas seulement par une amélioration de la conduction, mais aussi par une modification de la structure de surface ou de l'état chimique, défavorable au transfert de charge.

III.4.2 Influence de la durée de dépôt du Cuivre sur les propriétés d'impédance (Courant fixe : 20 mA) :

Dans cette sous-section, nous analysons l'influence de la durée de dépôt de la couche de cuivre (pour un courant fixe de 20 mA, et déposée directement sur silicium) sur sa réponse en impédance. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons préparés avec des temps de dépôt de 60 s, 90 s, 120 s et 150 s. L'objectif est de corréler les modifications observées dans les spectres d'impédance (diagrammes de Nyquist et de Bode) avec l'évolution de l'épaisseur et de la structure de la couche de Cuivre.

III.4.2.1 Analyse de la variation des courbes de Nyquist des couches de Cuivre en fonction du temps de dépôt:

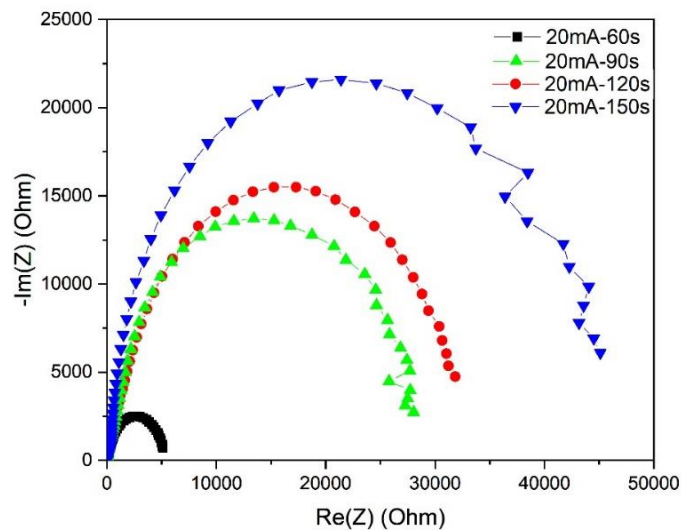


Figure III.27 : Influence du courant électrochimique sur l'épaisseur de la couche Cu

Les courbes de Nyquist obtenues pour les films de cuivre déposés à différentes durées (60s, 90s, 120s, et 150 s, sous un courant de 20 mA) présentent des demi-cercles caractéristiques, avec une légère dépression de leur centre. Cela suggère que le comportement peut être modélisé par un circuit équivalent de type Randles modifié par un élément à phase constante (CPE), afin de prendre en compte les hétérogénéités de surface du film métallique [51].

On observe une augmentation nette du diamètre des arcs avec le temps de dépôt, ce qui reflète une hausse significative de la résistance de transfert de charge R_{ct} . Le fait que toutes les courbes partagent un point de départ commun à haute fréquence indique que la résistance série R_s (contacts, électrolyte) reste globalement

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

constante ; l'évolution de l'impédance est donc principalement due à des modifications interfaciales au sein des couches de Cuivre [52].

Contrairement à l'hypothèse classique selon laquelle une couche métallique plus épaisse améliore la conduction, les résultats ici montrent que R_{ct} augmente avec l'épaisseur. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce comportement :

- Formation d'oxydes de cuivre (Cu_2O , CuO) en surface, favorisée par l'exposition à l'air ambiant. Ces oxydes, de nature semi-conductrice ou isolante, peuvent créer une barrière interfaciale au transfert électronique [53-54].
- Évolution de la morphologie de surface : une augmentation de l'épaisseur peut conduire à une baisse de la surface électrochimiquement active en raison de la compaction, de la rugosité ou de la passivation partielle de la surface, réduisant le nombre de sites réactifs disponibles [55].
- Effets de l'interface Cu/Si : dans les dépôts directs sur substrat de silicium, cette interface peut avoir un rôle non négligeable sur la réponse d'impédance, notamment si des phénomènes de diffusion interfaciale ou de formation de phases intermétalliques apparaissent à plus forte épaisseur [56].

Les mécanismes de croissance décrits par J.A. Venables restent pertinents : nucléation, formation d'îlots, puis coalescence en un film continu [57]. Cependant, une fois ce film formé, l'évolution de l'environnement interfacial en particulier l'oxydation progressive en conditions ambiantes semble devenir dominante et limiter l'efficacité du transfert de charge.

Ce comportement met en évidence l'importance des conditions de dépôt (air ambiant vs. Vide) et des propriétés chimiques spécifiques du cuivre sur la réponse électrochimique. L'observation complémentaire réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de vérifier visuellement les changements de granulométrie et de morphologie de surface.

III.4.2.2 Analyse de la variation des courbes de Bode des couches de Cuivre en fonction du temps de dépôt :

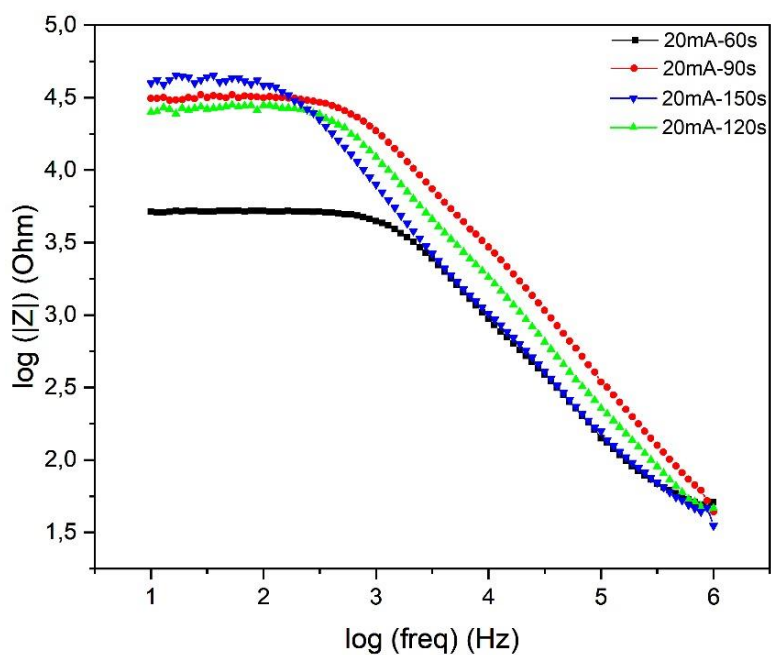


Figure III.28 : Diagramme de Bode - Module de l'Impédance ($\log|Z|$ vs $\log(\text{freq})$)

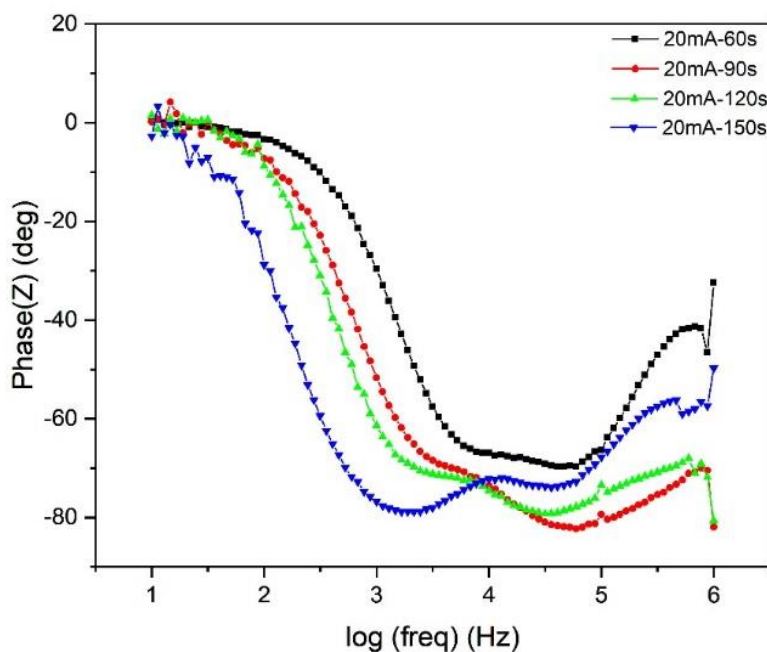


Figure III.29 : Diagramme de Bode - Angle de Phase (Phase vs $\log(\text{freq})$)

- **Diagramme de Bode – Module de l'impédance ($\log|Z|$ vs $\log(f)$) :**

La Figure III.28 montre l'évolution du module de l'impédance $|Z|$ en fonction de la fréquence pour les couches de cuivre déposées à différentes durées (60 s à 150 s). Comme observé précédemment pour le Nickel, une augmentation de $|Z|$ à basses fréquences est constatée avec l'allongement du temps de dépôt, indiquant une hausse de la résistance de transfert de charge. Les courbes convergent à haute fréquence, confirmant une R_s stable. La zone intermédiaire présente un comportement capacitif plus marqué pour les dépôts les plus longs, tandis que celui du dépôt à 60 s reste plus dispersé, reflétant une constante de temps plus faible.

- **Diagramme de Bode – Phase de l'impédance (Phase vs $\log(f)$) :**

La Figure III.29 présente les courbes de phase de l'impédance en fonction de la fréquence pour différentes durées de dépôt du cuivre.

Toutes les courbes affichent un minimum de phase unique, signe d'un système régi par une constante de temps dominante. Comme pour le Nickel, une profondeur accrue du minimum et son décalage vers les basses fréquences sont observés avec l'augmentation du temps de dépôt, traduisant une augmentation du produit $R_{ct}C_{dl}$. Ces variations sont attribuées principalement à l'augmentation de R_{ct} , déjà mise en évidence dans la Figure III.27.

III.4.2.3 Analyse de la résistance de transfert de charge en fonction du temps de dépôt :

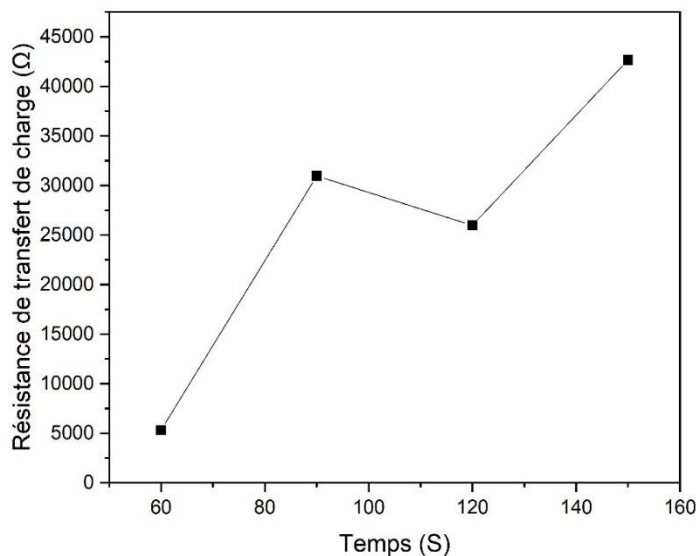


Figure III.30 : R_{ct} en fonction du temps avec un courant de dépôt électrochimique de 20 mA pour une couche de Cuivre

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

La Figure III.30 illustre l'évolution de la R_{ct} , extraite des mesures de spectroscopie d'impédance, en fonction de la durée de dépôt pour les couches de Cuivre réalisées avec un courant constant de 20 mA.

Cette figure confirme quantitativement les tendances générales observées sur les diagrammes de Nyquist et de Bode pour le Cuivre. On note une augmentation globale de la R_{ct} avec l'allongement du temps de dépôt. Plus spécifiquement :

- Pour un temps de dépôt de 60 s, la R_{ct} présente sa valeur la plus faible, se situant aux alentours de 5000 Ω .
- Une augmentation significative de la R_{ct} est observée lorsque le temps de dépôt passe à 90 s, la valeur atteignant environ 31000 Ω .
- À 120 s, la R_{ct} enregistre une légère baisse par rapport à la valeur à 90 s, se positionnant aux environs de 26000 Ω .
- Finalement, pour le temps de dépôt le plus long de la série, 150 s, la R_{ct} atteint sa valeur la plus élevée, dépassant 42000 Ω .

La variation monotone de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) en fonction du temps de dépôt des couches de cuivre peut être attribuée à des changements dans la microstructure du film, tels que l'augmentation de la taille des grains et la réduction de la porosité. Ces modifications influencent directement les propriétés électrochimiques du film, comme l'indiquent les études récentes [75]. D'autre part, Cette évolution non monotone de la R_{ct} avec la durée de dépôt suggère que les mécanismes influençant le transfert de charge à l'interface du Cuivre sont complexes et ne dépendent pas uniquement de l'épaisseur du film métallique.

III.4. 3. Analyse de la R_{ct} pour les bicouches :

Après avoir caractérisé les propriétés d'impédance des couches individuelles de Nickel et de Cuivre, l'analyse s'est étendue aux structures bicouches Ni/Cu. L'objectif de cette section est d'évaluer comment différentes séquences de dépôt et de recuit influencent la résistance de transfert de charge de l'empilement complet, lorsque les mesures d'impédance électrochimique (EIS) sont effectuées "à sec" (sans électrolyte liquide). Ces mesures de R_{ct} , extraites des spectres d'impédance, fournissent des informations sur la facilité avec laquelle les charges électriques traversent les interfaces formées (Si/Ni, Ni/Cu) et la surface du métal exposée à l'environnement ambiant.

Les conditions de fabrication des trois types d'échantillons bicouches (A, B, et C) et les valeurs de R_{ct} correspondantes sont présentées dans le Tableau III.11.

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Échantillon	Couche de Nickel	Recuit après Ni	Couche de Cuivre	Recuit après CU	Résistance de transfert de charge KΩ
A	25 mA, 40 s	Non	20 mA, 120 s	Non	10.9
B	25 mA, 40 s	Oui	20 mA, 120 s	Non	348.2
C	25 mA, 40 s	Non	20 mA, 120 s	Oui	17.7

Tableau III.11: Évaluation de la R_{ct} des bicouches Ni/Cu

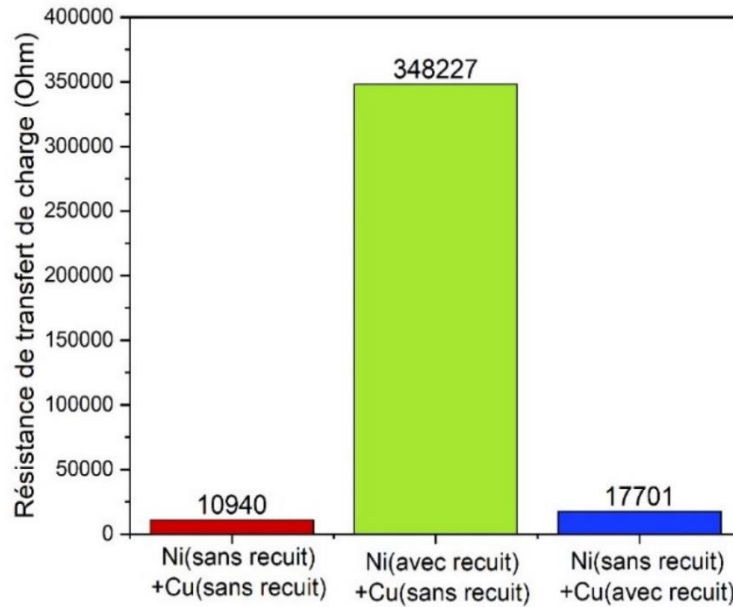


Figure III.31 : Histogramme de l'évolution des bicouche A, B et C

III.4.3.1 Analyse de la variation des courbes de Nyquist des bicouches Ni/Cu en fonction du recuit :

La Figure III. 32 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour les trois configurations de bicouches Ni/Cu, qui diffèrent par les étapes de recuit appliquées. La partie gauche de la figure montre une vue d'ensemble, tandis que la partie droite offre un agrandissement de la région des plus faibles impédances.

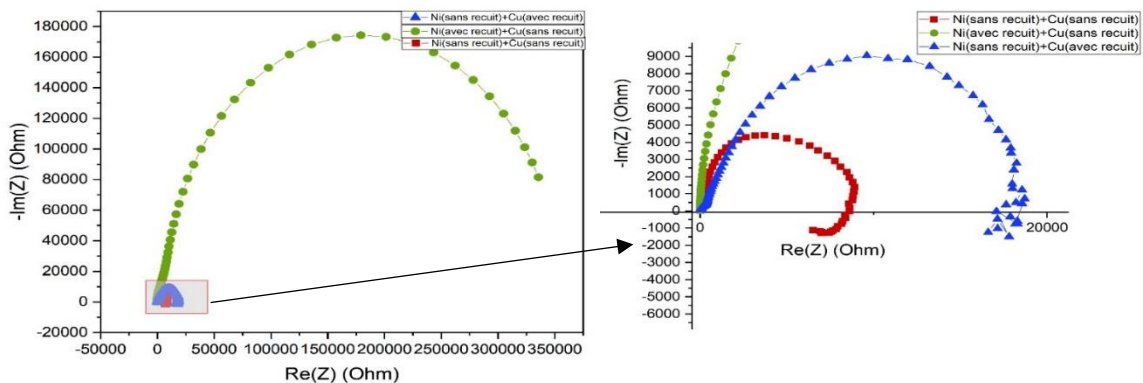


Figure III.32 : Diagramme de Nyquist pour les trois échantillons A, B et C

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Les spectres d'impédance conservent une forme générale de demi-cercle, dont le diamètre est directement corrélé à la résistance de transfert de charge du système, déduite de l'intersection avec l'axe $\text{Re}(Z)$,

- Échantillon A (Ni + Cu, sans recuit à aucune étape) :

Le diagramme de Nyquist (carrés rouges, Figure III.32) présente le demi-cercle le plus petit, indiquant la R_{ct} la plus faible de la série, soit $10.9 \text{ K}\Omega$ (Tableau III.11). Une légère tendance inductive est visible à hautes fréquences, où $-\text{Im}(Z)$ devient brièvement négative.

- Échantillon B (Ni (avec recuit) + Cu (sans recuit)) :

Ce diagramme (cercles verts, Figure III.32) est caractérisé par un demi-cercle de très grand diamètre, reflétant une R_{ct} exceptionnellement élevée de $348.2 \text{ K}\Omega$ (Tableau III.11). Aucune boucle inductive n'est clairement discernable à cette échelle.

- Échantillon C (Ni (sans recuit) + Cu (avec recuit)) :

Le diagramme (triangles bleus, Figure III.32) montre un demi-cercle de diamètre intermédiaire, correspondant à une R_{ct} de $17.7 \text{ K}\Omega$ (Tableau III.11). Une légère tendance inductive similaire à celle de l'échantillon A est également observée à hautes fréquences.

Interprétation des tendances de R_{ct} et de la boucle inductive :

La plus faible R_{ct} ($10.9 \text{ K}\Omega$) pour l'échantillon A (sans aucun recuit) suggère que, dans l'état brut de dépôt, les interfaces et la surface métallique non traitée thermiquement offrent le chemin le moins résistif pour le transfert de charge. Cela peut être dû des propriétés d'interface moins bloquantes pour le transport de charge [78].

L'augmentation spectaculaire de R_{ct} ($348.2 \text{ K}\Omega$) pour l'échantillon B (Ni recuit avant dépôt Cu) indique qu'une barrière significative au transfert de charge est induite par cette séquence de traitement. Le recuit du nickel sur silicium à 350°C mène à la formation de NiSi [13, 14]. La surface de ce Ni, ou une interface modifiée (par exemple, par une fine couche d'oxyde de silicium résiduel ou une oxydation du Ni lui-même avant le dépôt de cuivre), peut présenter une impédance interfaciale très élevée lors des mesures [79].

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Pour l'échantillon C (recuit de la bicouche complète), la R_{ct} (17.7 K Ω) est modérément plus élevée que pour l'échantillon A. Cette augmentation est vraisemblablement due à la modification de la surface du cuivre (par exemple, épaissement ou modification de la nature de la couche d'oxyde CuO) ou de l'interface Ni/Cu lors du recuit à 350°C. La formation de NiSi se produisant simultanément, l'effet combiné conduit à une R_{ct} qui reste bien inférieure à celle de l'échantillon B. Des études ont montré que la résistance de transfert de charge augmente avec la température de recuit en raison de la formation de couches d'oxyde à la surface du Cuivre [78]

La légère boucle inductive observée à hautes fréquences pour les échantillons A et C lors des mesures peut être expliquée par des phénomènes de relaxation diélectrique ou par le piégeage et le dépiégeage de charges dans les couches d'interface ou de surface, telles que les oxydes natifs (CuO, NiO) ou les contaminants présents [19, 20]. Dans un système solide mesuré sans électrolyte liquide, ces couches minces interfaciales peuvent contenir des états de surface ou des pièges à charges. La réponse dynamique de ces charges piégées au champ électrique alternatif de la mesure EIS, notamment leur temps de relaxation, peut se manifester par une composante inductive à certaines fréquences. Une mauvaise adhérence ou une interface imparfaite, avec des discontinuités ou des zones de défaut, pourrait également induire des "micro-courants parasites" non linéaires, contribuant à un comportement de "pseudo-inductance". L'absence de cette boucle pour l'échantillon B est probablement due au masquage de ce phénomène par la R_{ct} globale extrêmement élevée.

Ces résultats pour des mesures "à sec" mettent en lumière la manière dont les traitements thermiques modifient non seulement la structure des couches mais aussi les propriétés électriques de leurs surfaces et interfaces, qui sont cruciales pour le transport de charge même en l'absence d'un électrolyte liquide.

III.5. Caractérisation des contacts par Méthode de la Ligne de Transmission (TLM) :

Afin d'évaluer quantitativement les propriétés électriques des contacts métal/semi-conducteur formés, et notamment pour déterminer la résistance de contact R_c la méthode de la ligne de transmission (TLM) a été mise en œuvre. Cette technique est particulièrement adaptée pour distinguer la résistance propre au contact de celle du semi-conducteur.

III.5.1. Préparation des Structures TLM par ablation laser et dépôt métallique :

La fabrication des motifs spécifiques requis pour les mesures TLM a impliqué une approche multi-étape. Les substrats de départ étaient des plaquettes de silicium recouvertes d'une couche de nitrure de silicium. Pour définir les zones actives où les contacts métalliques devaient être formés, une technique d'ablation

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

laser a été employée. Un faisceau laser, d'une puissance de 50 W, a été utilisé pour retirer sélectivement la couche de nitrure, exposant ainsi le silicium sous-jacent uniquement aux emplacements désirés. Cette méthode a permis de créer avec précision les géométries de plots et les espacements variables nécessaires à la méthode TLM. Les motifs typiques ainsi réalisés sont illustrés par les schémas suivants :

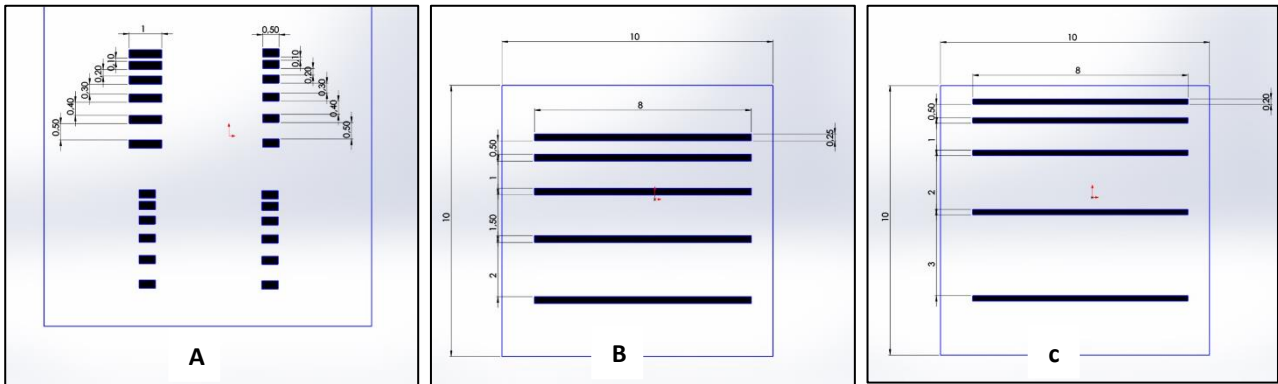


Figure III.33 : Motifs réalisés pour le LASER avec logiciel SOLIDWORKS

Suite à la structuration par ablation laser et à l'exposition du silicium, deux séries principales d'échantillons ont été préparées :

1. Une première série a consisté en un dépôt électrochimique de nickel sur les zones de silicium mises à nu, en utilisant les conditions de dépôt jugées optimales précédemment (25 mA, 40 s).

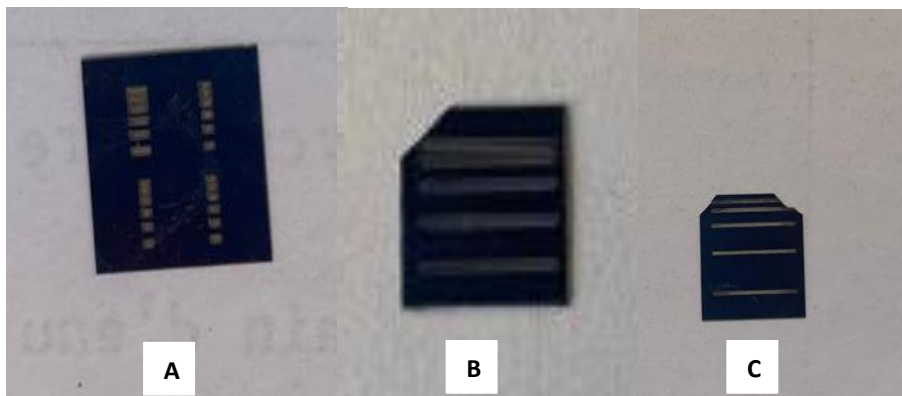


Figure III.34 : Photographies des échantillons de silicium après dépôt électrochimique Nickel

2. Une seconde série a été réalisée par un dépôt électrochimique de cuivre directement sur les zones de silicium structurées, également dans des conditions de dépôt préalablement sélectionnées (20 mA, 120 s).

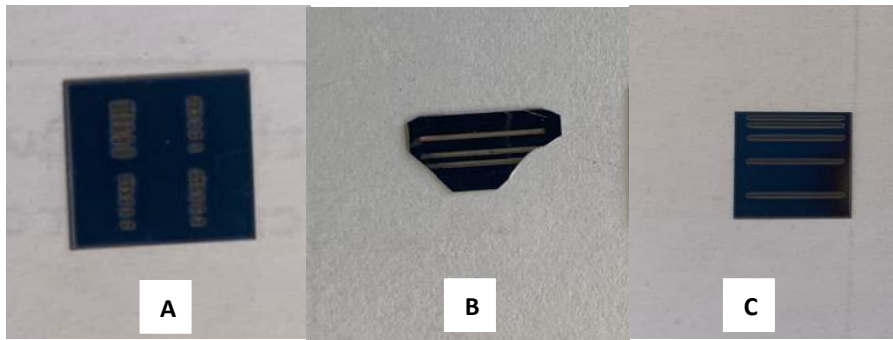


Figure III.35 : Photographies des échantillons de silicium après dépôt électrochimique Cuivre

III.5.2 Mesures électriques par la méthode TLM et obtention des caractéristiques I(V) :

Suite à la préparation des échantillons comportant les dépôts de Nickel ou de Cuivre sur les motifs TLM définis par ablation laser, des mesures électriques ont été réalisées afin de caractériser les contacts métal-silicium. La méthode de la ligne de transmission (TLM) a été employée en effectuant des mesures courant-tension (I-V) entre différentes paires de plots de contact.

Pour chaque type de métallisation (Nickel/Silicium et Cuivre/Silicium) et pour chaque motif TLM présentant des espacements variables entre les plots, des balayages en tension ont été appliqués entre deux plots de contact sélectionnés, et le courant résultant a été mesuré. Typiquement, une tension (V_1) a été appliquée sur une plage allant de 0 mV à 1000 mV, et le courant correspondant (I_1) a été enregistré. Ces mesures ont été répétées pour différentes paires de plots caractérisées par des espacements (d) distincts, tels que définis par les motifs TLM.

Les données brutes ainsi collectées ont permis de tracer les caractéristiques I(V) pour chaque espacement et chaque type de métallisation. Ces courbes fournissent une première visualisation du comportement électrique des contacts et de la couche semi-conductrice.

III.5.2.1. Caractéristiques Courant-Tension (I-V) des Contacts Nickel/Silicium :

- Pour l'espacement $d1 = 0.5 \text{ mm}$:

N°	V1 (mV)	I1 (mA)
1	0	0.022
2	100	2.3581
3	200	4.9751
4	300	7.8805
5	400	11.0587
6	500	14.5060
7	600	18.0950
8	700	10.3500
9	800	17.0980
10	900	23.4070
11	1000	27.6660

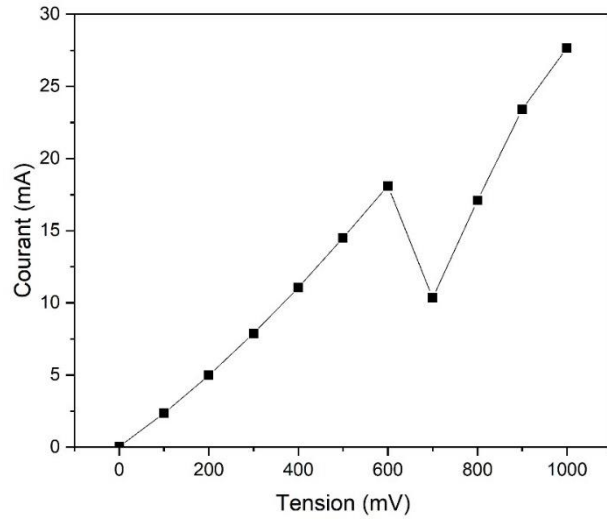


Figure III.36 : Caractéristique I(v) et données expérimentales associées pour un contact Nickel/Silicium avec un espacement de 0.5 mm

- Pour l'espacement $d2 = 1.0 \text{ mm}$:

No.	V1 (mV)	I1 (mA)
1	0	54.927
2	100	3.9975
3	200	8.1187
4	300	12.533
5	400	17.313
6	500	22.465
7	600	28.006
8	700	34.035
9	800	40.339
10	900	46.268
11	1000	42.271

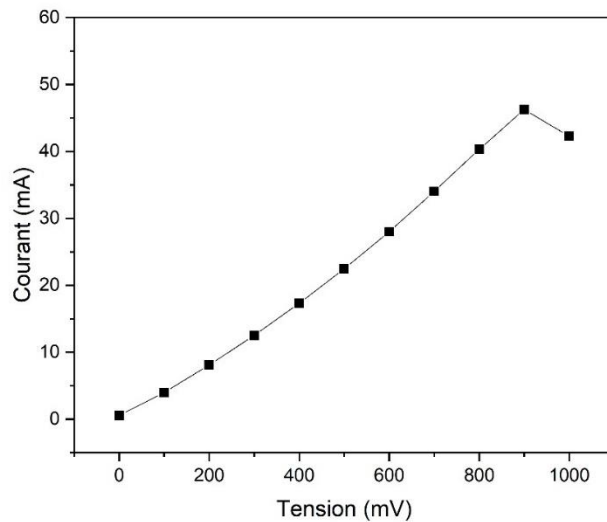


Figure III.37 : Caractéristique I(v) et données expérimentales associées pour un contact Nickel/Silicium avec un espacement de 1 mm

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

- Pour l'espacement $d3 = 1.5 \text{ mm}$:

No.	V1 (mV)	I1 (mA)
1	0	0.000001
2	100	1.665400
3	200	3.579500
4	300	5.722500
5	400	5.243900
6	500	2.610500
7	600	0.370150
8	700	0.103930
9	800	0.193220
10	900	18.73300
11	1000	18.84300

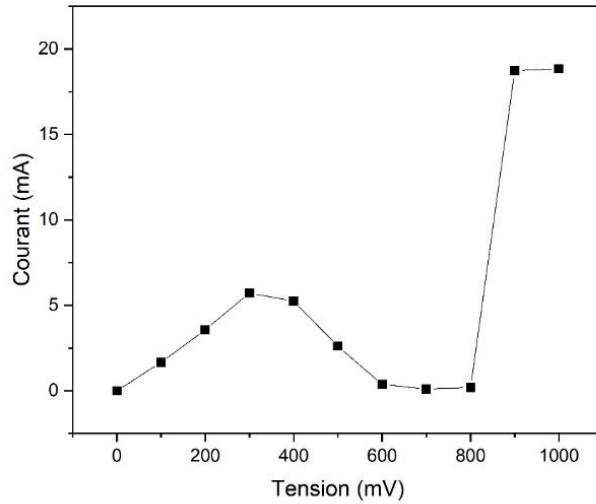


Figure III.38 : Caractéristique $I(V)$ et données expérimentales associées pour un contact Nickel/Silicium avec un espacement de 1.5 mm

Avec la méthode TLM, nous avons pu mesurer la résistance de contact de la couche Ni avec le substrat de silicium (Figure III.39). Nous avons trouvé une résistance de contact de $5.09 \text{ m}\Omega$, ce qui suggère un contact ohmique de haute qualité. Cette valeur est comparable à celles obtenues pour des contacts métalliques à faible résistance, indiquant une interface métal-semi-conducteur efficace [80]. Une résistance de contact aussi faible caractérisée par une faible résistivité spécifique (ρ_x), indiquant une bonne conduction à l'interface. Ceci peut aussi être traduit par une absence de barrière Schottky significative permettant un transport de charge efficace.

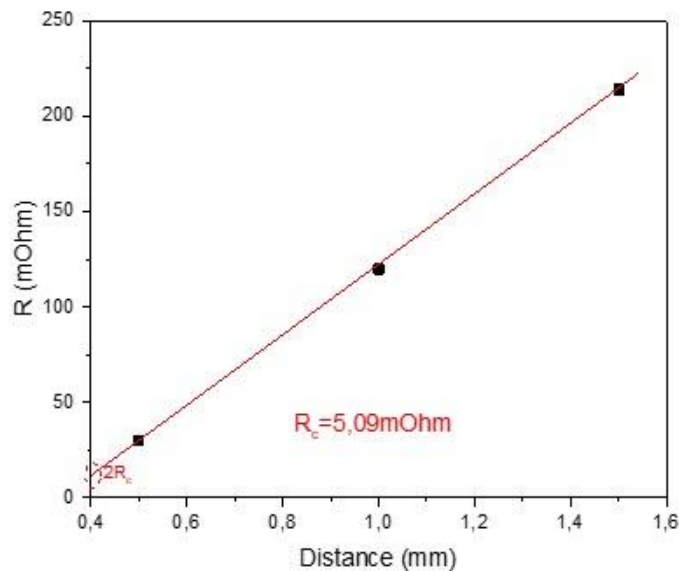


Figure III.39 : Représentation de la résistance de contact R_c pour une couche de Ni avec la technique TLM.

III.5.2.2. Caractéristiques Courant-Tension (I-V) des Contacts Cuivre/Silicium :

- Pour l'espacement $d1 = 0.5 \text{ mm}$:

N°	V1 (mV)	I1 (nA)
1	0	0.0074
2	100	0.6723
3	200	1.3653
4	300	1.9297
5	400	2.7575
6	500	3.2894
7	600	4.3046
8	700	4.8845
9	800	6.0446
10	900	6.7406
11	1000	8.0212

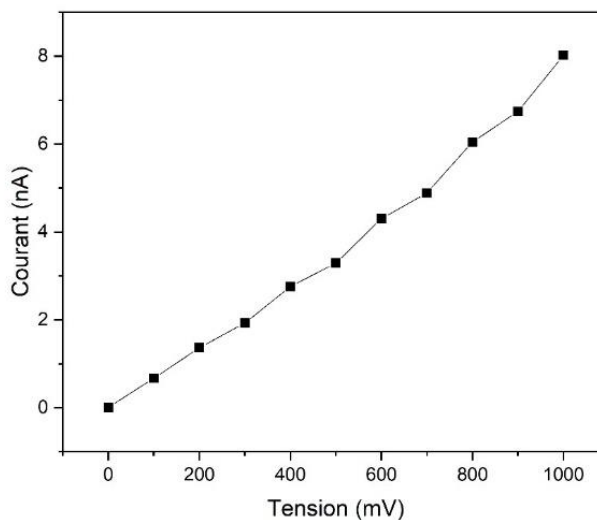


Figure III.40 : Caractéristique I(v) et données expérimentales associées pour un contact Cuivre/Silicium avec un espacement de 0.5 mm

- Pour l'espacement $d2 = 1.0 \text{ mm}$:

No.	V1 (mV)	I1 (nA)
1	0	0.0178
2	100	10.601
3	200	21.179
4	300	30.312
5	400	49.400
6	500	70.760
7	600	86.369
8	700	118.33
9	800	125.82
10	900	159.79
11	1000	218.53

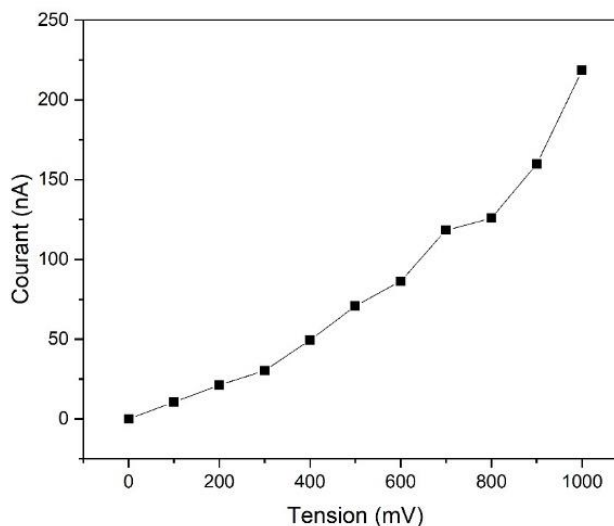


Figure III.41 : Caractéristique I(v) et données expérimentales associées pour un contact Cuivre/Silicium avec un espacement de 1 mm

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

- Pour l'espacement $d3 = 1.5 \text{ mm}$:

No.	V1 (mV)	I1 (nA)
1	0	0.2113
2	100	109.89
3	200	300.06
4	300	461.44
5	400	537.90
6	500	785.32
7	600	1053.0
8	700	1704.4
9	800	1653.8
10	900	1742.3
11	1000	2569.8

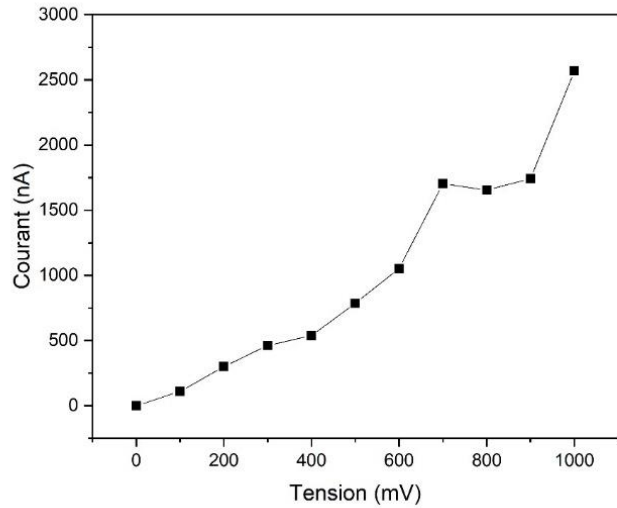


Figure III.42 : Caractéristique $I(v)$ et données expérimentales associées pour un contact Cuivre/Silicium avec un espacement de 1.5 mm

En ce qui concerne la couche de Cuivre, une résistance de contact de l'ordre du nano-ohm ($1.61 \text{ n}\Omega$) (Figure 38) a été mesurée à l'aide de la méthode Transmission Line Model (TLM) indiquant un contact exceptionnellement faible et de très haute qualité. Une telle résistance de contact extrêmement faible peut être attribuée à plusieurs facteurs clés : Une structure de contact optimisée, grâce à la conception de structures de test adaptées, comme le modèle de la TLM utilisé, qui permet de mesurer avec précision des résistances de contact aussi faibles que $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$, essentielles pour les technologies CMOS avancées [81]

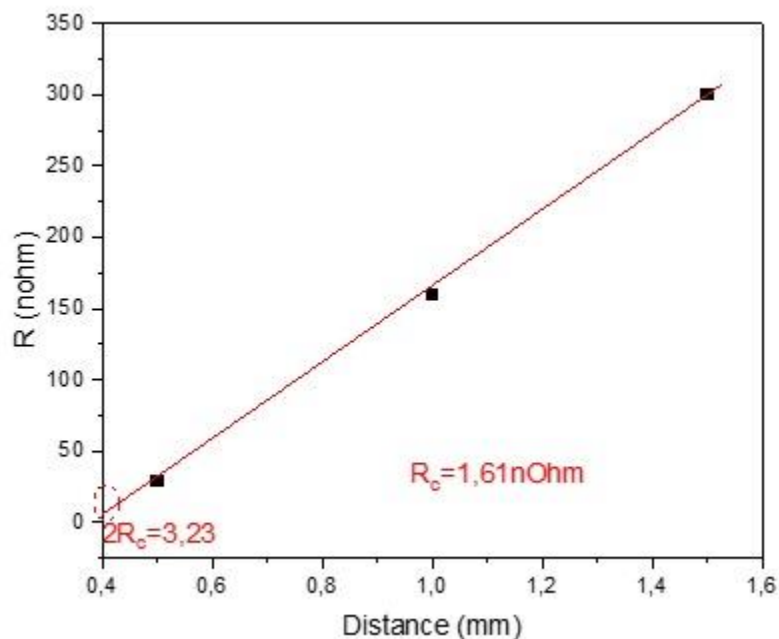


Figure III.43 : Représentation de la résistance de contact R_c pour une couche de Cu avec la technique TLM.

III.5.3 Conclusion des Études par Méthode TLM

L'application de la méthode TLM a permis de quantifier la résistance de contact pour les métallisations de nickel et de cuivre sur silicium.

Pour les contacts Nickel/Silicium, une R_c de 5.09 m Ω a été déterminée (Figure III.39), indiquant un contact ohmique de qualité acceptable. Concernant les contacts Cuivre/Silicium, une R_c exceptionnellement faible de 1.61 n Ω a été mesurée (Figure III.43), suggérant une interface métal/semi-conducteur très efficace pour le transport de charge.

Ces résultats démontrent que, du point de vue de la résistance de contact pure, le cuivre offre une performance intrinsèquement supérieure au nickel dans nos conditions expérimentales. Néanmoins, le choix d'une métallisation doit également considérer d'autres facteurs cruciaux tels que la stabilité de l'interface et les phénomènes de diffusion, où le nickel pourrait présenter des avantages en tant que couche barrière malgré une R_c légèrement plus élevée. Les valeurs obtenues s'inscrivent dans la recherche de contacts à faible résistance, essentiels pour de nombreuses applications microélectroniques [80, 81].

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Ce Projet de Fin d'Études a exploré le dépôt électrochimique de nickel et de cuivre comme alternative aux contacts en argent pour les cellules solaires en silicium, en se concentrant sur l'optimisation des propriétés électriques via les paramètres de dépôt et les recuits. Nos résultats démontrent que l'augmentation de l'intensité du courant ou de la durée de dépôt réduit la résistance carrée (R_{sh}) des films de Ni et de Cu, principalement par l'accroissement de leur épaisseur et l'amélioration de leur continuité morphologique, en accord avec les principes de l'électrodéposition. Les études de mobilité et d'impédance (EIS) ont souligné l'impact de la microstructure et de la passivation de surface, notamment l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) avec l'épaisseur des films déposés à l'air. Pour les bicouches Ni/Cu, le traitement thermique s'est avéré crucial : un recuit (350 °C, 5 min, N_2) a significativement diminué la R_{sh} (jusqu'à ~16 $m\Omega/\square$), mais a augmenté la R_{ct} , de façon particulièrement marquée lorsque le nickel était recuit seul avant le dépôt de cuivre (>300 $k\Omega$). La stratégie consistant à recuire la couche de nickel avant le dépôt de cuivre a offert le meilleur compromis entre une faible R_{sh} et une bonne intégrité morphologique, la formation d'une interface Si/NiSi stable étant clé. Les mesures TLM ont quantifié la résistance de contact (R_c) à 5,09 $m\Omega$ pour Ni/Si et à un niveau exceptionnellement bas de 1,61 $n\Omega$ pour Cu/Si, soulignant la performance électrique intrinsèque du cuivre mais aussi la nécessité du nickel comme barrière de diffusion. En synthèse, ce travail valide la pertinence des contacts Ni/Cu électrodéposés, tout en mettant en lumière la complexité des interactions interfaciales et l'importance des traitements thermiques. Les perspectives s'orientent vers une optimisation plus poussée de la barrière de NiSi, des caractérisations avancées des interfaces (XPS, TEM), des études de stabilité à long terme, l'application de la TLM aux bicouches Ni/Cu recuites, et l'intégration finale de ces contacts sur des cellules solaires complètes pour une évaluation de leurs performances réelles, tout en explorant potentiellement des additifs ou des couches intermédiaires pour affiner davantage les propriétés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE :

- [1] IPCC, Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland: IPCC, 2023.
- [2] International Renewable Energy Agency (IRENA), World Energy Transitions Outlook 2023: 1.5°C Pathway. Abu Dhabi: IRENA, 2023. <https://www.irena.org/Publications/2023/Jun/World-Energy-Transitions-Outlook-2023>
- [3] International Energy Agency (IEA), World Energy Outlook 2023. Paris: IEA, 2023. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>
- [4] V. Smil, Energy and Civilization: A History. Cambridge, MA: The MIT Press, 2017.
- [5] International Energy Agency Photovoltaic Power Systems Programme (IEA PVPS), "Trends in Photovoltaic Applications 2024," Rep. IEA PVPS T1-43:2024, IEA PVPS, 2024.
- [6] A. Boubault, "Le silicium : un élément chimique très abondant, un affinage stratégique," Mineralinfo.fr, Jun. 10, 2020. <https://www.mineralinfo.fr/fr/ecomine/silicium-un-element-chimique-tres-abondant-un-affinage-strategique>
- [7] M. A. Green, Silicon Solar Cells: Advanced Principles & Practice. Sydney, Australia: UNSW Press, 1995.
- [8] Z. Said-Bacar, "Élaboration et caractérisations de silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe," Ph.D. dissertation, Université Paris Sud - Paris XI, France, 2012 <https://theses.hal.science/tel-00680303v1>
- [9] P. Würfel, Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts, 3rd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2016. <https://faculty.kashanu.ac.ir/file/download/page/1614009723-wurfel-physicsofsolarcells-3ed.pdf>
- [10] T. Schutz-Kuchly, Investigation du silicium de qualité solaire de type n, Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université, 2011.
- [11] A. Goel et al., Review on Metallization in Crystalline Silicon Solar Cells, ResearchGate, 2019.
- [12] A. B. Morales-Vilches et al., Metallization and Interconnection for Silicon Heterojunction Solar Cells and Modules, PV-Tech, 2018.
- [13] A. Rehman, S. H. Lee, "Review of the Potential of the Ni/Cu Plating Technique for Crystalline Silicon Solar Cells," Materials, vol. 7, no. 2, pp. 1318–1341, 2014. DOI: 10.3390/ma7021318.
- [14] MOLTO, "Étude des procédés de métallisation électrochimique pour cellules photovoltaïques en silicium", Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2020.
- [15] BOUZIDI B., "Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces," Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif, 2007.
- [16] R. Feustel, D. Dantz, F. Kessler, B. Dimmler, M. N. Schneider, et D. Zielke, "Morphological and electrical characterization of nickel/copper contacts on p-type silicon," Energy Procedia, vol. 38, pp. 452–459, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.306.
- [17] J. W. Wang, T. J. Lai, and C. W. Liu, "Effects of Electroplating Parameters on Ni/Cu Contact Formation for Crystalline Silicon Solar Cells," Journal of The Electrochemical Society, vol. 161, no. 5, pp. D275–D279, 2014, doi: 10.1149/2.037405jes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [18] T. T. Chowdhury et al., "Influence of annealing temperature on structural and electrical properties of nickel silicide formed on p-type silicon," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 20, pp. 8070–8074, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.04.102.
- [19] H. Kim, Y. Kim, J. K. Lee, and Y. K. Kim, "Effect of annealing on Ni/Cu metallization for solar cell applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 619, pp. 49–53, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.081.
- [20] Benjamin Grübel, Gisela Cimiotti, Christian Schmiga, Stefan Schellinger, Bernd Steinhauser, Andreas A. Brand, Mathias Kamp, Markus Sieber, Damian Brunner, Stephen Fox, Sven Kluska. Progress of plated metallization for industrial bifacial TOPCon silicon solar cells. *Prog Photovolt Res Appl.* 2022;30:615–621. <https://doi.org/10.1002/pip.3528>
- [21] A.J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York, 2nd edition, (2001)
- [22] S.W. Glunz, "High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells", *Advances in OptoElectronics*, (2007), A. Ebong, "Metallization of crystalline silicon solar cells: a review", In *Proceedings of the 9th International Conference on High Capacity Optical Networks and Enabling Technologies (HONET)*, (2012)
- [23] G. Schubert, "Thick Film Metallization of Crystalline Silicon Solar Cells Mechanisms, Models and Applications", PhD thesis, Konstanz, (2006)
- [24] A. Mette, "New concepts for front side metallization of industrial Si solar cells", PhD thesis, Freiburg (2007)
- [25] J. Bartsch, "Advanced Front Side Metallization for Crystalline Silicon Solar Cells with Electrochemical Techniques", PhD thesis, Freiburg (2007)
- [26] B.S. Tjahjono, "Laser doped selective emitter solar cells", PhD thesis, UNSW (2010)
- [27] A. Sugianto, "Development of Commercial, High-efficiency Silicon Solar Cells Incorporating Selective Emitters and Passivated Rear Contacts", PhD thesis, UNSW (2011)
- [28] M. Aleman Martinez, "Low temperature processes for the front-side metallization of silicon solar cells", PhD thesis, Freiburg (2013)
- [29]] S.P. Kikken, "Measuring film resistivity: understanding and refining the four-point probe set-up". July 2018. <https://research.tue.nl/en/studentTheses/measuring-film-resistivity>.
- [30] K. Darr, Four Point Resistivity Probe Operation – Kulicke and Soffa Model 3007, Univ. of Notre Dame, 2008.
- [31] G. Gastebois, L'effet Hall, 2020. Disponible : <https://ggastebois.fr/java/hall/hall.htm>
- [32]] G. Bernier, Travaux pratiques : Effet Hall, Département de Physique, Université de Sherbrooke, 2002.
- [33] 3B Scientific, UE6020200 – Effet Hall dans les semi-conducteurs, Manuel pédagogique, 2020
- [34] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, 2014.
- [35] T. K. Bera, "Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) for Photovoltaic Materials: Possibilities and Challenges", *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 955, p. 012076, 2020. DOI: 10.1088/1757-899X/955/1/012076
- [36] G. Kamarinos, *Méthodes de caractérisation électrique des matériaux semiconducteurs*, Université Paris-Sud, UE6020200, 2020.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [37] G. Alavi, "TLM (Transmission Line Method) Measurements," Florida International University, 2012. [En ligne]. Disponible : <https://users.fiu.edu/~alavig1/EEL6935/TLM.pdf>
- [38] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, 3rd ed., Wiley-IEEE Press, 2006.
- [39] CRHEA-CNRS, "Microscopie électronique à balayage (MEB)," [en ligne]. Disponible : <https://www.crhea.cnrs.fr/cours/meb.pdf>.
- [40] Université de Limoges, "TP Master 1 – Microscopie électronique à balayage," [en ligne]. Disponible : <https://www.unilim.fr/sermiel/wp-content/uploads/sites/5/2012/10/TP-Master-1.pdf>.
- [41] Université Constantine 1, "Microscopie électronique à balayage – Cours," [en ligne]. Disponible : <https://telum.umc.edu.dz/mod/resource/view.php?id=95258&lang=it>.
- [42] A. ur Rehman and S. H. Lee, "Crystalline Silicon Solar Cells with Nickel/Copper Contacts," in *Solar Cells - New Approaches and Reviews*. Rijeka, Croatia: InTech, 2015, ch. 10, pp. 279-301. DOI: 10.5772/59008.
- [43] I. Epelboin and M. Froment, Application de la loi de Faraday à l'étude de la double couche électrochimique d'une anode soluble, Colloque International, CNRS, Paris, France, 1957, pp. 67–105. [En ligne]. Disponible : <https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-04945300v1>
- [44] Y. Wang, B. Ma, W. Li, P. K. Liaw, S. Yang, et N. Zhong, « Effect of Additive and Current Density on Microstructures and Corrosion Behavior of a Multi-Component NiFeCoCu Alloy Prepared by Electrodeposition », Crystals, vol. 14, no. 2, art. 171, Feb. 2024. doi:10.3390/cryst14020171.
- [45] J. Mathur and M. Gupta, Effect of Electrodeposition Parameters on Morphology of Copper Thin Films, IOSR Journal of Engineering, vol. 3, no. 8 (part III), pp. 55–61, Aug. 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.iosrjen.org>
- [46] Shulan Wang, Jiulong Li, Rongxia Zhang, Li Li. Charge Transfer Resistance of Copper and Nickel Thin Film Electrodes in Nano dimensions. Materials Letters (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.179>
- [47] Venables, J.A., Spiller, G.D.T. Nucleation and Growth of Thin Films. In: Binh, V.T. (eds) Surface Mobilities on Solid Materials. NATO Advanced Science Institutes Series, vol 86. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4343-1_16.
- [48] H. Cao, P. Y. Li, H. M. Lu, Y. L. Huang and X. K. Meng, Thickness and grain size dependent mechanical properties of Cu films studied by nano indentation tests, J. Physics D: Applied Physics, 42(2009)065405.
- [49] H. Cesiulis et al., The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy, dans Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications, Springer, 2016.
- [50] Impedance Tutorial, Ohio State University, 2018. [PDF].
- [51] M. Paunovic and M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, 2nd ed., Wiley, 2006.
- [52] H. S. White and G. P. Kittlesen, "Electrochemical Impedance of Thin Film Electrodes", J. Electrochem. Soc., vol. 136, no. 4, pp. 885–891, 1989.
- [53] S.F. Matar, Electronic and Structural Properties of Cu₂O and CuO, J. Mater. Chem., vol. 20, pp. 151–160, 2010.
- [54] Shulan Wang et al., "Charge Transfer Resistance of Copper and Nickel Thin Films in Nano Dimensions", Materials Letters, 2017.
- [55] H. Cao et al., "Thickness and Grain Size Dependent Mechanical Properties of Cu Films", J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 42, 2009.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [56] T. K. Todorov and D. B. Mitzi, "Interface and Interdiffusion Effects in Cu-Based Thin Film Devices", *Advanced Materials*, vol. 22, no. 20, 2010.
- [57] J. A. Venables, *Nucleation and Growth of Thin Films*, in *Surface Mobilities on Solid Materials*, Springer, 1984.
- [58] adiku-Agboola, O., et al. (2011). Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process. *Port. Electrochim. Acta*, 29, 91-100
- [59] S. Meziani. Nickel and Copper Electrochemical Deposition for Silicon Photovoltaic Metallization. *Silicon* <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02336-3>
- [60] Saputra, J., Toifur, M., Okimustava, & Khusnani, A. (2020). Structure and resistivity of Cu/Ni thin film – Effects of electroplating assisted with parallel magnetic field on deposition time variation. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology*, 11(10), 342-349
- [60] M. Ohring, **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**, 2nd ed. San Diego, CA, USA: Academic Press, 2002.
- [61] P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, 11th ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 2018.
- [62] M. Schlesinger and M. Paunovic, Eds., *Modern Electroplating*, 5th ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [63] E. Budevski, G. Staikov, and W. J. Lorenz, **Electrochemical Phase Formation and Growth**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 1996.
- [64] Elahi, M., & Mollah, M. Y. A. (2013). The effect of deposition rate on morphology and structural properties of carbon–nickel composite films. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 506549.
- [65] Zhang, J., & Liu, Y. (2011). Quantitative analysis of electroplated nickel coating on hard metal. *Journal of Materials Science & Technology*, 27(3), 231-235.
- [66] Oussama Djema, Abderrahmane Moussi, Sofane Chaouchi, Chafaa Yaddaden, Malika Berouaken, Samir Meziani. Effects of Bath Composition, Current Density and Annealing Conditions on the Properties of the Electrodeposited Ni Seed Layer for Cu Contacts in Si Solar Cells. *Journal of Electronic Materials* (2024) 53:4751–4761 <https://doi.org/10.1007/s11664-024-11191-w>
- [67] Y. Wang et al., *Journal of Applied Physics*, 85(11), 1999 – Effet du recuit sur la structure cristalline et la résistivité de films minces métalliques
- [68] Maack, S., et al. (2020). Impact of Granularity on the Oxidation Kinetics of Copper. *physica status solidi (b)*, 257(5), 1900778. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900778>
- [69] Lyu, Y., et al. (2024). Green hydrogen generation in alkaline solution using electrodeposited Ni-Co-nanographene thin film cathode. *Environmental Science and Pollution Research*
- [70] Wang, L., et al. (2006). The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Materials Chemistry and Physics*
- [71] Sestan, I., Mujanovic, A., Čatić, S., & Odobasic, A. S. (2023). The influence of current density and electrodeposition time on the quality of nickel coating. *Journal of Materials Engineering and Performance*
- [72] Maack, S., et al. (2020). Impact of Granularity on the Oxidation Kinetics of Copper. *physica status solidi (b)*, 257(5), 1900778. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900778>
- [73] Shen, H., et al. (2018). Highly Conductive and Fatigue-Free Flexible Copper Film Electrode Fabricated by a Facile Dry Transfer Technique. *Advanced Materials Interfaces*, 5(1), 1701038. <https://doi.org/10.1002/admi.201701038>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [74] [Shen, H., et al. (2018). Highly Conductive and Fatigue-Free Flexible Copper Film Electrode Fabricated by a Facile Dry Transfer Technique. *Advanced Materials Interfaces*, 5(1), 1701038.
<https://doi.org/10.1002/admi.201701038>]
- [75] Yang, H., et al. (2021). Effect of Cu thickness on the electrical and optical properties of IWO/Cu/IWO multilayer films. *Coatings*, 11(7), 864. <https://doi.org/10.3390/coatings11070864>
- [76] [Boukhouiete, A., Boumendjel, S., & Sobhi, N.-E.-H. (2021). Effect of current density on the microstructure and morphology of the electrodeposited nickel coatings. *Turkish Journal of Chemistry*, 45(5), 1599–1608.
- [77] Chen, C. H., et al. (2022). Effect of grain structure on electrical resistivity and surface roughness in Cu films. *Applied Surface Science*, 581, 152350. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152350>
- [78] hao, X., et al. (2023). Environment effects upon electrodeposition of thin film copper oxide nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry C*. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/tc/d2tc04662h>
- [79] Mathew Koshy, A., Sudha, A., Yadav, S. K., & Swaminathan, P. (2022). Effect of substrate temperature on the optoelectronic properties of DC magnetron sputtered copper oxide films. *arXiv Preprints*. <https://arxiv.org/abs/2205.05615>
- [80] Lange, J., et al. (2023). Enhancement of NiOx/Poly-Si Contact Performance by Insertion of an Ultrathin Metallic Ni Interlayer. *Physica Status Solidi (a)*, 2200882. <https://doi.org/10.1002/pssa.202200882>
- [81] Yu, H., et al. (2019). Solving the contact resistance challenge for 7nm and beyond CMOS. *imec magazine* April 2019. <https://www.imec-int.com/en/imec-magazine/imec-magazine-april-2019/solving-the-contact-resistance-challenge-for-7nm-and-beyond-cmos>

Table de matières

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART ET NOTION SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	3
Préambule :	4
I .1. L'énergie solaire et son potentiel :.....	5
I .1.1. Importance des énergies renouvelables :.....	5
1.1.2. L'énergie solaire comme ressource abondante et inépuisable :.....	6
I .1.3. Croissance du marché photovoltaïque et défis actuels :.....	6
I .2. Le silicium comme matériau de base des cellules solaires :.....	7
I .2.1. Abondance et propriétés électroniques du silicium :.....	7
I .2.2. Fabrication et purification du silicium :.....	9
I .2.3. Croissance des cristaux : silicium monocristallin et polycristallin :	9
I .2.4. Structure électronique et conduction dans le silicium :.....	10
I .2.5. Dopage du silicium et impact sur la conductivité :.....	11
I .3. Introduction aux cellules photovoltaïques :.....	13
I .3.1. Principes de la conversion photovoltaïque :	13
I .3.2. Structure et caractéristiques des cellules solaires au silicium :.....	14
I .3.3. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire :.....	15
I .3.4. Facteurs influençant le rendement des cellules :	16
I .4. Métallisation des cellules photovoltaïques :.....	16
I .4.1. Rôle et exigences des contacts métalliques :.....	17
I .4.2. La sérigraphie technique conventionnelle et ses limitations :	17
I .4.3. Technologies émergentes de métallisation :	18
I .5. Dépôts électrochimiques pour les contacts métalliques :	18
I .5.1. Principes fondamentaux du dépôt électrochimique :.....	18
I .5.2. Dépôt métal électrochimique :	19
I .5.3. Avantages pour l'industrie photovoltaïque :.....	21
I .5.4. Structure bicouche Ni/Cu intérêt et mécanismes :	22
I .5.5. Potentiel d'augmentation de l'efficacité des cellules solaires :.....	23
I .5.6. Conclusion :	24
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTRESIATIONS	25
Préambule :	26
II .1. Caractérisations électriques :	27
II .1.1. Mesure de résistivité par méthode quatre pointes :	27

II .1.1.1 Principe de fonctionnement :	27
II .1.1.2 Calculs et formules :	28
II .1.1. 3 Précautions et sources d'erreur :	29
II .1.2. Caractérisation par effet Hall :	29
II .1.2.1 Principe physique :	29
II .1.2.2 Informations extraites :	31
II .1.2.3 Cas de deux types de porteurs :	31
II .1.2.4 Effets de la température :	32
II .1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique :	32
II .1.3.1 Principe général de l'EIS :	32
II .1.3.2 Représentation graphique et interprétation :	33
II .1.3.3 Modélisation par circuit équivalent :	33
II .1.3.4 Applications en photovoltaïque :	34
II .1.3.5 Avantages et limitations :	34
II .1.4. Méthode TLM pour la résistance de contact :	35
II .1.4.1. Principe de la méthode TLM :	35
II .1.4.2. Paramètres dérivés :	36
II .1.4.3. Avantages et limitations :	37
II .1.5. Microscope électronique à balayage (MEB) :	37
II .1.5.1. Principe de fonctionnement :	37
II .1.5.2. Composants principaux d'un MEB :	38
II .1.5.3. Préparation des échantillons :	39
II .1.5.4. Résolution et limites :	39
II .1.5.5. Applications en photovoltaïque :	39
II .2. Protocoles expérimentaux :	40
II .2.1. Préparation des substrats de silicium :	40
II .2.2. Procédés de dépôt électrochimique du nickel :	40
II .2.3. Procédés de dépôt électrochimique du cuivre	41
II .2.4. Traitements thermiques des échantillons	41
CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	43
Préambule :	44
III.1. Etude de la résistance carrée pour dépôt électrochimique :	44
III.1.1 Résistance carrée du Nickel sur Silicium :	44
III.1.1.1 Influence de l'intensité du courant électrochimique sur dépôt du Nickel (Temps fixe : 45 s) :	44

III.1.1.2 Influence du temps de dépôt du Nickel (courant fixe : 25 mA) :	46
III.1.2 Résistance carrée du Cuivre sur Silicium :	48
III.1.2.1 Influence de l'intensité du courant de dépôt du Cuivre (Temps fixe : 120 s) :	48
III.1.2.2 Influence de la Durée de Dépôt du Cuivre (Courant fixe : 20 mA) :	50
III.1.3 Résistance carrée de bicouches Ni/Cu sur Silicium :	52
III.2. Etude de la mobilité électrique des dépôts électrochimique :	56
III.2.1. Mobilité Électrique des Couches de Nickel :	56
III.2.1.1. Influence de l'intensité du courant de dépôt (Temps fixe : 45 s) :	56
III.2.1.2. Influence de la durée de dépôt (Courant fixe : 25 mA) :	57
III.2.2. Mobilité Électrique des Couches de Cuivre (dépôt direct sur Silicium) :	59
III.2.2.1. Influence de l'intensité du courant de dépôt (Temps fixe : 120 s) :	59
III.2.2.2. Influence de la Durée de Dépôt (Courant fixe : 20 mA) :	60
III.2.3 Mobilité électrique de bicouches Ni/Cu sur Silicium :	61
III.2.3.1 Analyse et Interprétation des Résultats :	62
III.2.3.2 Conclusion Préliminaire de cette Sous-Section (Mobilité des Bicouches) :	63
III.2.3.3 Discussion et Conclusion Préliminaire de cette Section :	63
III.3. Caractérisation Morphologique des Couches Électrodéposées :	63
III.3.1. Morphologie et Porosité des Couches de Nickel :	64
III.3.1.1. Effet de l'intensité du courant sur la morphologie de surface du Nickel :	64
III.3.1.2. Épaisseur et porosité de la couche de Nickel en fonction du courant :	65
III.3.2. Caractérisation morphologique des couches de Cuivre :	67
III.3.2.1. Effet de l'intensité du courant sur la morphologie de surface du Cuivre :	67
III.3.2.2. Influence de l'intensité du courant sur l'épaisseur des couches de Cuivre :	69
III.3.3. Discussion générale de la caractérisation morphologique :	70
III.4. Caractérisation des interfaces par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (EIS) :	70
III.4.1. Influence de la durée de dépôt du Nickel sur les propriétés d'impédance (Courant fixe : 25 mA):	70
III.4.1.1 Analyse de la variation des courbes de Nyquist des couches de Nickel en fonction du temps de dépôt :	71
III.4.1.2 Analyse de la variation des courbes de Bode des couches de Nickel en fonction du temps de Dépôt :	72
III.4.1.3 Analyse de la résistance de transfert de charge en fonction du temps de dépôt	74
III.4.2 Influence de la durée de dépôt du Cuivre sur les propriétés d'impédance (Courant fixe : 20 mA) :	76
III.4.2.1 Analyse de la variation des courbes de Nyquist des couches de Cuivre en fonction du temps de dépôt:	76
III.4.2.2 Analyse de la variation des courbes de Bode des couches de Cuivre en fonction du temps de dépôt :	78

III.4.2.3 Analyse de la résistance de transfert de charge en fonction du temps de dépôt :	79
III.4. 3. Analyse de la R_{ct} pour les bicouches :	80
III.4.3.1 Analyse de la variation des courbes de Nyquist des bicouches Ni/Cu en fonction du recuit :	81
III.5. Caractérisation des contacts par Méthode de la Ligne de Transmission (TLM) :	83
III.5.1. Préparation des Structures TLM par ablation laser et dépôt métallique :	83
III.5.2 Mesures électriques par la méthode TLM et obtention des caractéristiques I(V) :	85
III.5.2.1. Caractéristiques Courant-Tension (I-V) des Contacts Nickel/Silicium :	86
III.5.2.2. Caractéristiques Courant-Tension (I-V) des Contacts Cuivre/Silicium :	88
III.5.3 Conclusion des Études par Méthode TLM	90
CONCLUSION GENERALE	91
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE :	93