

UNIVERSITE de BLIDA 1

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT

En Chimie Industrielle

SYNTHESE D'UNE POUDRE FINE D'ARGENT POUR L'OPTIMISATION DE LA
FORMULATION D'UNE PATE CONDUCTRICE A USAGE TECHNOLOGIQUE

Par

M^{me} MOUDIR Naïma

Soutenue devant le Jury composé de :

A. KHELIFA	Professeur, Université de Blida 1	Président
O. BOURAS	Professeur, Université de Blida 1	Examineur
M. KREA	Professeur, Université de Médéa	Examineur
A. KEFFOUS	Directeur de Recherche, CRTSE	Examineur
N. MOULAI-MOSTEFA	Professeur, Université de Médéa	Directeur de Thèse

Blida, Février 2016

ملخص

في هذه الدراسة نولي اهتماما خاصا لأحد مكونات العجائن الناقلة (الفتات و المادة الفعالة) التي تطبقها تقنية السيرغرافيا لتثبيت الناقل المعدني للخلايا الشمسية و هي مسحوق الفضة كمادة فعالة.

لتصنيع مادة الفضة، تم استعمال طريقتين : طريقة الأساس لدراسة تأثير الوسط القاعدي على خصائص المساحيق المتحصل عليها ، الطريقة الثانية التي تم اختبارها هي طريقة بوليول بوجود بوليفينيلبيرليدين.
تم استعمال ايضا ثلاث جليكولات ألا و هي : جليكول الأثيلان ، دي-جليكول الأثيلان و أخيرا جليكول البروثيلان.

في هذه الأطروحة سنقدم بالتفصيل كل المراحل المستعملة للحصول على مساحيق الفضة و ، و حجم الجزيئات DRX, MEB تحديد خصائصها بمختلف التقنيات: حساب الكثافة FTIR، DSC TGA و الإشعة فوق بنفسجية المرئية بالليزر

وصفنا في وقت لاحق طريقة تحضير و خصائص المكونات الأخرى للعجائن الناقلة أي فتات الزجاج و المركبات العضوية، بمجرد تحضير كل المكونات نقوم بخلطها للحصول على العجائن الناقلة. ثم تم دراسة الخاصية الريولوجية للعجائن لتحديد أداء الأفلام التي وضعت بطريقة سيرغرافية

ABSTRACT

In this study we attach particular attention to one of the constituents conductive pastes (active material, glass frit and organic vehicle) applied by screen-print technique for depositing metal contacts of the solar cells, namely the silver powder as active material. For the synthesis of silver powders, both protocols are explored; the protocol of the bases is executed for the study of the influence of basic medium on the characteristics of the powders obtained. The second protocol polyols in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP) is tested. The use of three glycols namely ethylene glycol, di-ethylene glycol and propylene glycol is also performed. We present in detail all the process of obtaining silver powders and their characterization by various techniques: Calculation of the density, XRD, SEM, laser particle size, FTIR, DSC and TGA. The use of the NaOH base gives silver spherical powders with a smaller size compared with NH₄OH. This base is more suitable for chemical synthesis of silver powders intended for the preparation of conductive pastes. Silver micro and nano particles synthesized under the same conditions using ethylene, Di Ethylene and Propylene Glycol were obtained in a similar time indicating that these glycols have identical reduction power. The results show that glycols in the presence of PVP lead the reduction of AgNO₃ in stable suspension of silver nanoparticles with the formation of small particles having a better distribution. The polyols have a greater control over the particle size. This result is considered very interesting. We describe later the preparation and characterization of the other components of the pastes, namely the glass frit and the organic vehicle. Once all the ingredients are prepared and mixed for conductive pastes, rheological study is done to determine the performance of films deposited by screen printing technology. When the viscosity of the paste is relatively high, the reproduction of the pattern dimensions is good, but the surface state is bad, traces of the fingerprint appear on the substrate. These pastes have a rheology behavior.

RESUME

L'objectif de cette étude est la synthèse d'une poudre micro et/ou nanométrique d'argent qui rentre dans la formulation d'une pâte conductrice pour usage technique. Cette pâte est déposée par sérigraphie pour la métallisation des cellules solaires. Pour la synthèse des poudres d'argents, deux protocoles sont explorés, à savoir le protocole des bases et celui des polyols en présence du Polyvinylpyrrolidone (PVP). L'utilisation de trois glycols comme l'éthylène glycol, le di-éthylène glycol et le propylène glycol est aussi effectuée. Les poudres obtenues ont subi différentes caractérisations (densité, DRX, MEB, Granulométrie Laser, FTIR, DSC et TGA). L'utilisation de la base NaOH donne des poudres d'Ag sphériques avec une taille inférieure comparées à NH_4OH . Cette base est plus appropriée pour la synthèse chimique des poudres d'argent destinées pour la préparation des pâtes conductrices. Les particules de micro et nano-argent synthétisées dans les mêmes conditions utilisant l'Éthylène, le Di Éthylène et le Propylène Glycol ont été obtenues dans un temps similaire indiquant qu'EG, DEG et PG ont un pouvoir de réduction identique. Les résultats montrent que les glycols en présence du PVP conduit à une réduction de AgNO_3 en suspension stables de nanoparticules d'argent avec la formation de petites particules ayant une meilleure distribution. Les résultats obtenus par les polyols ont un grand contrôle sur la taille des particules. Ce résultat est considéré très intéressant. Par la suite, nous avons procédé à la préparation et la caractérisation des autres constituants de la pâte, à savoir la fritte de verre et le véhicule organique. Une fois tous les constituants préparés et mélangés pour obtenir des pâtes conductrices, une étude rhéologique est faite pour déterminer les performances des films déposés par la technologie de sérigraphie. Lorsque la viscosité de la pâte est relativement élevée, la reproduction exacte des dimensions du motif est bonne, mais l'état de surface est mauvais, des traces de l'empreinte du tamis apparaissent sur le substrat. Ces pâtes ont un comportement rhéologique variable.

DEDICACES

A La mémoire de mon père

A ma mère qui m'a toujours encouragée

A mon mari qui m'a supportée et soutenue

A mes chers enfants qui ont enduré tous les sacrifices

A mes chères sœurs Dalila et Taous

A tous ceux qui me sont chers, ils se reconnaîtront

REMERCIEMENTS

- Merci mon Dieu le tout puissant de m'avoir entourée de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat.
- Cette étude a été réalisée au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE). Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à tous les Directeurs qui se sont succédé à la tête du CRTSE, le Dr. M. Boumaour, le Dr. M. Fathi, le Dr. A. Moussi et le Dr. N. Gabouze de m'avoir permis de travailler dans d'aussi bonnes conditions.
- J'adresse toute ma gratitude au Professeur N. Moulai-Mostefa qui fut pour moi un Directeur de thèse attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. J'ai particulièrement apprécié sa très grande ouverture face à ma condition de mère étudiante.
- C'est plus que de la reconnaissance ou des remerciements dont je suis redevable et que j'exprime ici à Mr. Y. Boukennous, pour son infatigable écoute et son appui sincère à tous les instants. Je le remercie de m'avoir dirigée, aidée, encouragée dans tout le déroulement de cette thèse. Ses conseils et sa disponibilité m'ont permis de progresser tout en améliorant ma démarche scientifique.
- Je remercie le Dr. Hadjsadok pour ses conseils pratiques et pour les discussions que nous avons eues lors de rencontres scientifiques, à un moment critique où je manquais d'information sur la théorie de l'écoulement des fluides. Pour tous ses efforts et les cours qu'il a dispensé pour mettre à jour mes connaissances sur la rhéologie des pâtes, je ne peux que lui exprimer ma sincère gratitude.
- J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury : le Professeur A. Khelifa, le Professeur O. Bouras, le Professeur M. Krea et le Directeur de Recherche A. Keffous.
- Mes remerciements vont particulièrement à mon regretté père, Akli Moudir, qui m'a élevée avec ce grand goût de dépassement. J'adresse des remerciements de même ordre à ma mère, T. Khelifi, qui m'a constamment encouragée et soutenue tout au long de ces années.
- Les mots me manquent pour remercier, à sa juste valeur, mon conjoint, M. Guedichi, pour son soutien psychologique indispensable pour concrétiser ce projet malgré les aléas de la vie, mon éloignement depuis de nombreuses années et pour avoir cru en mes capacités pour le réaliser.
- Je remercie D. Moudir, ma sœur, pour toute la patience et la disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard. Ses conseils et remarques constructives m'ont permis d'améliorer grandement la qualité de mes travaux et de ce mémoire.
- Je remercie toutes les personnes formidables que j'ai rencontrées au CRTSE, Mmes S. Belhousse, F. Tiour, C. Yaddaden, F. Feddale, M. Hecini, Mrs. A. El amrani, A. Messaoud, H. Cheraga, H. Menari, A. Saibi et R. Challal. Les collègues du CRNA, Mr. Z. Kamel, Mme N/H. Kamel et son équipe, Mrs. N. Souami, B. Rahal, Y. Lerbah, D. Sahel et A. Sehisseh, Mme N. Ayachi de Saidal et toutes les personnes qui m'ont aidée dans la réalisation de ce travail.
- Je remercie tous les membres et ex-membres de l'équipe TAP3, CPV2 Mme I. Bozetine, Mr. R. Sikaddour et Mr. M. Maoudj, pour leur aide et le climat sympathique dans lequel ils m'ont permis de travailler. Les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec chacun m'ont beaucoup apportée.
- Je ne saurais terminer sans remercier toutes ces personnes dans l'ombre dont la contribution à non négligeable et plus particulièrement les opérateurs des équipements de caractérisation Mmes K. Ezzeroug et I. Boulhaya de Blida, Mrs. Abadia, Benmounah, Mmes

R. Souag et F. Djemal de Boumerdes, Mr. A. Saifi de Tizi-Ouzou, Mrs. C. Nebbar et R. Benmouna de Biskra.

TABLE DES MATIERES

ملخص

ABSTRACT

RESUME

DEDICACES

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION 15

CHAPITRE 1..... 19

 GENERALITES SUR LA CELLULE SOLAIRE, PATES CONDUCTRICE ET
 POUDRE D'ARGENT / RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE 19

 1.1. Généralités 19

 1.2. Cellules solaires et principe de l'effet photovoltaïque 19

 1.2.1. Définitions 19

 1.2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire 20

 1.3. Différentes étapes de fabrication d'une cellule solaire..... 21

 1.4. Caractéristique électrique d'une cellule photovoltaïque..... 22

 1.4.1. Caractéristique courant-tension..... 22

 1.4.2. Tension de circuit ouvert V_{CO} (pour $I_{CO} = 0$) 22

 1.4.3. Courant de court-circuit I_{CC} (pour $V_{CC} = 0$) 23

 1.4.4. Puissance caractéristique..... 23

 1.4.5. Facteur de forme FF 23

 1.4.6. Rendement d'une cellule solaire..... 23

 1.5. Etapes technologiques de fabrication des cellules solaires..... 24

 1.5.1. Introduction 24

 1.5.2. Présentation de la sérigraphie 25

 1.5.2.1. Réalisation de l'écran de base 26

 1.5.2.2. Choix de la Toile..... 26

 1.5.2.3. Etape photolithographie 27

 1.5.2.4. Impression..... 27

 1.5.2.5. Séchage 28

 1.5.2.6. Frittage 28

 1.6. Pâtes conductrices 30

 1.6.1. Introduction 30

 1.6.2. Composition des pâtes conductrices..... 30

 1.6.2.1. Liant organique..... 31

 1.6.2.2. Liant minéral..... 31

 1.6.2.3. Matériau actif..... 32

 1.6.3. Critères d'une pâte conductrice 32

 1.6.3.1. Argent..... 33

 1.6.3.2. Poudre d'argent..... 33

 1.6.4. Procédés d'élaboration de l'argent 34

 1.6.4.1. Procédés d'élaboration à partir du minerai 34

 1.6.4.2. Procédés d'élaboration à partir de la réduction des sels d'argent..... 36

 1.6.5. Description du procédé polyol 41

 1.6.5.1. Etapes de la réaction avec les polyols..... 42

 1.6.5.2. Mécanismes de la réaction avec les polyols..... 42

1.6.5.1. Rôle du surfactant (PVP) dans le processus des polyols	43
1.6.5.2. Avantages du procédé polyol	43
1.6.5.3. Travaux antérieures sur les polyols	43
1.6.6. PVP autant qu'agent surfactant	46
1.6.7. Poly(éthylène) glycol (PEG) autant qu'agent surfactant.....	48
CHAPITRE 2.....	50
METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	50
2.1. Introduction.....	50
2.2. Produits chimiques	50
2.3. Méthodes et techniques de caractérisation.....	50
2.3.1. Introduction	50
2.3.2. Mesure de la densité des poudres d'argent et des frites de verre	51
2.3.3. Caractérisations structurale, morphologique et thermique	52
2.3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	52
2.3.3.2. Microscopie électronique à balayage	53
2.3.3.3. Granulométrie Laser	53
2.3.3.4. Analyse thermique (ATD, DSC).....	54
2.3.3.5. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	55
2.3.4. Techniques d'analyses chromatographiques.....	56
2.3.4.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	56
2.3.4.2. Chromatographie en phase gazeuse	57
2.3.4.3. Couplage CPG/SM.....	58
2.3.4.5. GPC (Gel Perméation Chromatography).....	58
2.3.5. Analyse rhéologique.....	59
2.3.6. Caractérisation I(V).....	61
2.3.7. Caractérisation TLM (Transmission Line Method)	63
CHAPITRE 3.....	64
SYNTHESE DES POUDRES MICRO ET NANOMETRIQUES	64
3.1. Introduction.....	64
3.2. Synthèse et caractérisation des poudres d'argent en milieu basique.....	64
3.2.1. Caractérisation structurale et morphologique des poudres d'argent obtenues en milieu NH ₄ OH.....	65
3.2.2. Caractérisation structurale et morphologique des poudres d'argent en milieu NaOH	70
3.2.3. Caractérisation par granulométrie Laser des poudres d'argent synthétisées dans les milieux NH ₄ OH et NaOH	74
3.2.4. Mesure de la densité des poudres d'argent synthétisées dans les milieux NH ₄ OH et NaOH	77
3.2.5. Analyse FTIR des poudres d'argent synthétisées dans les milieux NH ₄ OH et NaOH	79
3.3. Synthèse des poudres d'argent à l'aide de polyols.....	83
3.3.1. Procédé de synthèse en utilisant les glycols.....	83
3.3.1.1. Mécanisme réactionnel de la synthèse des poudres d'argent avec PVP	84
3.3.1.2. Caractérisation DRX des poudres d'argent synthétisées	85
3.3.1.2.1. Poudres d'Ag obtenues dans un milieu d'Éthylène Glycol (EG).....	86
3.3.1.2.2. Poudres d'Ag obtenues dans un milieu de Di-Éthylène Glycol (DEG).	87
3.3.1.2.3. Poudres d'Ag obtenues dans un milieu de Propylène Glycol (PG) :	89
3.3.1.3. Caractérisation MEB des poudres d'argent synthétisées	92
3.3.1.4. Caractérisation par granulométrie Laser des poudres d'argent synthétisées	95

3.3.1.5. Mesure de la densité des poudres d'argent synthétisées.....	96
3.3.1.6. Analyse thermique des poudres d'argent synthétisées	97
3.3.2. Procédé de synthèse en utilisant le glycérol	102
3.3.2.1. Description de la réaction.....	102
3.3.2.2. Caractérisation DRX des poudres synthétisées	103
3.3.3.1. Description de la réaction.....	108
3.3.3.2. Caractérisation DRX des miro-poudres synthétisées	109
3.3.3.3. Caractérisation MEB des miro-poudres synthétisées	111
3.4. Comparaison avec une poudre commerciale.....	112
3.5. Conclusion.....	116
CHAPITRE 4.....	117
FRITTE DE VERRE ET VEHICULE ORGANIQUE.....	117
4.2. Préparation et caractérisation de la fritte de verre	118
4.2.2. Caractérisation des frites de verre.....	119
4.2.3. Conclusion	129
4.3. Elaboration du véhicule organique	129
4.3.1. Introduction	129
4.3.2. Caractérisation du véhicule organique commercial.....	130
4.3.2.1. Caractérisation du solvant.....	130
4.3.2.2. Caractérisation des produits solides séparés	135
4.3.2.3. Conclusion.....	141
4.3.3. Préparation du véhicule organique	141
4.4. Conclusion	145
CHAPITRE 5.....	147
PATE CONDUCTRICE : APPLICATION AUX CELLULES SOLAIRES	147
5.1. Sélection de la composition de la pâte.....	147
5.2. Formulation de la pâte.....	149
5.3. Analyse rhéologique des pâtes conductrices.....	150
5.4. Fabrication de la cellule solaire	154
5.5. Sérigraphie et techniques de caractérisations des dépôts réalisés	155
5.5.1. Métallisation par sérigraphie	155
5.5.2. Le recuit	156
5.5.4. Morphologie des contacts métalliques	158
5.6. Etude de l'influence de la taille des grains d'argent sur les performances des cellules.....	160
5.6.1. Caractérisation I(V).....	160
5.6.2. Caractérisation par TLM (Transmission Line Method)	162
CONCLUSION GENERALE ET PERSEPCTIVES	166
APPENDICE A.....	170
LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES	170

LISTE DES ILLUSTRATIONS ET GRAPHIQUES

Figure 1.1. Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque et illustration des phénomènes de photogénération.....	21
Figure 1.2. Caractéristiques I(V) d'une cellule photovoltaïque au silicium	22
Figure 1.3. Structure des cellules solaires étudiées.....	24
Figure 1.4. Schéma de principe de l'impression de la pâte dans le processus de sérigraphie	28
Figure 1.5. Profil de recuit des pâtes conductrices	29
Figure 1.6. Schéma du mécanisme proposé pour la synthèse d'un polyol à une concentration relativement élevée synthétique	45
Figure 2.1. Géométrie des rhéomètres	60
Figure 2.2. Caractéristique I-V d'une cellule solaire ; à l'obscurité et sous éclaircissement	62
Figure 2.3. Caractéristique de la résistance totale en fonction de la distance entre plots	63
Figure 3.1. Ajustement à l'aide du logiciel HighScore, des diffractogrammes des poudres nanostructurées d'argent pour différents rapports R=(2.5, 3, 3.5). 2D	67
Figure 3.2. Ajustement à l'aide du logiciel HighScore, des diffractogrammes des poudres nanostructurées d'argent pour différents rapports R=(2.5, 3, 3.5). 2D	68
Figure 3.3. Images MEB des poudres Ag (a) P1-NH ₄ OH; (b) P2-NH ₄ OH, (c) P3-NH ₄ OH	70
Figure 3.4. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag pour différents rapports R = (2.5, 3, 3.5) à base de NaOH	72
Figure 3.5. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag pour différents rapports R=(2.5, 3, 3.5) à base de NaOH. 3D	72
Figure 3.6. Images MEB des poudres Ag (a) P4-NaOH, (b) P5-NaOH, (c) P6-NaOH	74
Figure 3.7. Spectre granulométrique de la poudre P1-NH ₄ OH.....	75
Figure 3.8. Spectre granulométrique de la poudre P2-NH ₄ OH.....	76
Figure 3.9. Spectre granulométrique de la poudre P3-NH ₄ OH.....	76
Figure 3.10. Spectre granulométrique de la poudre P4-NaOH.....	76
Figure 3.11. Spectre granulométrique de la poudre P5-NaOH.....	77
Figure 3.12. Spectre granulométrique de la poudre d'argent P6-NaOH.....	77
Figure 3.13. Spectre FTIR de l'échantillon P1-NH ₄ OH	79
Figure 3.14. Spectre FTIR de l'échantillon P2-NH ₄ OH	79
Figure 3.15. Spectre FTIR de l'échantillon P3-NH ₄ OH	80
Figure 3.16. Spectre FTIR de l'échantillon P4-NaOH	80
Figure 3.17. Spectre FTIR de l'échantillon P5-NaOH	81
Figure 3.18. Spectre FTIR de l'échantillon P6-NaOH	81
Figure 3.19. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base d'EG sans et avec PVP. 2D	87
Figure 3.20. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base d'EG sans et avec PVP. 3D	87
Figure 3.21. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base de DEG sans et avec PVP. 2D	89

Figure 3.22. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base de DEG sans et avec PVP. 3D	89
Figure 3.23. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base de PG sans et avec PVP. 2D	91
Figure 3.24. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base de PG sans et avec PVP. 3D	91
Figure 3.25. Images MEB des poudres d'argent synthétisées en utilisant EG sans et avec PVP respectivement	92
Figure 3.26. Images MEB des poudres d'argent synthétisées en utilisant DEG sans et avec PVP respectivement	93
Figure 3.27. Images MEB des poudres d'argent synthétisées en utilisant PG sans et avec PVP respectivement	94
Figure 3.28. Spectre granulométrique de la poudre P7-EG	96
Figure 3.29. Spectre granulométrique de la poudre P9-DEG	96
Figure 3.30. Spectre granulométrique de la poudre P11-PG	96
Figure 3.31. La courbe DSC / TGA du Poly-Vinyl Pyrrolidone	99
Figure 3.32. Les courbes DSC / TGA des poudres Ag synthétisée par l' 'éthylène Glycol	100
Figure 3.33. Les courbes DSC / TGA des poudres Ag synthétisée par le Di Ethylène Glycol	101
Figure 3.34. Courbes DSC / TGA des poudres Ag synthétisée par le Propylène Glycol	102
Figure 3.35. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres d'Ag à base de Glycérol sans et avec PVP. 2D	104
Figure 3.36. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres d'Ag à base de Glycérol sans et avec PVP. 3D	104
Figure 3.37. Images MEB des poudres d'argent synthétisées en utilisant le glycérol sans et avec PVP respectivement	106
Figure 3.38. Spectre granulométrique de la poudre P13-Glycérol	106
Figure 3.39. Les courbes DSC/TGA des poudres Ag synthétisées par Glycérol ...	108
Figure 3.40. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres d'Ag à base de Carbitol et Carbitol acétate. 2D	110
Figure 3.41. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres d'Ag à base de Carbitol et Carbitol acétate. 3D	110
Figure 3.42. Images MEB des micro-poudres d'argent synthétisées en utilisant le carbitol et le carbitol acétate respectivement	111
Figure 3.43. Spectre granulométrique de la poudre P15-Carbitol	112
Figure 3.44. Spectre granulométrique de la poudre P16-Carbitol acétate	112
Figure 3.45. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag commerciale (poudre de référence)	114
Figure 3.46. Image MEB de la poudre commerciale	114
Figure 3.47. Spectre granulométrique de la poudre commerciale	115
Figure 3.48. Courbes DSC/TGA de la poudre commerciale	115

Figure 4.1. Schémas des doigts de l'argent imprimé avant le procédé de cuisson : (a) contenant des poudres nanométriques de fritte de verre, (b) contenant des poudres micrométriques de fritte de verre

Figure 4.2. Schémas du doigt d'argent constitué de la fritte de verre de taille nanométrique et de liant organique déposé sur le substrat de silicium : (a) avant que le processus de cuisson, et (b) après le processus de cuisson

Figure 4.3. Diffractogrammes DRX des 03 frites de verre	124
Figure 4.4. Observation par MEB de la fritte de verre FV0. (10kV3, 3000x)	125
Figure 4.5. Observation par MEB de la fritte de verre FV1. (10kV3, 3000x)	125
Figure 4.6. Observation par MEB de la fritte de verre FV2. (10kV3, 3000x)	126
Figure 4.7. Observation par MEB de la fritte de verre FV3. (10kV3, 3000x)	126
Figure 4.8. Spectre FTIR de 04 frites de verre FV0, FV1, FV2 & FV3	128
Figure 4.9. Chambre de développement du système	130
Figure 4.10. Chromatogramme CCM du solvant contenu dans le véhicule	131
Figure 4.11. Chromatogramme (GC) de la partie solvant.....	132
Figure 4.12. Structures chimiques générales des composés identifiés	133
Figure 4.13. Spectre infrarouge de la partie solvant extrait du véhicule	134
Figure 4.14. Spectres UV de la référence EC et du polymère extrait du véhicule ..	136
Figure 4.15. Spectre infrarouge de la partie lourde extrait du véhicule	136
Figure 4.16. Spectre de référence de l'éthyle cellulose	138
Figure 4.17. Spectre FTIR de PMMA	138
Figure 4.18. Spectre FTIR de PVB.....	139
Figure 4.19. Chromatogramme de la distribution moléculaire polymère extrait de véhicule.....	139
Figure 4.20. Diffractogramme d'une poudre polymère extraite du véhicule et de l'éthyle cellulose.....	140
Figure 4.21. Courbes d'écoulement du V.org1	142
Figure 4.22. Courbes d'écoulement de V.org2	143
Figure 4.23. Courbes d'écoulement de V.org3	143
Figure 4.24. Courbes d'écoulement de V.org4	144
Figure 5.1. Cycle de montée et de descente à différents gradients de cisaillement- Tension de cisaillement en fonction du gradient de vitesse- Gradient de vitesse en fonction de la viscosité de la pâte PP1-NH ₄ OH	151
Figure 5.2. Cycle de montée et de descente à différents gradients de cisaillement- Tension de cisaillement en fonction du gradient de vitesse- Gradient de vitesse en fonction de la viscosité de la pâte PP4-NaOH	152
Figure 5.3. Cycle de montée et de descente à différents gradients de cisaillement- Tension de cisaillement en fonction du gradient de vitesse- Gradient de vitesse en fonction de la viscosité de la pâte PP7-EG	153
Figure 5.4. Cycle de montée et de descente à différents gradients de cisaillement- Tension de cisaillement en fonction du gradient de vitesse- Gradient de vitesse en fonction de la viscosité de la pâte PP17ref	153
Figure 5.5. Schéma du procédé de fabrication de la cellule solaire	155
Figure 5.6. Profils de température de recuit dans le four BTU.....	157
Figure 5.7. Photos MEB des contacts métalliques.....	159
Figure 5.8. Caractérisation I(V) de l'échantillon	161
Figure 5.9. Caractéristiques I(V) pour 4 distances du motif TLM.....	163
Figure 5.10. Tracé des résistances en fonction des distances TLM.....	163

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1. Fiches JCPDS des poudres d'Ag pour différents rapports R= (2.5, 3, 3.5).....	66
Tableau 3.2. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag pour différents rapports R=(2.5, 3, 3.5).....	68
Tableau 3.3. Fiches JCPDS des poudres d'Ag pour différents rapports R= (2.5, 3, 3.5) dans la base NaOH	71
Tableau 3.4. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag pour différents rapports R = (2.5, 3, 3.5) à base de NaOH	71
Tableau 3.5. Résultats de l'analyse Granulométrie Laser des poudres synthétisées avec NH ₄ OH et NaOH	75
Tableau 3.6. Résultat de la densité par pycnométrie des poudres.....	78
Tableau 3.7. Fiches JCPDS des poudres d'Ag à base d'EG sans et avec PVP	86
Tableau 3.8. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag à base d'EG sans et avec PVP	86
Tableau 3.9. Fiches JCPDS des poudres d'Ag à base de DEG sans et avec PVP ..	88
Tableau 3.10. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag à base de DEG sans et avec PVP	88
Tableau 3.11. Fiches JCPDS des poudres d'Ag à base de PG sans et avec PVP ...	90
Tableau 3.12. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag à base de PG sans et avec PVP.....	90
Tableau 3.13. Aanalyse Granulométrique des poudres synthétisées avec EG, DEG et PG.....	95
Tableau 3.14. Résultats des mesures de la densité par pycnométrie des poudres ..	97
Tableau 3.15. Fiches JCPDS des poudres d'Ag à base de Glycérol sans et avec PVP	103
Tableau 3.16. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag à base de Glycérol sans et avec PVP.....	103
Tableau 3.17. Fiches JCPDS des poudres d'Ag à base de Carbitol et Carbitol acétate.	109
Tableau 3.18. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag à base de Carbitol et Carbitol acétate.....	109
Tableau 3.19. Fiches JCPDS des poudres d'Ag commerciale (poudre de référence)	113
Tableau 3.20. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag commerciale (poudre de référence).....	113
Tableau 4.1. Diamètres médians	120
Tableau 4.2. Densités des frites de verre.....	122
Tableau 4.3. Coefficients de dilatation thermique	123
Tableau 4.4. Composés identifiés dans le solvant.....	133
Tableau 4.5. Bandes d'absorption de l'éthyle cellulose	137
Tableau 4.6. Distribution en masse de polymère extrait.....	140
Tableau 4.7. Mesure des densités des véhicules préparés	142
Tableau 5.1. Composition des pâtes.....	149
Tableau 5.2. Pourcentages massiques des constituants.....	160

Tableau 5.3. Performances des 4 cellules préparées.....	161
Tableau 5.4. Résistances de contact, résistances par carrée, résistivités spécifiques et LT.....	164

INTRODUCTION

Le photovoltaïque se présente comme l'alternative possible aux autres énergies développées. Son caractère non polluant et illimité fait de l'énergie solaire un candidat idéal pour les années à venir. Mais le prix de revient actuel du kilowattheure la rend prohibitif pour de nombreuses applications et de ce fait, empêche son essor industriel. Afin d'inverser la tendance, les recherches, dans ce domaine, jonglent entre les notions de rendement et le prix de revient pour lui assurer une compétitivité future.

A travers la réduction du prix excessivement cher du dispositif photovoltaïque, l'innovation technologique devrait pour les années à venir jouer un rôle encore plus marqué pour perpétuer l'essor des filières photovoltaïques.

Il est bien connu que la poudre ultrafine d'argent a une large gamme d'applications dans la pâte d'argent conductrice, qui peut être utilisée largement pour la fabrication de contacts électriques dans des cellules solaires au silicium en raison de leurs excellentes propriétés électriques.

Notre approche vise un rendement de conversion des cellules appréciable mais avec un coût moins élevé, en utilisant des matériaux locaux à savoir la conception et la fabrication d'une pâte conductrice et ses différents constituants. Notre projet de thèse rentre dans l'amélioration et la réduction de prix de revient du dispositif photovoltaïque par la synthèse chimique des poudres fines d'argent, matériau essentiel dans la formulation des pâtes destinées pour la métallisation des cellules solaires.

Les poudres métalliques fines ou matériau actif voire les nano-poudres sont des termes qui délaissent petit à petit le champ exclusivement scientifique pour envahir le monde économique et sociétal. L'approche chimique permet de contrôler la croissance des poudres fines, leurs propriétés et donc leurs applications dans des domaines divers. Cependant, cette approche ne peut se concevoir sans une compréhension approfondie de la structure et de l'organisation de ces produits, sans une étude de leurs propriétés physico-chimiques, électriques ou chimiques, ni sans une mise en œuvre dans de nouveaux dispositifs.

Dans le cadre de cette étude, nous avons rappelé dans la première partie du chapitre 1 l'effet photovoltaïque et décrit la procédure de réalisation de la cellule solaire, son principe de fonctionnement et ses caractéristiques électriques. Nous avons présenté l'une des étapes de fabrication de la cellule solaire, à savoir la métallisation par la technique de sérigraphie. Cette dernière est utilisée pour déposer la pâte conductrice sur le substrat de silicium. Nous avons aussi traité la pâte conductrice, ses critères du choix et ses constituants, la frite de verre, le véhicule organique et la poudre d'argent.

Sachant que ces poudres d'argent peuvent être produites par plusieurs méthodes comme montré par la synthèse bibliographique. Ces techniques sont telles que : la pyrolyse par pulvérisation [1], l'électrolyse [2], micro-ondes, le procédé de plasma [3], et la synthèse chimique [4-10].

D'un point de vue pratique, le processus de réduction chimique en phase est le plus commun pour la préparation de ces poudres d'argent en raison de ses avantages tels des équipements expérimentaux simples, opération facile, faible coût et économie d'énergie. Un certain nombre de rapports qui décrivent le processus de réduction en phase liquide chimique ; ces études incluent la réduction de AgNO_3 par l'hydrate d'hydrazine [11-13], l'acide ascorbique [14,15], le formaldéhyde [16], le glucose [17], et le glycérol [18]

En outre, certains des additifs tels que dodécyle sulfate de sodium [19], le citrate de tri-sodium [20,21], la gomme arabique [22] et de la gélatine [23] ont été utilisés dans la préparation de la poudre d'argent. Malheureusement, la plupart des littératures signalées mettent davantage l'accent sur l'étude de contrôler la taille des particules d'argent, tandis que peu sur la capacité de dispersion et rarement sur le mécanisme de dispersion.

À cet égard, les poudres d'argent de taille micrométrique a suscité une grande attention par notre laboratoire de recherche.

Les constituants de la pâte que nous aurons préparés seront soumis à une caractérisation poussée par les techniques ci-dessous.

L'analyse des rayon-X, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la granulométrie Laser, la mesure de la densité par pycnométrie et le FTIR sont parmi les techniques de caractérisation qui seront entreprises afin de déceler et d'étudier tout changement de propriétés structurales et morphologiques des poudres synthétisées. Ces techniques sont exposées dans le chapitre 2.

L'objectif principal de notre thèse est donc la conception et la réalisation d'une pâte conductrice locale en nous basant sur les pistes de travail expérimental dégagées, s'agissant de deux grands axes suivis pour réaliser ce thème de recherche:

Le protocole des bases sera exécuté dans un premier temps, pour la réduction du nitrate d'argent AgNO_3 en utilisant NaOH et NH_4OH et l'étude de l'influence de milieu basique sur les caractéristiques des poudres obtenues. Au cours de la synthèse de ces poudres d'argent le contrôle a été basé sur la taille fine et la distribution uniforme des particules. Dans le but que ces particules peuvent être largement utilisées dans l'application désirée (l'industrie électronique). Le procédé des polyols a été également utilisé avec succès pour obtenir le métal réduit en poudre dans une forme finement dispersée. Notre objectif est d'aboutir à une taille et une morphologie appropriées des poudres synthétisées, tout en contrôlant les paramètres de la réaction en l'occurrence la température, les concentrations des réactifs et le temps. Les polyols sélectionnés sont l'éthylène glycol, le di éthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol, le carbitol et le carbitol acétate utilisés autant que solvant et agent réducteur. La majorité des poudres d'argent obtenues ont une morphologie spécifique souhaitée pour notre application. Ces poudres sont des composés cristallins ayant des particules non agglomérées avec une taille submicroniques, micrométriques et nano métriques avec une distribution de taille étroite. Ces résultats sont détaillés dans le chapitre 3.

Comme indiqué, il existe trois principaux constituants dans la pâte conductrice utilisée dans la réalisation de contact face avant de la cellule solaire: des particules d'argent, une fritte de verre et un véhicule organique.

La fritte de verre joue un rôle très important dans le processus de la métallisation mais elle ne représente que 2 à 5% en poids de la pâte d'argent comme un pourcentage idéal. En tant que liant inorganique, la fritte de verre détermine la force d'adhérence de contact sur le substrat. De plus, elle permet la recristallisation de l'argent sur l'émetteur à travers le processus recuit.

Dans la première partie du chapitre 4 nous avons procédé à préparer des frites de verre à base de différents oxydes métalliques.

Nous avons élaboré (03) frites de verre destinées à être utilisées dans la préparation des pâtes conductrices. Ces frites de verre sont synthétisées sous différentes conditions mécaniques. Préparées et conditionnées sous forme de

poudre, elles doivent être manipulées avec beaucoup de précaution afin d'éviter tout risque d'empoisonnement (présence d'oxyde de plomb).

La deuxième partie du chapitre 4 est dédiée à la synthèse du véhicule organique destiné pour la fabrication des pâtes conductrices à usage sérigraphique. Ce véhicule organique qui constitue environ 20% (en poids) de la pâte conductrice utilisée en sérigraphie est un liant temporaire, servant à homogénéiser les différentes particules de la pâte et la rendre visqueuse pour pouvoir la passer en sérigraphie.

Il est composé essentiellement de deux parties principales : un solvant et un polymère. Nous avons abordé cette partie par la caractérisation d'un véhicule organique commercial, puis nous avons consacré à l'élaboration et à la caractérisation d'un véhicule organique préparé au sein de notre laboratoire.

Le Chapitre 5 concernera l'application des poudres pour la métallisation. Les poudres, une fois caractérisées et sélectionnées, ont permis la préparation des pâtes conductrices. L'étude du comportement rhéologique de ces pâtes est considérée comme l'analyse primordiale de cette étape pour étudier leur pouvoir à l'étalement sur le substrat de silicium.

Une fois la pâte caractérisée, le dépôt métallique est réalisé par la technique de sérigraphie. Elle n'est pas lente ni couteuse, elle est cependant appropriée à une fabrication de cellules solaires susceptibles d'une valorisation en direction de l'industrie. Nous caractériserons et étudierons le contact métallique sérigraphié sur le substrat de silicium par les techniques I(V) et TLM.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LA CELLULE SOLAIRE, PATES CONDUCTRICE ET POUDRE D'ARGENT / RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Généralités

La première partie bibliographique de ce chapitre a pour objectif de rappeler l'effet photovoltaïque et décrire la procédure de réalisation et la préparation des cellules solaires. L'effet photovoltaïque [24-26] repose principalement sur trois grands principes dont l'action conjuguée de manière quasi-simultanée engendre la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique :

- L'absorption de photons ;
- La conversion de l'énergie absorbée en charges électriques libres ;
- La collecte de ces particules dans un circuit électrique extérieur.

1.2. Cellules solaires et principe de l'effet photovoltaïque

1.2.1. Définitions

La Cellule Photovoltaïque convertit directement le rayonnement solaire en électricité. L'illumination de la structure génère un courant ainsi qu'une tension et fournit une puissance électrique au circuit extérieur. Le matériau utilisé doit à la fois permettre le transfert d'énergie du photon absorbé à un électron et la collecte de cet électron de plus haute énergie par un circuit extérieur [27].

Un dispositif photovoltaïque est donc constitué [28] :

- d'un matériau absorbant dans la gamme du spectre solaire et possédant au moins une transition possible entre deux niveaux d'énergie ;
- et d'une structure de collecte, de résistance électrique la plus faible possible.

L'optimisation de ce dispositif passe par une gamme de fréquence absorbante la plus large possible, couvrant la partie la plus dense du spectre solaire ; ainsi qu'une différence d'énergie entre deux niveaux de transition la plus petite qu'il soit. Leur structure de bande (interdite et de conduction) fait du semi-conducteur le meilleur compromis pour la réalisation des cellules solaires. On en trouve actuellement en

arséniure de gallium pour les applications spatiales, en silicium cristallin pour les applications terrestres et en silicium amorphe pour des cellules bas coût.

La conversion de l'énergie est le résultat de l'absorption de photons donnant lieu à la création de paires électron-trou. Un champ électrique permanent, au sein du matériau, assure une séparation rapide de ces porteurs pour éviter des phénomènes de recombinaison [29].

Ce champ peut être généré de plusieurs manières : par la jonction de deux semi-conducteurs de nature et de type différents (hétérojonctions), soit par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur (diodes Schottky), ou encore à l'interface de zones d'un même semi-conducteur dont les concentrations en électrons libres sont différentes (homo jonctions ou jonction p-n).

Enfin, le couplage de ce dispositif avec des électrodes collectrices ou grilles, en face avant et arrière, permet la connexion de la cellule à un circuit électrique externe. Cette grille métallique doit présenter la plus faible résistance de contact possible.

1.2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Rappelons que lorsqu'un matériau semi-conducteur est illuminé, une partie du rayonnement est absorbée et entraîne la création de paires électron-trou : l'énergie d'un photon $h\nu \geq E_g$ énergie de gap du semi-conducteur, permet à un électron de la bande de valence de passer dans la bande de conduction laissant derrière lui une pseudo-charge positive dans la bande de valence qui est le trou.

Une cellule photovoltaïque schématisée par la figure I.1 est formée d'une jonction p-n, qui est la mise en contact par dopage d'un semi-conducteur de type P avec un autre de type N où inversement. Cette mise en contact de ces deux semi-conducteurs de type différent va créer au niveau de la zone de jonction, une zone intermédiaire appelée la zone de charge d'espace (ZCE), qui sera le siège d'un champ électrique intense qui permettra de séparer l'électron et le trou photogénérés. Par conséquent, une paire électron-trou photogénérée par l'absorption d'un photon est immédiatement dissociée par le champ électrique qui règne au niveau de la ZCE, les trous sont accélérés vers la zone P et les électrons vers la zone N, ceci nous donne un photocourant de génération.

Dans les zones N où P, les porteurs minoritaires photogénérés diffusent et ceux qui atteignent la ZCE sont propulsés vers la région dans laquelle ils deviennent

majoritaires. On a un courant de diffusion. Ces deux contributions s'ajoutent pour être collectées par les contacts ohmiques et donner le photocourant résultant I_{ph} [27].

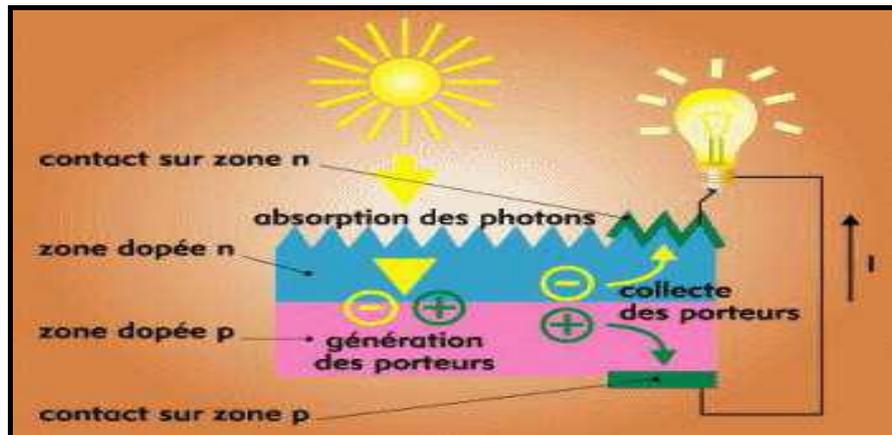


Figure 1.1. Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque et illustration des phénomènes de photogénération

1.3. Différentes étapes de fabrication d'une cellule solaire

Les principales étapes de fabrication d'une cellule solaire au silicium monocristallin et multicristallin adoptés au sein de Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'énergétique sont les suivantes [30].

- Dégraissage et amincissement-polissage de la plaquette de Si pour éliminer les défauts du sciage c'est-à-dire les défauts liés à la découpe du lingot de silicium en plaquette d'environ 350 μm ;
- Traitement chimique de surface (RCA1, RCA2, Piranha etch) ;
- Elimination de l'oxyde natif SiO_2 par HF 10% ;
- Formation de la jonction p-n par diffusion de phosphore (POCl_3) dans un tube Lydop dans un four de diffusion ;
- Elimination de la couche vitreuse de phosphosilicate PSG ;
- Elimination de la jonction parasite par plasma etcher ;
- Dépôt de la couche anti reflet SiNx:H (silane SiH_4 +ammoniac NH_3) ;
- Métallisation par sérigraphie de la face arrière avec une pâte d'Aluminium ;
- Séchage de la face arrière dans un four à tapis ;
- Métallisation par sérigraphie de la face avant avec une pâte d'Argent puis séchage de cette face dans un four à tapis ;
- Recuit.

1.4. Caractéristique électrique d'une cellule photovoltaïque

1.4.1. Caractéristique courant-tension

La courbe caractéristique d'une cellule photovoltaïque (PV) représentée par la figure 1.2 illustre la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension aux bornes de la cellule depuis le court-circuit (tension nulle correspondant au courant maximum du produit) jusqu'au circuit ouvert (courant nul pour une tension maximale aux bornes de la cellule).

La courbe $I(V)$ est établie dans des conditions ambiantes de fonctionnement, car le fonctionnement des cellules photovoltaïques dépend des conditions d'ensoleillement et de la température à la surface de la cellule. Ainsi chaque courbe courant-tension correspond à des conditions spécifiques de fonctionnement [31].

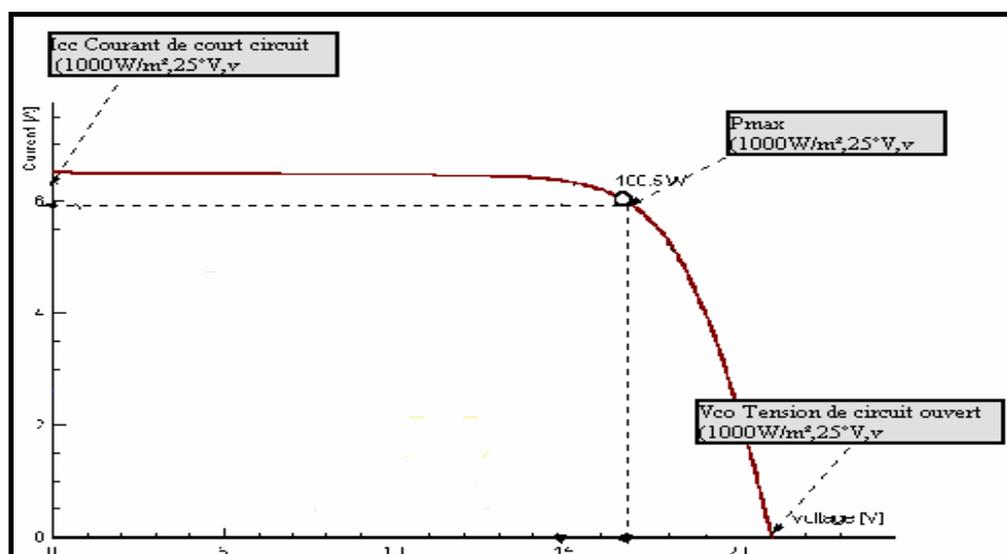


Figure 1.2. Caractéristiques $I(V)$ d'une cellule photovoltaïque au silicium

1.4.2. Tension de circuit ouvert V_{CO} (pour $I_{CO} = 0$)

Elle est fonction des caractéristiques de la jonction électronique et des matériaux. Pour une cellule donnée, elle ne varie presque pas avec l'intensité lumineuse, au moins pour des éclaircements supérieurs à 1000 W/m^2 (standard, ce qui correspond au rayonnement solaire sur terre d'une journée très couverte). On l'obtient en branchant directement un voltmètre aux bornes de la cellule.

1.4.3. Courant de court-circuit I_{CC} (pour $V_{CO} = 0$)

Il est directement proportionnel à l'énergie rayonnante reçue, c'est-à-dire à l'éclairement G (W/m^2), à la température ambiante. Il est également directement fonction de la surface de la cellule. On obtient sa valeur en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule. Dans les cellules PV au silicium multicristallin, la tension V_{CO} est de l'ordre de 0,55 à 0,6 V et le courant I_{CC} est de l'ordre de 2,5 à 2,8 A pour une cellule de 10 cm x 10 cm, fabriquée au Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique.

1.4.4. Puissance caractéristique

Dans des conditions ambiantes de fonctionnement fixes (éclairage, température), la puissance électrique $P(W)$ disponible aux bornes d'une cellule PV est égale au produit du courant continu fourni I par une tension continue donnée U :

$$P = U \times I \quad (1.1)$$

Où U (V) est la tension mesurée aux bornes de la cellule et I (A) est l'intensité mesurée aux bornes de la cellule PV.

1.4.5. Facteur de forme FF

On appelle facteur de forme FF le rapport entre la puissance maximum fournie par la cellule P_{max} , dans des conditions d'éclairement et de température donnés et le produit du courant de court-circuit I_{CC} par la tension de circuit ouvert V_{CO} (c'est à dire la puissance maximale d'une cellule idéale) est définie par :

$$FF = P_{max} / (V_{CO} \times I_{CC}) \quad (1.2)$$

Où P_{max} (W) est la puissance maximale aux bornes de la cellule, V_{CO} (V) est la tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule et I_{CC} (A) est l'intensité de court-circuit mesurée aux bornes de la cellule.

1.4.6. Rendement d'une cellule solaire

Le rendement η est un paramètre très important pour connaître les performances de la cellule, il est défini par le rapport de la puissance fournie sur la puissance incidente,

$$\eta = V_{mx} I_m / P_{in} = FF \times V_{CO} \times I_{CC} / P_{in} \quad (1.3)$$

1.5. Etapes technologiques de fabrication des cellules solaires

1.5.1. Introduction

La structure de ces cellules (Figure 1.3) se compose d'une diode avec une jonction n^+p peu profonde (à environ $0,3 \mu\text{m}$ de la surface) pour une épaisseur moyenne d'environ $300 \mu\text{m}$. La partie supérieure du semi-conducteur dopée n^+ est appelée l'émetteur par opposition à la partie située sous la zone de charge d'espace (ZCE ou zone déplétée) appelée base [32-33].

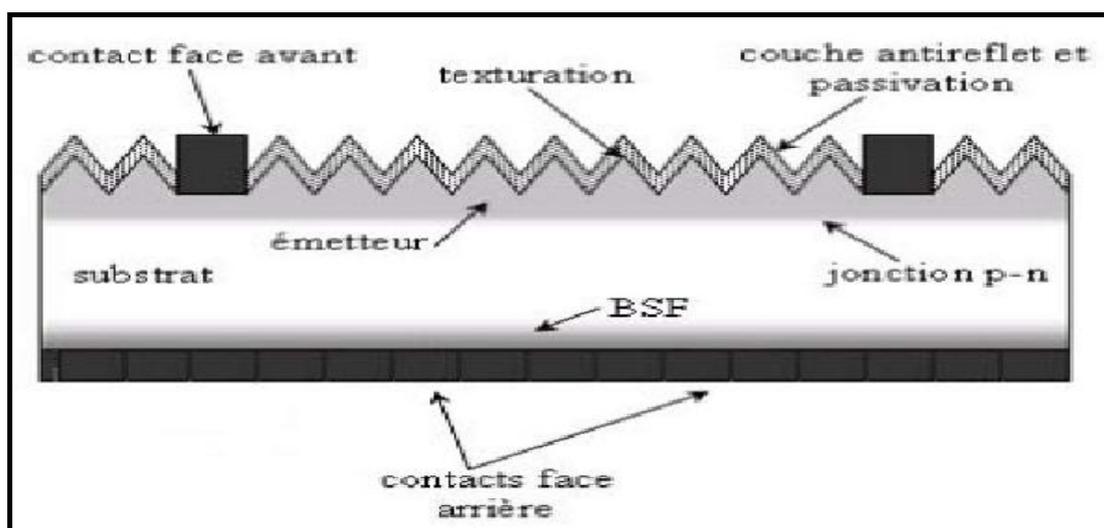


Figure 1.3. Structure des cellules solaires étudiées

Ayant subi une oxydation thermique de manière à diminuer la recombinaison des porteurs minoritaires en face avant et à augmenter la tension de circuit ouvert, les deux faces présentent une couche de dioxyde de silicium dite couche de passivation [30].

La deuxième opération importante consiste à réaliser la jonction pn. La jonction n/p ou p/n est la base de toute l'électronique. Elle est considérée aussi comme le cœur de la cellule photovoltaïque ou photopile. Ses caractéristiques physiques sont déterminantes pour le rendement énergétique.

Ainsi pour obtenir une photopile, il faut réaliser une structure de diode, c'est à dire réaliser une jonction du type n/p dans un matériau de silicium dopé en volume avec un élément tel que le bore qui le rend positif (zone p) et contre dopé dans une zone superficielle appelée émetteur avec du phosphore qui le rend négatif (zone n). Le champ électrique qui règne à la jonction de ces deux zones dopées différemment sépare les charges électriques photo-générées par la lumière (paires électrons-trous)

et assure leur évacuation dans les conditions standards sous une tension de l'ordre de 500 - 700 mV et une densité de courant continu allant de 15 à 40 mA/cm² selon les étapes technologiques utilisées. Il existe plusieurs techniques de formation de jonction, nous citerons les principales :

- Diffusion du phosphore en phase gazeuse dans un tube réacteur en quartz ;
- Etalement d'une émulsion dopante par centrifugation (Spin on) ;
- Atomisation d'une émulsion dopante (Spray) ;
- Sérigraphie d'une pâte de phosphore.

Afin de réduire les pertes par réflexion, une couche anti-reflet en face avant vient compléter le dispositif. Enfin, le courant électrique est collecté au moyen de contacts en face avant et arrière. Ces contacts ont la forme d'une grille en face avant qui n'occulte qu'une faible partie de la surface éclairée. Les contacts métalliques à l'émetteur et au substrat servent à collecter le courant de porteurs photo générés. Les contacts doivent être ohmiques, c'est-à-dire que la caractéristique $I=f(V)$ du contact doit être linéaire. La résistance des contacts est un paramètre très important. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme et le rendement.

Différents procédés sont utilisés pour réaliser les contacts. Dans le cadre des cellules photovoltaïques industrielles, les contacts sont généralement réalisés par sérigraphie. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide sont utilisées.

Dans le cadre de cette étude, la technologie retenue est la technique de sérigraphie qui utilise les pâtes conductrices, objectif principal de cette thèse.

1.5.2. Présentation de la sérigraphie

La sérigraphie est une technique d'impression qui permet de déposer une encre sur un support selon un motif défini par un masque qui sert de pochoir. En microélectronique et dans le domaine photovoltaïque, elle est utilisée pour déposer des contacts électriques en raclant une pâte métallique visqueuse sur un circuit ou une cellule au travers du masque. Un recuit est ensuite nécessaire pour durcir la pâte métallique et assurer un bon contact.

Cette technique est très répandue dans le domaine photovoltaïque pour deux raisons. D'une part, du fait de sa vitesse élevée puisqu'il faut une seconde par cellule pour déposer les contacts. D'autre part, parce que l'épaisseur de pâte déposée peut atteindre 15 à 20 μm après recuit, ce qui permet de transporter d'importantes densités de courant.

1.5.2.1. Réalisation de l'écran de base

L'écran est l'outil qui permet la réalisation des dépôts [34]. Il est constitué d'un cadre métallique sur lequel est tendue une toile enduite d'une émulsion en polymère et ajourée suivant les motifs souhaités. Les toiles utilisées actuellement pour l'industrie sont en acier inoxydable. Une toile se définit par quatre paramètres, le pas de la maille exprimé en mesh (nombre de fils par pouce), le vide de la maille "v" (distance entre deux fils qui représente la zone de passage de l'encre), la transparence de la toile "t" (rapport entre le vide de la maille et la surface totale de l'écran $t = v_2/p_2$) et l'épaisseur de la toile "e" [34]. Le vide de la maille est considéré comme devant être au moins 3 à 5 fois la taille maximum des particules pour éviter toute obstruction de la toile. La transparence et l'épaisseur de l'écran sont les deux facteurs directement liés à l'épaisseur moyenne de la couche déposée.

1.5.2.2. Choix de la Toile

La toile est un tissu de fils d'un nombre et d'un diamètre choisis selon l'application. Le nombre d'ouvertures étant lui conséquent des deux derniers paramètres. La sélection de la toile devient critique, quand on sait que cette dernière influencera la qualité du dépôt.

La toile est définie par sa nature, son épaisseur, son tressage et, son Yield-point.

Le facteur d'ouverture est donné par la formule suivante :

$$FO = \frac{W^2}{(W + d)^2} \quad (1.4)$$

Où W est la largeur des ouvertures en pouce, d est le diamètre du fil en pouce.

La largeur des ouvertures est donnée par :

$$W = \frac{1 - dM}{M} \quad (1.5)$$

Où M représente le nombre de Mesh.

1.5.2.3. Etape photolithographie

Pour reproduire le motif du masque sur l'écran, la toile est induite d'une émulsion photosensible (négative ou positive).

L'émulsion qui bouche toutes les mailles de l'écran, est insolée à travers un masque de plastique ou verre sur lequel est reporté le motif désiré. Les mailles correspondantes sont alors débarrassées de l'émulsion, et dans ces zones l'écran retrouve sa première transparence.

L'étape de passage de l'émulsion doit s'effectuer sous lumière jaune, car la lumière blanche contient des UV qui pourraient polymériser l'émulsion.

On pose le motif (cliché) juste au centre de l'écran, à l'aide du gabarit, et le fixe. La durée de l'insolation dépend du motif et de l'épaisseur de l'émulsion. Après l'insolation, l'émulsion est développée sous un fort jet d'eau, on obtient alors un écran d'émulsion polymérisée et une ouverture (selon le motif) centrée au milieu de la toile.

1.5.2.4. Impression

La Figure I.4 donne une coupe expliquant le processus d'impression. Les paramètres de réglages pour l'impression sont ajustés en fonction de la qualité du dépôt souhaité (épaisseur, définition, reproductibilité...). Par exemple, d'après certains travaux l'augmentation de la vitesse de raclette entraîne une augmentation de l'épaisseur du dépôt alors que l'augmentation du nombre de mesh et de la dureté de la raclette entraîne une diminution de la définition du dépôt [35].

Sous l'effet des contraintes appliquées par la raclette, la viscosité doit diminuer notablement pour reprendre ensuite et rapidement sa consistance initiale. Les pâtes conductrices après impression ne retrouvent pas immédiatement leur viscosité initiale. Le contour des lignes déposées montre l'empreinte des mailles. Un temps de repos à température ambiante est alors nécessaire pour que, grâce à la thixotropie de la pâte, la surface du dépôt se tende pour atténuer et effacer les marques de l'écran.

Après dépôt, l'épaisseur de la couche de la pâte déposée à l'état humide (c'est à dire non séchée) est une des premières caractéristiques importante qui détermine les propriétés finales du dépôt.

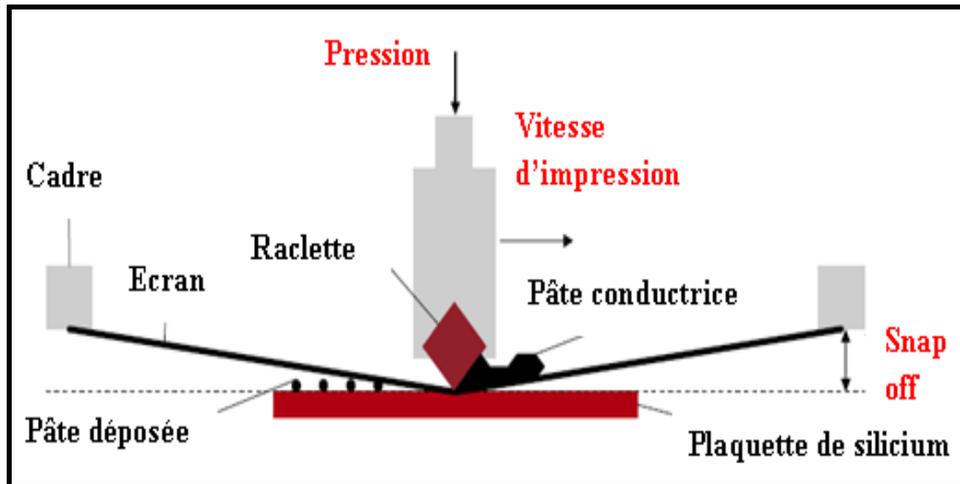


Figure 1.4. Schéma de principe de l'impression de la pâte dans le processus de sérigraphie

1.5.2.5. Séchage

Le séchage commence dès la mise à l'air de la couche, mais à une vitesse très faible. Le temps de séchage peut aller de 10 minutes à 150°C soit dans une étuve où tapis chauffant ; cela afin d'évacuer les solvants à points d'ébullition élevée (80 à 150°C) qui pourraient polluer le four à l'étape de frittage et se recombinaient avec la pâte, entraînant alors une dégradation de ses performances mécaniques et électriques (bulles, cratères, microcoupures).

1.5.2.6. Frittage

Une fois déposée la pâte doit être cuite pour acquérir ses propriétés définitives. La cuisson donne aux couches leurs caractéristiques finales, en particulier une certaine continuité physique et une résistance mécanique.

Le séchage étant effectué, le dépôt est alors cuit dans un four tunnel appelé plus communément four à passage et comportant plusieurs zones (4 à 10) de température réglables permettant d'établir le profil recommandé par le fabricant ou dans un four de recuit rapide.

Le profil de frittage doit être scrupuleusement respecté à +/- 2°C. Un exemple de profil de recuit est donné par la Figure I.5.

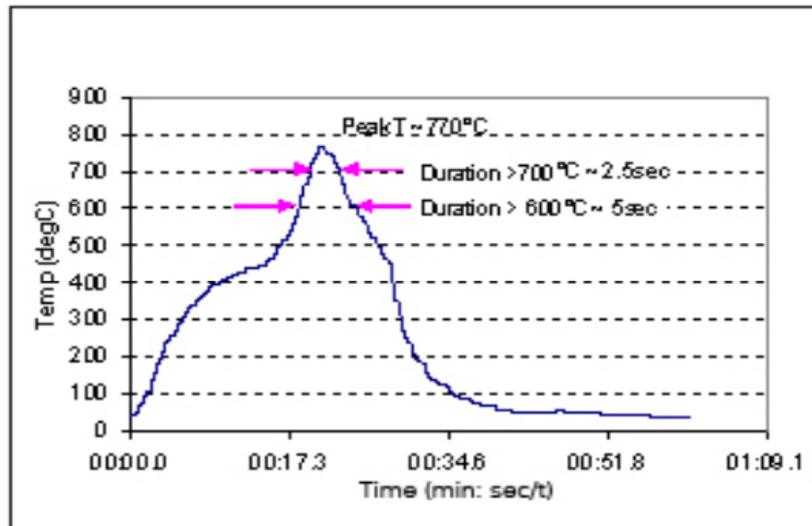


Figure 1.5. Profil de recuit des pâtes conductrices

La cuisson s'effectue en quelques minutes, avec un temps de passage à la température la plus élevée de l'ordre de quelques secondes, après un préchauffage progressif et un retour à basse température plus rapide. Les fours à tapis sont souvent ouverts à chaque extrémité, avec une cheminée au-dessus des zones de combustion des agents temporaires pour évacuer les fumées, vapeurs des solvants. Suivant le type de pâte, on pourra être amené à cuire en atmosphère spéciale, réductrice ou neutre (pâtes au cuivre). Dans ce cas, on dispose d'une barrière à l'entrée et à la sortie, mais la cheminée du four reste ouverte.

La majorité des traitements thermiques se fait entre 600 et 950°C dépendant de la pâte conductrice utilisée.

La montée et la descente en température font apparaître successivement des phénomènes physiques et physico-chimiques:

- de la température ambiante à 200°C, élimination du solvant ;
- de 200°C à 550°C, décomposition du solvant et du liant ;
- de 550°C à 700°C, début du ramollissement du liant minéral
- à 700-750°C à la température de palier, période où le verre mouille ou réagit avec le matériau actif et frittage du matériau actif ;
- de 700°C à 350°C, solidification du verre ;
- de 350°C à la température ambiante, refroidissement de la couche avec apparition de contraintes mécaniques.

Le choix du traitement thermique est très délicat et dépend d'un grand nombre de critères [36-37], tels que les constituants de la pâte ou encore l'atmosphère et le débit de gaz dans le four (forte ou faible résistance mécanique du film épais, adhérence de la couche au substrat...). Un même profil de température peut avoir des effets très différents suivant le choix du liant organique, du liant minéral et du matériau actif.

Les fabricants choisissent la plupart du temps des rampes de montée et de descente de l'ordre 30 à 20°C/min. Cela permet au liant organique de s'évaporer doucement sans fissurer la couche et au liant minéral de se solidifier sans trop de contrainte mécanique. En ce qui concerne la descente en température, celle-ci est également importante car elle permet d'éviter des chocs thermiques néfastes pour les propriétés finales de la couche épaisses telles que son adhésion au substrat. Le résultat de ces phénomènes est que la température et le temps de palier passent par un optimum que l'on cerne bien souvent expérimentalement.

En conclusion, comme nous pouvons le voir, il existe beaucoup de paramètres dans la réalisation d'une couche épaisse, et bien souvent ils ont des effets contradictoires, pour l'obtention de dépôts de qualité. De nombreux fabricants ont réalisé des études de compréhension et d'optimisation du procédé, mais qui restent un savoir-faire industriel non publié.

1.6. Pâtes conductrices

1.6.1. Introduction

Les pâtes conductrices utilisées pour la métallisation des cellules solaires doivent présenter une bonne conductivité pour récolter et conduire le courant photogénéré. Elles doivent assurer les prises de contact pour recevoir des connexions, ce qui implique une excellente adhérence au substrat.

1.6.2. Composition des pâtes conductrices

La base de toutes les pâtes est constituée par la fritte qui est une poudre de verre très fine à laquelle on ajoute, suivant la destination de la pâte, des poudres de matériaux résistants, conducteurs ou diélectriques. Un mélange en phase dispersée de la fritte et du matériau additif devient visqueux grâce à l'adjonction de substances organiques spéciales et de solvants. Par un choix judicieux du matériau et de la

teneur en additifs, on peut faire varier les paramètres électriques et mécaniques des films déposés.

Autrement dit, les pâtes sont constituées de trois éléments principaux [38]: le liant organique, le liant minéral et le matériau actif.

1.6.2.1. Liant organique

C'est un liquide qui contient divers éléments qui disparaîtront au fur et à mesure des opérations.

- un liant provisoire qui assure la cohésion de la couche après l'étape du dépôt et avant le traitement thermique,
- un solvant qui liquéfie le liant et permet un contrôle rhéologique de l'encre (paramètre important dans la préparation des encres),
- des gélifiants ou lubrifiants qui donnent les qualités de mouillage.

Ce liant organique ne doit pas réagir avec le matériau actif ni avec le liant minéral.

1.6.2.2. Liant minéral

Appelé aussi liant permanent car après traitement thermique et disparition du liant organique, c'est le liant minéral qui assure la cohésion de la couche. Il existe deux systèmes de liant permanent :

- **le liant vitreux** : est souvent un verre fusible entre 600 à 900°C possédant des propriétés d'adhérence à température ambiante. Cette adhérence au substrat et au matériau actif est de nature chimique et de nature physique avec des phénomènes d'ancrage mécanique dans la rugosité et la porosité du substrat et de la couche déposée. Les fabricants d'encres utilisent de la fritte de verre (verre pulvérisé après trempe). Il s'agit de dérivés $PbO-SiO_2-B_2O_3$ (silicoborate de plomb) plus quelques dopants Al, Bi_2O_3 . C'est en jouant sur les proportions de ces éléments que les verriers ajustent divers paramètres :

- le point de ramollissement qui détermine les températures de traitement thermique ;
- le coefficient de dilatation qui influe celui de la couche épaisse et qui doit être sensiblement égal à celui du substrat pour ne pas provoquer de dislocation ;
- la zone de vitrification.

- **le liant réactif** : qui au lieu d'agir comme une « colle », utilise des oxydes pour assurer la cohésion avec le substrat et le matériau actif. Par exemple un des liants réactifs le plus employé est à base de cuivre et les liaisons de cohésion avec le substrat sont CuAl_2O_4 . D'autres oxydes peuvent être utilisés tels que V_2O_5 , CdO , PbP .

Les avantages des liants réactifs par rapport aux liants vitreux sont que, d'une part une plus faible quantité est nécessaire, et d'autre part ils interfèrent très peu sur la conductance électrique des couches épaisses.

Les inconvénients sont, les températures de traitement thermique très élevées (900 à 1200°C) au lieu de 400 à 900°C pour les liants vitreux.

Actuellement, les fabricants et les verriers utilisent des liants mixtes (vitreux + réactif) pour profiter des avantages de chacun. Malheureusement, ils restent très flous sur les compositions utilisées car le liant permanent est une des clés de la réussite des couches épaisses et qui s'acquiert par un savoir-faire empirique [37-38].

1.6.2.3. Matériau actif

Il est appelé aussi phase active. Il faut souligner que quel que soit le matériau utilisé (or, argent, aluminium, etc.), afin que la couche épaisse conserve les mêmes propriétés que le matériau initial, il faut respecter un certain nombre de conditions pour que l'encre traverse l'écran [37-39].

- les particules doivent être très fines (inférieures à 10 μm) ;
- les formes sphériques ou sphéroïdales lisses favorisent une bonne rhéologie de l'encre ;
- la distribution granulaire doit être étroite.

1.6.3. Critères d'une pâte conductrice

Le choix d'une pâte repose sur un grand nombre de critères, dont les principaux sont : la soudabilité, la résistance à l'action de dissolution du bain de soudure, la résistance au vieillissement, la définition à l'impression, la conductivité et, l'adhérence au substrat (qui dépend de la nature du substrat). Pour satisfaire ces critères les propriétés des poudres d'argent doivent répondre à ces exigences, pour cela différentes méthodes de synthèse ont été proposées les chercheurs.

1.6.3.1. Argent

L'argent est un métal relativement ductile et très malléable, apprécié pour son éclat blanc particulier. Son principal défaut provient de son oxydation spontanée à l'air libre et surtout de sa sulfuration, qui forme une couche sombre à la surface du métal. L'argent est utilisé en joaillerie, en orfèvrerie, comme métal précieux ; en électronique, car il présente la conductivité la plus forte de tous les métaux ; ainsi qu'en photographie, les sels d'argent étant photosensibles. Cette dernière activité était la plus grande consommatrice de ce métal, avant que les procédés modernes permettent de récupérer l'argent dans les bains de développement et ainsi de le recycler en bonne partie ; la diminution du nombre de pellicules argentiques commercialisées en raison de l'avènement du numérique a également contribué à réduire considérablement le besoin de l'industrie de la photographie en argent.

1.6.3.2. Poudre d'argent

Les poudres d'argent ne cessent de voir un succès grandissant dans l'industrie photovoltaïque, plus particulièrement pour la préparation des pâtes conductrices utilisées dans la métallisation des cellules solaires et ce grâce à leur conductivité supérieure, leur stabilité chimique et leur prix [40].

Dans la formulation des pâtes conductrices, la phase active constituée de l'argent métallique en poudre de granulométrie très fine joue un rôle important sur les propriétés électriques et physiques du film conducteur déposé [41]. Les possibilités d'obtention de particules finement divisées sont diverses. Elles peuvent être obtenues par voie physique (atomisation, pulvérisation, et broyage) ou préparée par voie chimique tel le traitement des minerais et la réduction chimique [4]. Tout l'art de ces méthodes réside dans la faculté de synthétiser des particules respectant des critères de taille (micro ou nanométrique), de formes (sphériques, paillette, dendritique ou autres), de composition (pureté chimique), et enfin la possibilité de les mettre en production à l'échelle industrielle avec un coût abordable.

C'est pour cela que la méthode chimique alliant simplicité s'avère moins coûteuse et permet un meilleur contrôle des propriétés de taille et de morphologie que nous avons opté [42,43], ce qui fait l'objet d'une présentation générale des méthodes d'élaboration du micro et nanoparticules d'argent par la méthode chimique, et plus particulièrement la synthèse en milieu basique et polyol en présence de PVP concernant notre cas .

1.6.4. Procédés d'élaboration de l'argent

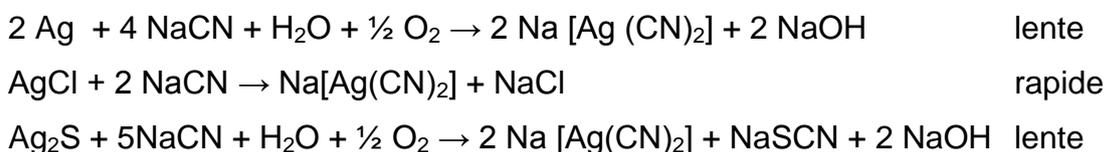
Il existe plusieurs méthodes d'obtention de l'argent, nous distinguerons deux grands groupes de procédés : i) les procédés d'élaboration du métal à partir des minerais proprement dits et, ii) les procédés d'extraction de l'argent à partir de sels d'argent.

1.6.4.1. Procédés d'élaboration à partir du minerai

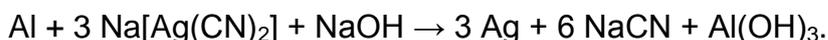
Les procédés les plus connus sont :

1. Cyanuration

Ce procédé est, de beaucoup, le plus important. Le minerai finement broyé est mélangé avec une solution à 0.4% de cyanure de sodium et brassé par un courant d'air. Les réactions sont les suivantes [44] :



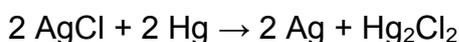
La solution d'argentocyanure, maintenue alcaline par addition de soude, est traitée par du zinc ou de l'aluminium finement divisés. L'argent précipite et le cyanure est régénéré. Dans le cas de l'aluminium, cette régénération est simple :



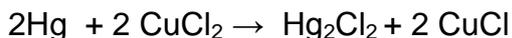
2. Amalgamation

Ce procédé est fondé sur la formation facile de l'amalgame d'argent. Il s'applique très simplement aux minerais contenant de l'argent natif et, avec quelques variantes, aux minerais chlorurés ou sulfurés. Il n'est plus guère employé.

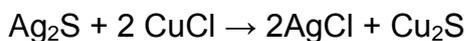
Dans le procédé du patio employé au Mexique, au Pérou et au Chili [45]. Le minerai finement broyé est additionné d'eau, de 2 à 5 % de sel et de 1 à 2 % de pyrites grillées, puis piétiné par des mules pendant plusieurs semaines. On ajoute progressivement un poids de mercure égal à six fois le poids d'argent à extraire. A la suite de ces opérations, les sulfures d'argent et de cuivre présents sont transformés en chlorures. Le chlorure d'argent se dissout dans l'excès de sel et est réduit en argent par le mercure :



Le mercure réduit le chlorure cuivrique en chlorure cuivreux qui sert aussi à la réduction du chlorure d'argent en argent :



Et à la transformation en chlorure d'une nouvelle quantité de sulfure d'argent :



L'amalgame d'argent finalement obtenu est filtré sous pression puis distillé.

3. Coupellation

C'est une méthode de récupération de l'argent à partir du plomb d'œuvre. Le procédé est très simple : le plomb d'œuvre qui contient tout l'argent du minerai est chauffé à haute température en atmosphère oxydante jusqu'à ce que tout le plomb soit oxydé. L'argent demeure inaltéré et se sépare sous forme d'argent doré.

4. Zingage

C'est une méthode qui remplace en quelque sorte la méthode précédente (la coupellation). Cette méthode utilise les trois propriétés suivantes : i) l'argent est beaucoup plus soluble dans le zinc que dans le plomb, ii) le zinc et le plomb fondus se séparent en deux couches dont les compositions varient avec la température. Aux environs de 800°C, les deux métaux sont complètement miscibles [46].

Au-dessous de leur température de fusion, les alliages argent-zinc sont à peu près insolubles dans le plomb saturé de zinc.

L'opération s'effectue en trois stades : i) formation d'un alliage ternaire argent-zinc-plomb ; ii) élimination du zinc ; iii) coupellation de l'alliage argent-plomb restant.

L'extraction de l'argent contenu dans les minerais dépend du type de minerai exploité. Dans le cas de l'argent contenu dans des minerais de Pb-Zn, l'argent se retrouve dans les concentrés de plomb et de zinc et est récupéré lors des opérations métallurgiques de traitement de ces concentrés. Il en est de même pour l'argent contenu dans des minerais sulfurés de cuivre.

Lors du traitement hydro métallurgique du zinc, l'argent reste insoluble, avec le plomb, lors de l'opération de lixiviation dans l'acide sulfurique. Ces résidus insolubles sont ensuite traités selon les techniques de la métallurgie du plomb.

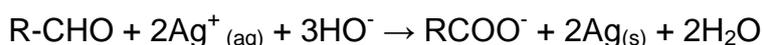
L'argent contenu dans les minerais de cuivre se retrouve, lors des opérations métallurgiques, dans le blister qui est ensuite purifié selon le procédé à anode

soluble. L'argent et l'or, insolubles, se retrouvent dans les boues anodiques qui après purification donnent par fusion un doré qui est traité par électrolyse.

Dans le cas de l'argent contenu dans des minerais d'or, l'argent est extrait, avec l'or, par cyanuration. Ensuite, au contraire des minerais pauvres en argent pour lesquels l'or est récupéré par adsorption sur du charbon actif, l'argent s'adsorbant mal, la solution de lixiviation est traitée par cémentation à l'aide de poudre de zinc (procédé Merrill-Crowe).

1.6.4.2. Procédés d'élaboration à partir de la réduction des sels d'argent

La réduction a été exploitée pour la première fois par la réaction de Tollens qui est une réaction caractéristique des aldéhydes. Ceci du fait des propriétés réductrices des aldéhydes, que n'ont pas les cétones. Pour l'essentiel la solution de Tollens est un complexe de nitrate d'argent en solution ammoniacale ($[Ag(NH_3)_2]^+ ; NO_3^-$). Au cours de la réaction l'ion argent l'oxyde l'aldéhyde pour donner un ion carboxylate selon la réaction bilan d'oxydoréduction générale :



Un dépôt d'argent se forme alors sur les parois évoquant un miroir. Cette réaction s'appelle aussi « test du miroir d'argent ». Il s'agit d'un procédé d'argenture.

Les cétones qui ne peuvent être oxydées en acide carboxylique ne réagissent pas au test de Tollens.

Au cours de la réaction de réduction, l'argent change sa nature du sel en une nature métallique. Elle consiste, d'une part, à faire croître une fine poudre d'argent stabilisée vis-à-vis des conditions de réduction (Agitation, milieux alcalin ou aqueux, Chauffage..), et, d'autre part, ces conditions permettent la conception de ces poudres d'argent via une morphologie et une taille dépendantes. D'une manière générale, quel que soit l'agent réducteur utilisé le principe est le même [6].

Dans la méthode chimique, il existe une grande diversité des réactions de réduction en solution pour produire des poudres métalliques qui s'explique par le grand nombre de réducteurs potentiels.

Beaucoup d'agents réducteurs peuvent être élaborés, néanmoins les plus utilisées sont l'hydrazine hydraté [4,47,48], l'acide ascorbique, [49,50], le formaldéhyde et le glucose [4], le glycérol [18] et le zinc [51]; en plus, quelques additifs tel que, le sodium dodecyle sulfate [4], le tri-sodium citrate [47,48], la gomme Arabique [49,50]

ou bien un mélange de l'acide ascorbique et le cetyl trimethyl ammonium bromide [52].

Ces réducteurs peuvent être classés comme suit :

- **Réduction par les métaux alcalins (Li, Na, K, ...)**

En milieu aprotique afin d'éviter la réduction du solvant et polaire pour permettre la bonne dissolution des précurseurs métalliques [53,54].

D'autres réducteurs organiques et minéraux en solution utilisés suivant le précurseur métallique à réduire, comme le borohydrure NaBH_4 , l'hypophosphite H_2PO_2^- , ...) [55,56].

Mais cela n'empêche qu'il existe d'autres méthodes mécano-chimiques pour la synthèse de l'argent, à l'exemple de nitrate d'argent se décompose vers 300°C en argent, azote, oxygène et oxyde de l'azote [57].

Aussi la poudre d'argent (Ag) a été synthétisé dans un processus mécano-chimique (MC) pour induire une réaction de déplacement à l'état solide entre du chlorure d'argent (AgCl) et le cuivre (Cu). Le chlorure d'argent et le cuivre sont broyés dans les conditions atmosphériques à l'aide d'un broyeur à boulets planétaire. La réaction a provoqué le mélange d' AgCl et le Cu pour changer la composition du mélange en Ag et le chlorure de cuivre (CuCl_2). Le CuCl_2 produit a été séparé par lavage avec de l'hydroxyde d'ammonium pour obtenir la poudre d'Ag comme produit final. En outre, l'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) était utilisé comme additif pour améliorer la dispersion de la poudre d'Ag pendant le processus mécano-chimique (MC). La taille des particules dans la poudre métallique synthétisée par ce protocole a été de l'ordre de 30-300 nm [58].

- **Procédés mécano-chimiques**

Dans ce type de procédés, le nitrate d'argent est réduit par l'hydrogène dès 80°C en donnant de l'argent et de nitrite d'ammoniaque [46].

Dans un autre travail, Pluym et al. [59] ont utilisé un générateur ultrasonique avec des solutions de nitrates d'argent pour la synthèse des poudres d'argent solide, de morphologie sphérique et de taille nano et micrométrique, les auteurs ont montré que le sel d'argent pourrait être facilement réduit dans de l'azote ou même dans l'air, sans hydrogène. Les effets de température de réaction, le type de gaz vecteur, la concentration de la solution, la taille des gouttelettes d'aérosol sur les

caractéristiques des particules d'argent résultantes ont été examinées. Des particules pures, denses et non agglomérées ont été produites avec un générateur ultrasonique au-dessus de 600 ° C en utilisant N₂ comme gaz support au-dessus de 900 ° C et l'air comme gaz porteur.

La formation des particules solides à des températures inférieures du point de fusion d'argent (962°C) a été attribuée pour une durée du temps assez suffisante pour la germination (croissance) allant de 3,5 à 54 s, ce qui a permis la densification en phase aérosol des particules d'argent poreux résultant de la réaction du précurseur. Comme la concentration de la solution de précurseur était augmentée de 0,5 à 4,0 M pour le générateur ultrasonique, la taille des particules augmente de 1.03 à 1.68 µm.

Toujours en appliquant le process mécano chimique, Stopic et al. [1] ont fait l'extraction de l'argent à partir du nitrate d'argent mais en appliquant une autre méthode mécano-chimique, qui présente des résultats sur une nouvelle technologie prometteuse pour la synthèse de nano-poudres. Depuis, une amélioration et une mise à l'échelle nano. Les premiers résultats dans le réacteur de tube vertical unique ont été présentés dans ce travail .Des particules nanométriques d'argent sphériques, non agglomérées ont été préparées par dispersion ultrasonique de solutions de nitrate d'argent dans une atmosphère d'azote avec un control de la taille des particules.

Par le choix de la concentration de la solution, ainsi que en changeant les paramètres de décomposition d'aérosol, des études expérimentales ont été effectuées par une source d'ultrasons de 2,5 MHz, qui agit sur la solution aqueuse de nitrate d'argent formant aérosols avec des tailles de gouttelettes constants. La taille des gouttelettes dépend des caractéristiques de la solution et la fréquence des ultrasons. Après une décomposition thermique des gouttelettes d'aérosol a été réalisé dans une atmosphère d'azote entre 300 ° C et 600 ° C.

Lors de la synthèse, des particules d'argent de taille nanométrique sont évalués. Des nanoparticules d'argent ont été collectées dans un champ électrostatique.

Ce travail présente également des moyens pour contrôler la synthèse sur le choix des paramètres de réaction et comparer les résultats expérimentaux qui sont un outil innovant et puissant pour la synthèse de particules contrôlée avec uniformité de taille à cause de (ou pour son) contrôle facile de la morphologie de la poudre et l'excellente disponibilité de précurseurs et le faible coût [60-67].

Il y a aussi des recherches réalisées où les auteurs ont réussi la préparation des particules d'argent de taille nanométrique à partir de nitrate d'argent [1] qui se décompose avec succès en utilisant l'USP (Pyrolyse de Pulverization à Ultrasons).

Les résultats de la décomposition de nitrate d'argent ont révélé que l'équilibre thermodynamique en présence d'hydrogène est possible à la température ambiante ou à 400°C en absence d'hydrogène. L'investigation relative à l'influence des paramètres de la réaction sur la décomposition de la solution initiale du nitrate d'argent a montré que :

- La pyrolyse par pulvérisation ultrasonique des solutions AgNO_3 avec une fréquence utilisée de 0,8 MHz (correspondant à une taille des gouttelettes calculée de 4,79 μm) effectué dans un petit réacteur horizontal dans un tube en quartz (zone de réaction $d = 0,021 \text{ m}$, $l = 0,3 \text{ m}$, temps de séjour calculé d'une seconde) confirmé qu'une atmosphère d'azote, est également approprié pour la synthèse nanoparticules d'argent sphérique, dense et non agglomérées ;
- Une augmentation de la concentration augmente la taille des particules ;
- L'augmentation de la température de réduction par l'hydrogène de 150 ° C à 1000 ° C augmente la quantité des particules denses et sphériques dans la structure de la poudre d'Ag sans influencer la pureté.

Pour la synthèse purement chimique, d'autres études ont démontré que les conditions du procédé expérimental de préparation telles que le précurseur, la concentration de précurseur, le pH, la température, l'ordre de mélange des réactifs, la nature des stabilisants et les agents surfactants, le temps de réaction et la vitesse d'addition, ainsi que les agents réducteurs sont des paramètres importants qui contrôlent les propriétés physico-chimiques, la morphologie, la taille, la stabilité des matériaux [68]. Nauta et Gyax [69] et Nasanen [70] ont montré que la solution de nitrate d'argent/ammoniac et en traitée par l'alcool, a formé un précipité composé de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, qui fond à 100°C en se décomposant en ammoniac, azote, nitrate d'ammonium et argent.

Aussi, d'autres auteurs comme Jose et al. [52] ont fait la synthèse des nanosphères d'argent dans des solutions mixtes CTAB/ NH_3 et l'acide ascorbique. En réduisant le nitrate d'argent avec de l'acide L-ascorbique dans une solution aqueuse en présence de bromure-cétyl triméthyl ammonium et de l'ammoniac. Des particules d'argent de taille nanométrique ayant une morphologie sphérique uniforme de

structure cubique sont formées dans quelques minutes. Cet argent nano-structuré a la plus haute conductivité électrique de tous les métaux, de telles structures peuvent également être utile comme interconnexions électriques [71].

La synthèse chimique inorganique des sels d'argent en solution donne souvent une grande distribution de tailles de particules et des morphologies multiples, par exemple, des tiges, des sphères et des triangles ont été obtenues dans une synthèse réalisée par Lee et al. [58] en utilisant NH_4OH et AgCl comme précurseur à la place d' AgNO_3 .

La synthèse à grande échelle peut être faite par diverses méthodes chimiques mais le développement d'une synthèse facile, efficace, dont le coût est faible et en aboutissant à des sphères d'argent ayant une taille inférieure sont obtenus par exemple par la réduction du sel d'argent avec de l'acide ascorbique dans la présence de CTAB assisté par l'ammoniac.

Plusieurs recherches ont été élaborées en utilisant un grand nombre de composés métalliques qui précipitent l'argent de la solution de nitrate [72]: l'oxyde cuivreux, le sulfure de cuivre qui donne à la fois de l'argent et du sulfure d'argent, le thiocyanate de cuivre qui donne un mélange de thiocyanate d'argent et d'argent. Le bioxyde de baryum réagit comme les réducteurs et donne de l'argent métallique [73].

- **Le formaldéhyde comme agent réducteur**

La première partie de notre travail portera sur le protocole de réduction des nitrates d'argent par l'utilisation les aldéhydes comme agents réducteurs. Ces aldéhydes utilisés dans un milieu réactionnel basique peuvent conduire à une obtention rapide des poudres d'argent métallique et appropriées pour la préparation des pâtes conductrices. L'intérêt de cette réduction est de créer des poudres d'argent pouvant interagir spécifiquement avec d'autres composés en solution (Polymères, solvants organiques, Fritte de verre). Un accent particulier est porté aux agents de réduction et les mécanismes qui les gèrent. Le mécanisme réactionnel est l'enchaînement d'étapes, de réactions élémentaires, par lequel un changement chimique a lieu ; il décrit en détail ce qui se passe exactement à chaque étape d'une transformation chimique.

Le sel d'argent le plus important est le nitrate d'argent AgNO_3 celui à partir duquel on prépare d'ailleurs tous les autres.

- Les polyols comme agents réducteurs

D'après certains résultats de recherche, les méthodes chimiques mettant en jeu la formation des particules métalliques à partir d'une solution sont les plus aptes à fournir des particules de morphologie contrôlée répondant aux critères rappelés ci-dessus.

La méthode de synthèse en milieu polyol a été utilisée pour l'élaboration de poudres d'argent mono dispersées et de formes sphériques, ce qui nous amène à utiliser ce procédé pour obtenir des particules répondant à nos critères et qui présente en outre, d'autres avantages : simplicité de la procédure expérimentale facilement transposable à l'échelle industrielle et son coût modéré [74-75].

Nous sommes amenés donc à étudier différents produits glycoliques et polyols en présence et absence du PVP, puis présenter et comparer l'influence de ces différents polyols considérés en même temps des solvants et agents réducteurs ainsi que celle du PVP sur les propriétés des poudres d'argent obtenues par cette technique.

1.6.5. Description du procédé polyol

L'obtention des métaux ultrafins en milieu liquide peut être réalisée en phase aqueuse ou organique faisant intervenir les principaux réactifs du schéma réactionnel suivant :

Sel + Solvant + Réducteur + Surfactant

- Le sel est le précurseur contenant le métal à obtenir ;
- Le solvant peut être l'eau ou un milieu organique (un polyol par exemple), et doit être polaire (possède un moment dipolaire élevé) pour pouvoir rompre les liaisons du sel pour le dissoudre ;
- Le réducteur doit être choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes (Cations) pour qu'ils précipitent en particules métalliques ;
- Le surfactant est un agent protecteur des particules métalliques obtenues, il se greffe à la surface pour éviter que les particules s'oxydent (réagissent avec l'oxygène de l'eau), et/ou s'agglomèrent.

De nombreux métaux peuvent être obtenus sous forme finement divisée, à partir d'un précurseur convenablement choisi par réduction et précipitation en milieu polyol liquide. Ces métaux sont les métaux nobles comme l'argent, le palladium, le platine..., ou moins noble comme le cuivre, ou encore des métaux situés plus bas dans la classification électrochimique comme le plomb, le nickel ou le cobalt.

Le précurseur utilisé peut être un sel, un oxyde métallique ou un hydroxyde métallique et doit être au moins soluble partiellement dans le polyol choisi.

1.6.5.1. Etapes de la réaction avec les polyols

- le précurseur est dispersé dans le polyol ;
- le mélange est agité mécaniquement et chauffé à une température pouvant aller jusqu'à l'ébullition du polyol ;
 - au bout d'un certain temps, le métal précipite sous forme pulvérulente dans le milieu réactionnel :
- la poudre est séparée de la phase liquide par centrifugation ;
- la poudre est lavée à l'acétone pour éliminer les traces de polyol et séchée à l'étuve.

1.6.5.2. Mécanismes de la réaction avec les polyols

Les particules métalliques, selon les conditions réactionnelles avec les polyols, pourront coalescer ou "mûrir" pour donner des particules plus grosses. Cette approche présente deux avantages :

- Pendant la nucléation, il est possible de contrôler la nature des espèces venant se fixer à la surface des particules et donc de contrôler leurs propriétés physiques et chimiques ;
- Pendant la croissance, s'il est quasi impossible de contrôler la première étape d'agglomération des particules qui est très rapide, il est en revanche possible de contrôler dans une deuxième étape la croissance de ces particules et de la diriger pour obtenir des particules de taille et surtout de forme parfaitement définies (sphères, cubes, bâtonnets, fils, rubans,..), enfin, dans de nombreuses utilisations et/ou applications des particules d'argent.

De nombreux auteurs [76-78] ont étudié la réduction par polyol des sels des métaux en solutions. Ils ont montré qu'il était possible, en utilisant le polyol comme solvant et agent réducteur en présence d'un surfactant orienter le résultat de la réaction vers des produits nanométriques adéquats, d'obtenir des colloïdes métalliques non agglomérés composés de particules de taille moyenne de l'ordre de 10 nm.

Si l'élaboration des nanoparticules respectant ces critères est rendue possible avec l'usage du PVP, l'enjeu est l'optimisation de cette utilisation pour obtenir des nano grains (c'est-à-dire qui conservent le caractère nanométrique). Dans nos synthèses avec les polyols, la même approche que le protocole des bases a été utilisée pour réduire la taille des particules, il s'agit de faire la synthèse en présence et en absence du PVP.

D'après Philippot [79], ce protocole dispose d'un ensemble de nanoparticules des minerais d'argent identiques organisées une surface (organisation en 2 dimensions) ou donnant lieu à des "super cristaux"(organisation en 3 dimensions).

1.6.5.1. Rôle du surfactant (PVP) dans le processus des polyols

Des micros-poudres d'argent ont été obtenues en appliquant la transformation chimique d'un précurseur s'agissant du nitrate d'argent sans l'usage du PVP. Mais en présence du PVP, les nanoparticules sont obtenues par des processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés, et permettent d'obtenir des nanoparticules sous deux formes : libres (dispersées dans un liquide ou sous forme de poudre) ou bien sub-micrométriques enrobées (incluses dans diverses matrices afin d'éviter la coalescence en agrégats) [80].

Mais toujours le type de réaction dans un milieu polyol, est classé comme une réduction chimique du sel d'argent ou le polyol joue en même temps le rôle d'un solvant de surfactant ainsi que de précurseur.

1.6.5.2. Avantages du procédé polyol

Les attraits de cette méthode sont : le rôle multiple du polyol (solvant, réducteur, et quelques fois comme surfactant), la simplicité de la procédure expérimentale, la facilité du transport à l'échelle industrielle et, le coût relativement modéré.

1.6.5.3. Travaux antérieures sur les polyols

Le processus de polyol a été utilisé avec succès pour la préparation des poudres de métaux appartenant aux groupes VII et IB par Fievet et al. [74]. Dans ce procédé, un sel de métal solide inorganique/ organique est mis en suspension dans un polyol liquide, la suspension est agitée et chauffée à une température donnée. La réduction du sel métallique par polyol donne une poudre métallique finement dispersé. Le

contrôle de la morphologie des particules est facilité par le contrôle de la cinétique et les étapes de nucléation (germination) et de croissance.

Cette préparation a mis largement l'accent sur l'utilisation de l'éthylène glycol ou di-Ethylène glycol ou leurs mélanges autant qu'agents de réduction et solvant. Mais dans certains cas, la limitation de l'éthylène glycol en tant que agent réducteur, est compensée par l'utilisation d'un agent réducteur supplémentaire sous la forme de PolyVinylePyrrolidone (PVP) [81]. L'éthylène glycol et les diols peuvent être utilisés comme des agents réducteurs pour préparer des particules métalliques à travers le procédé polyol à haute températures, mais le contrôle de la réaction est difficile car de larges particules métalliques sont souvent formées [82-83].

L'argent sous forme des tiges est obtenu par l'éthylène glycol (EG) chauffé en présence de platine in situ en noyaux, ce travail a été réalisé par Ducamp-Sanguesa et al. [84]. Aussi, la fabrication des nano-fils d'argent en présence d'un stabilisant qui s'agit du poly (vinylpyrrolidone) (PVP) a été réalisé en chauffant jusqu'à 160°C [85].

Sachant que chaque processus produit des poudres avec une morphologie spécifique et une pureté qui régissent finalement ses propriétés fonctionnelles. Parmi les différentes méthodes de procédés chimiques offrant des avantages sur la morphologie et le rendement de la synthèse, il y a un certain nombre de recherches qui décrivent la synthèse de la poudre d'argent par des procédés chimiques comprenant la réduction de nitrate d'argent par NaBH_4 , $\text{HCHO}/\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ [15,86-90].

Le Procédé assistée de polyol est aussi proposé pour la préparation des nano-fils d'argent (AgNWs) à des concentrations de AgNO_3 allant jusqu'à 0,5 M. Le diamètre moyen des produits pourrait être ajusté d'environ 100 à 300 nm en augmentant la concentration. On a constaté que pour l'acide nitrique, la gravure a été un facteur fatal pour la stabilité des particules sous forme de nano-fils d'argent; mais l'introduction de l'acier inoxydable pourrait effectivement consommer l'acide nitrique généré par une réaction de corrosion, par conséquent ça va permettre la conservation de la stabilité de ces particules pour la croissance conséquente des nano-fils d'argent.

Le mécanisme de cette synthèse des nanostructures d'argent a également été étudié comme le montre la figure I.6.

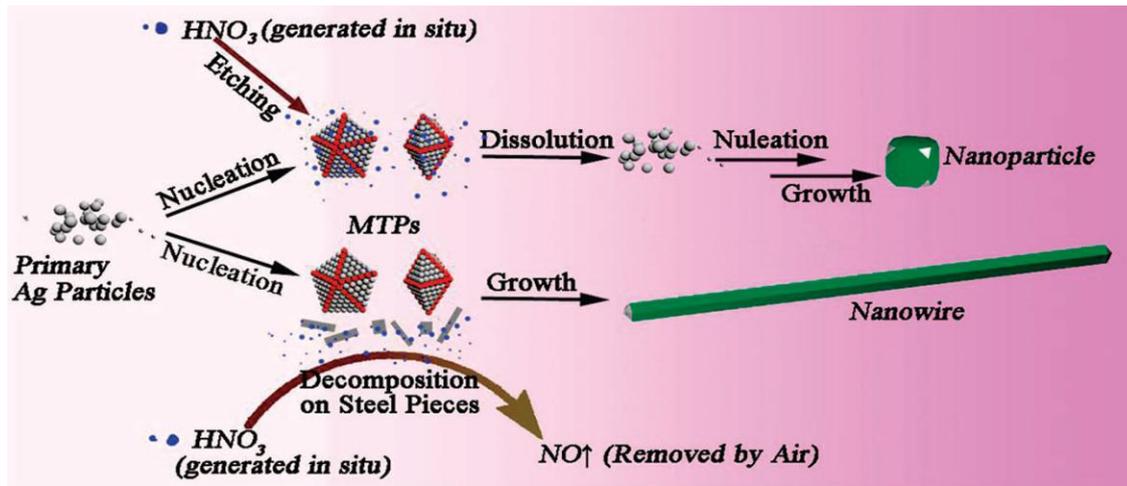


Figure 1.6. Schéma du mécanisme proposé pour la synthèse d'un polyol à une concentration relativement élevée synthétique

Il a également été trouvé par Lofton et al. [91] que le succès de la synthèse dépend de l'ordre et de la concentration des réactifs, d'où la complexité de la manipulation. Par conséquent, une méthode facile capable de synthétiser massivement les nano-tiges d'argent, fortement souhaité pour leurs applications commerciales comme la catalyse, l'adhérence, la conductivité électrique, la dissipation électrostatique, et des interférences électromagnétiques [92-93].

La synthèse des nano-poudres d'argent avec les polyols a été introduite aussi par Sun et al. [84] et Ducamp-Sanguesa et al. [85], en réalisant la préparation du polystyrène ne d'argent avec les polyols [94] et la réduction du nitrate d'argent avec l'éthylène glycol (EG) en présence de graines de platine et le surfactant organique polyvinylpyrrolidone (PVP). Xia et al. [64] ont amélioré le procédé de polyol pour obtenir des nano-poudres d'argent avec des rapports plus élevés et ils ont découvert la dispersabilité des graines de platine.

Afin de préparer facilement des nanopoudres d'argent, de nouvelles voies ont été proposées. Une méthode de réduction des sels pour la première fois a été proposée par Kim et al. [95] et Lee et al. [96]. Cette méthode est classé dans le procédé des polyols. Nisaratanaporn et Wongsuwan [97] ont fait la production des poudres d'argent ayant des particules submicroniques et nanométriques, ces dernières ont été obtenues à partir d'un alkoxide d'argent de sulfate d'argent puis le réduire par la suite avec du glycérol. Cependant, le sulfate d'argent sans broyage prévoit des particules d'argent de tailles de plus petites.

L'agitation d'alcoxyde d'argent était à la fois efficace pour assurer une distribution uniforme de la poudre d'argent. Cette dernière ainsi produite avait la forme d'un composé dendritique ayant la forme de cerveau avec de très fines particules.

Pour la réduction de la taille des particules de précurseur - le sulfate d'argent-, un broyage à boulets a été utilisé pour réduire la taille des particules jusqu'à 0.81 microns. Le rendement de ces poudres d'argent est dans la gamme de 95 à 99%, et elles sont d'une structure cristalline (fcc).

Une poudre fine d'argent à haute pureté a été synthétisée par Sinha [18] et Sharma avec une morphologie des particules uniforme a été préparée par le processus de glycérol. Le procédé implique la réduction de nitrate d'argent par la glycérine dans des conditions atmosphériques à une température au-dessous 175° C. Dans ce procédé, le glycérol agit comme un solvant et un agent réducteur. Les poudres préparées par ce processus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et par EDS. Les poudres synthétisées sont bien cristallines et contiennent quelques impuretés sous forme d'oxygène, de carbone et de l'hydrogène. La pureté globale était aux alentours de 99% [18]. Cependant, la plupart des stabilisants couramment appliqués et les agents de protection de la synthèse de nanoparticules sont des polymères, comme la gélatine [98], le D-sorbitol [99], le PVP [100-105].

Dans la plupart des cas, les réactifs de protection, y compris les molécules d'agent tensioactif sont nécessaires pour éviter les agrégations des nanoparticules. Beaucoup de recherches sur la synthèse chimique des poudres d'argent sont effectuées pour régler ce problème d'agrégation en utilisant différents polymères.

1.6.6. PVP autant qu'agent surfactant

Parmi tous les polymères stabilisants de nanoparticules d'argent, le poly(Nvinylpyrrolidone) ou PVP est le plus utilisé. Silvert et al. [66] ont observé l'effet de contrôle de nucléation de PVP dans la formation des particules d'argent en utilisant l'éthylène glycol comme agent réducteur.

Comme le PVP est devenu comme un des agents de protection les plus fréquemment utilisés pour la réduction des ions métalliques, donc l'efficacité de sa synthèse pour les nanoparticules métalliques d'argent a été prouvé par Choo et al. [106] et par Shin et al. [107]. Par la suite, la synthèse de nanoparticules avec ce

polymère a été largement utilisée en tant qu'agent de protection contre l'agglomération des colloïdes métalliques [108].

Pour cela, ce polymère est considéré comme un excellent dispersant, car il présente des propriétés de protection favorables en raison de sa structure unique [109-110]. Le N et O dans les groupes polaires ont une forte affinité pour les ions d'argent. Le PVP par ses caractéristiques structurelles est utilisé dans une large variété d'applications [110].

Cependant, il existe peu de recherches sur les mécanismes de la réduction en utilisant les polymères dans la fabrication des nanoparticules métalliques [111]. En général, le mécanisme de protection avec le PVP est divisé en trois étapes. La première étape implique la formation d'une liaison de coordination entre le stabilisateur et des ions d'argent - le PVP fait don d'une paire d'électrons de l'oxygène et de l'azote aux orbitales SP des ions d'argent. En second lieu, le complexe formé favorise la nucléation d'argent qui conduit à la l'agrégation des atomes d'argent. Ces agrégats sont définis comme des nanoparticules primaires. Enfin, ces derniers fusionnent les uns avec les autres ou interagissent avec le PVP et forment des agrégats également connus comme des nanoparticules secondaires [99,107,112].

A titre d'exemple, Maiyalagan [113] a décrit en 2008 une méthode simple pour synthétiser les nano-tiges d'argent en utilisant le processus de polyol, où le propylène glycol en tant que solvant des réactifs et du PVP sert aussi comme agent réducteur. Le diamètre et la longueur des nanotiges d'argent pourraient être commandés par le changement du rapport PVP/AgNO₃.

La synthèse des nano-tiges d'argent a été réalisée par d'autres chercheurs qui ont été réusis la formation de ces nanoparticules, grâce à la réduction directe de AgNO₃ par le solvant (propylène glycol) à 170.8°C, en présence de PVP considéré comme agent de stabilisation.

En faisant varier la concentration de sel d'argent et la PVP ainsi que la température, ils ont pu contrôler avantageusement la forme des nanoparticules obtenues. Ces résultats rapportés par Xia et al. [64] sont en accord avec ceux d'autres recherches très importantes [114-1118].

Il a été montré que les nano-tiges d'argent formées dans ce processus de polyol ont des propriétés physico-chimiques importantes. En résumé, le PVP permet d'une

part la nucléation des nanoparticules d'argent et d'autre part, il permet de stabiliser efficacement ces nanoparticules tout en les gardant bien dispersées [100].

D'ailleurs dans la plupart des travaux de synthèse des nanoparticules en présence de PVP, ce polymère joue un rôle d'agent de protection et de stabilisateur [119]. Exclusivement dans des articles très récents traitant la préparation de quelques nanostructures, l'action réductrice de PVP a été rapportée par Umar et Oyama [120] qui ont utilisé le PVP pour la croissance des nanoparticules d'or.

Zhou et al. [121] ont réalisé la formation des nanocristaux d'or de forme icosaédrique par une stratégie thermique dans laquelle les solutions de PVP sont chauffées avec un précurseur d'or, tandis que Deivaraj et al. [122] ont attribué la formation des nano plaques d'argent de forme triangulaire dans une solution de pyridine sous l'action réductrice du PVP.

1.6.7. Poly(éthylène) glycol (PEG) autant qu'agent surfactant

L'effet de PEG sur la formation des nanoparticules d'argent a été démontré. Il a été prouvé que le PEG est capable d'agir à la fois comme agent de réduction et stabilisateur.

La réactivité de la réduction de PEG était très sensible à son poids moléculaire. Des recherches ont révélé que le PEG 400 ou PEG 600 sont efficaces pour le contrôle de la forme, de la taille ainsi que sur la surface spécifique des nanoparticules [123]. La modification de la surface de ces nanoparticules colloïdales est très importante afin de faciliter leur application à la biotechnologie, la catalyse, et les nanocomposites.

Il s'est avéré aussi que le PEG avec un poids moléculaire plus élevé (une plus longue chaîne de polymère), tel que le PEG 2000, présente une réactivité beaucoup plus élevée que celle de PEG 200 ou celle de l'éthylène glycol [124].

Mais l'éthylène glycol, qui est utilisé comme agent réducteur pour la préparation des particules métalliques à des températures élevées (>170°C) a été inactif à 80°C. Mais en gardant les mêmes conditions pour le PEG 2000, Ag⁺ peut être facilement réduit à des nanoparticules d'argent.

D'autres études ont démontré que le taux de réduction de l'ion Ag⁺ à des poudres nano-Ag a été remarquablement amélioré avec l'augmentation de la longueur de la chaîne du polymère de PEG. La taille des particules dépend de la température de réaction et la concentration du précurseur car une augmentation de la température

effectue un changement de la gamme de taille de particules. En outre, un changement notable dans la morphologie des nanoparticules d'argent de la sphère à polyprisme a été observé lorsque la température de réaction a été élevée jusqu'à 120°C [125].

Un problème est détecté en appliquant cette technique, il s'agit d'une procédure complexe nécessaire pour séparer les nanoparticules métalliques colloïdales de la solution d'éthylène glycol [126]. Dans tous les cas, une explication possible de l'action réductrice de ce polymère reste encore conditionnelle.

CHAPITRE 2

METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente les différents dispositifs expérimentaux ainsi que les procédures expérimentales, le matériel et les méthodes utilisés pour la caractérisation des poudres et des pâtes formulées.

2.2. Produits chimiques

L'eau désionisée de résistivité de 18M Ω a été utilisée pour la préparation des solutions et le rinçage de la verrerie.

Le nitrate d'argent (AgNO₃, Sigma Aldrich, Pureté \geq 99 %) et le formaldéhyde (CH₂O, Sigma-Aldrich, Pureté 95%), l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH, Merck, Pureté \geq 99.0%) et l'hydroxyde de sodium (NaOH, Fluka, Pureté \geq 98%).

Pour le protocole des polyols, on a utilisé des réactifs commerciaux de grade analytique en l'occurrence: l'éthylène glycol (Prolabo, Pureté 99%), le di-éthylène glycol (Fluka, Pureté \geq 99%), le propylène glycol (BDH Limited Poole), le glycérol (Merck, Pureté \geq 99.5%), le carbitol (Merck, Pureté \geq 99%), le carbitol acetate (Merck, Pureté \geq 99%). Le Poly VinylPyrrolidone PVP (Fluka, Pureté \geq 99 %).

Pour la synthèse de la fritte de verre, on a utilisé les oxydes suivants : oxyde de silicium (SiO₂, Prolabo, Pureté \geq 99%), oxyde de plomb (PbO, Merck, Pureté 99%), oxyde d'aluminium (Al₂O₃, Merck, Pureté 99.5%) et acide borique (H₃BO₃, Merck, Pureté \geq 99.5%).

Pour la préparation du véhicule organique, le polymère utilisé est l'éthyle cellulose (BDH, Pureté \geq 99%, viscosité de 5% w : w / 80 :20 /Toluène : Ethanol) et le α -terpinéol ; (BDH, pureté \geq 98%) utilisé comme solvant.

Tous les produits chimiques ont été utilisés tels que reçus sans autre purification.

2.3. Méthodes et techniques de caractérisation

2.3.1. Introduction

Les pâtes conductrices étant le mélange des matériaux actifs, fritte de verre et véhicule organique ont subi différentes caractérisations. Pour la mesure de la densité

des poudres d'argent et de la fritte de verre, nous avons utilisé la méthode de pycnométrie. La suite des caractérisations a été basée sur les techniques, telles la visualisation par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de photographier la morphologie générée par chaque protocole, la diffraction des rayons X (DRX), la granulométrie Laser, et le FTIR. Les propriétés thermiques ont été déterminées à travers le balayage calorimétrique différentiel couplé avec la thermogravimétrie (DSC/TGA). Quant à l'analyse du véhicule organique, nous avons utilisé la technique de chromatographie. Une fois les échantillons synthétisés, nous avons procédé à la caractérisation rhéologique des pâtes conductrices préparées et vers la fin nous avons caractérisé les cellules solaires métallisées avec ces pâtes par deux techniques : caractérisation courant-tension (I-V) et Transfer length method (TLM).

2.3.2. Mesure de la densité des poudres d'argent et des frites de verre

On choisit une méthode de mesure de la densité des matériaux, en raison de leur porosité et de l'application à laquelle elles sont destinées. Un meilleur film conducteur d'argent est celui dans les pores sont minimales, c'est-à-dire la couche de pâte conductrice frittée sur le silicium doit assurer une continuité avec le moins de pertes possibles dépendant directement de la porosité de la poudre d'argent utilisée.

La méthode la plus simple à utiliser est celle du pycnomètre. C'est un essai normalisé de détermination de la masse volumique des produits à l'état solide. Le principe consiste en des pesées à température constante d'un pycnomètre vide (m_p) et remplie successivement, de la poudre solide (m_s) et du liquide d'immersion (m_1), généralement de l'eau. Le liquide doit être chimiquement inerte vis-à-vis de la poudre, le pycnomètre est ensuite pesé remplie de liquide seul (m_l). La masse volumique de l'échantillon ou densité apparente (d_p) exprimée en g/cm^3 est donnée par la formule :

$$d_p = \frac{\rho_e (m_1 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_2 - m_3)} \quad (2.1)$$

Où ρ_e est la masse volumique de l'eau à la température opératoire (g/cm^3), m_0 est la masse du pycnomètre vide (g), m_1 est la masse du pycnomètre contenant l'échantillon (g), m_2 est la masse du pycnomètre contenant l'échantillon et le liquide mouillant (l'eau) (g) et, m_3 est la masse du liquide dans le pycnomètre (g).

2.3.3. Caractérisations structurale, morphologique et thermique

2.3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet l'identification des phases contenues dans un matériau solide, métallique et confirme la nature amorphe du verre [127-129].

Les appareillages de diffraction X utilisés sont essentiellement composés de trois parties : la source de rayons X, l'échantillon et le détecteur. La source est constituée par un tube à rayons X ($\text{Cu}_{K\alpha}$), tandis que l'échantillon est disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée en balayant le domaine angulaire 2θ avec un compteur [130,131].

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans cristallins, d'indices de Miller, θ est l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans et n , l'ordre de diffraction (un entier).

Le rayonnement incident est diffracté par les plans réticulaires si le matériau est cristallin et le rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire v , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse $2v$. Le tube à rayons X reste fixe pendant toute la durée de l'expérience. De nos jours, des centaines de constituants ont des spectres de diffraction connus, grâce à des fiches standards JCPDS d'étalons, répertoriés par le Centre International des Données de Diffraction (International Centre of Diffraction Data) [132]. Ces fiches JCPDS permettent de faire les identifications de phases au sein d'un corps solide, et de calculer les paramètres cristallographiques des microcristaux qu'il contient. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes, donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé [133].

Beaucoup de publications sur l'argent métallique et le verre, donnent des détails sur cette technique d'analyse [134-136].

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) des différentes poudres sont réalisées au moyen d'un diffractomètre Philips X'Pert Pro, équipé d'un tube à rayons X et d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,15406$ nm). Les conditions d'analyses

sont: $V=40$ kV, $I=40$ mA). Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivants: un balayage de 2θ allant de 3 à 80° , un pas de $0,017^\circ$ et une vitesse de balayage de $0,0701^\circ/s$.

2.3.3.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'atteindre la porosité d'un échantillon, et de fournir des informations sur la morphologie et sa composition chimique [137].

Elle renseigne, également, sur la qualité de la densification après une synthèse par frittage. Le principe du microscope électronique repose sur la réflexion d'un faisceau incident d'électrons par la surface d'un échantillon. Une image (micrographie) contrastée peut être obtenue avec des facteurs de grandissement pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de milliers [138]. La MEB est basée sur le principe suivant : un faisceau d'électrons d'énergie de 1 à 40 keV est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon [139]. L'observation de la microstructure de poudres étudiées est réalisée par l'équipement Philips ESEM XL 30.

2.3.3.3. Granulométrie Laser

De façon générale la granulométrie permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons. La granulométrie laser, elle, permet la mesure de tailles comprises entre $0,05$ et $900 \mu\text{m}$, ce qui est bien plus précis qu'avec la technique par tamis. Elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères, à tout type de poudre (minérale ou non). Les avantages reconnus de cette technique de mesure sont une bonne reproductibilité, de petites quantités d'échantillons (typiquement de l'ordre du gramme, fonction de la taille et de la composition des matériaux) et, une bonne résolution spectrale (100 classes entre $0,01 \mu\text{m}$ et $10\,000 \mu\text{m}$ sont ainsi analysées ;

La granulométrie laser fournit des résultats en volume sphérique équivalent ; la taille renvoyée est donc supposée être celle d'une sphère. On suppose aussi connaître les propriétés optiques des particules analysées, au travers de l'indice de réfraction à fixer pour l'analyse [140].

L'équipement utilisé est un analyseur laser de distribution de taille de type Malvern Mastersizer 2000.

2.3.3.4. Analyse thermique (ATD, DSC)

L'ensemble des techniques dans lesquelles on mesure une propriété physique donnée d'une substance et/ou l'on analyse ses produits de réaction en fonction de la température, lorsqu'elle est soumise à un programme contrôlé de température, est connu sous le nom d'analyse thermique [35]. Il existe au moins une dizaine de méthodes thermiques qui diffèrent selon les propriétés mesurées et le programme de température imposé. Ces techniques sont largement utilisées dans le contrôle de qualité et dans la recherche relative aux produits industriels tels que les polymères, les produits pharmaceutiques, les argiles et les substances minérales, les métaux et les alliages. Nous nous limitons dans notre étude à deux méthodes qui fournissent essentiellement des informations de type chimique plutôt que physique. Il s'agit de l'analyse thermique différentielle (calorimétrie différentielle à balayage) et la thermogravimétrie.

Toutes les analyses thermiques s'appuient sur la mesure d'une propriété particulière qui varie en fonction de la température. Ces méthodes peuvent être basées sur :

La variation de masse (analyse thermogravimétrique ou ATG). La masse d'un système dépend de sa température si des éléments volatils sont éliminés lors d'un cycle de chauffe. L'échantillon subit donc une pesée dans une enceinte où les paramètres physico-chimiques tels que la température, la pression, la nature, la composition des gaz peuvent être contrôlés.

La variation d'enthalpie (analyse thermique simple, analyse thermique différentielle ou ATD, analyse calorimétrique différentiel ou DSC)

Le principe de ces appareils est de mesurer la différence de flux thermique entrant et sortant entre un témoin et l'échantillon, la variation des dimensions (dilatomètre) mais aussi des propriétés magnétiques ou électriques [141].

Des mesures thermogravimétriques couplées aux analyses calorimétriques différentielles (ATG- DSC) ont été effectuées sur des échantillons des frites de verre et sur les poudres synthétisées en utilisant un appareil de marque Netzsch STA 409 PC instrument, dans la gamme de température de 25 à 1450° C. Ce domaine de température comprend la température d'ébullition du solvant, et la température de

dégradation du polymère. Les échantillons avec un poids fixe (≈ 10 mg) ont été chauffés dans des creusets d'aluminium non scellés avec une vitesse de chauffage de $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$, à partir de la température ambiante à $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Ces mesures nous ont permis d'observer les températures de décomposition des corps organiques et de vérifier les pertes des masses au cours du frittage.

2.3.3.5. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier Transformed Infra Red spectroscopy, FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les modifications des liaisons moléculaires des matériaux et l'apparition de nouveaux types de liaison après réaction peuvent ainsi être mises en évidence sur les échantillons.

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse, mettant en jeu les interactions rayonnement-matière et sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement ce qui va conduire à une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine infrarouge, les noyaux vibrent selon différents mouvements.

Les vibrations sont classées en trois catégories : vibrations d'élongation (stretching), de déformation des angles (bending) ou de balancement (rocking). Ces vibrations peuvent impliquer une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire et les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption repose sur la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [142].

Les spectres d'absorption FTIR ont été enregistrés à température ambiante dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier de

type ThermoNicolet « Nexus » avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Le traitement informatique des spectres est réalisé à l'aide du logiciel OMNIC.

Une opération de pastillage de KBr a été utilisée où $5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ de poudre sèche de chaque échantillon est mélangée avec 10^{-1} g de KBr dans un mortier en agate, afin d'éviter la saturation en absorption ou en transmission. Les pastilles sont pressées à 160 KPa dans un moule à pastilles de $13 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ de diamètre.

Le spectre de chaque échantillon représente une moyenne de 20 balayages, qui a été normalisé par rapport au spectre de référence de la pastille de KBr

L'équipement utilisé est un spectromètre FTIR de marque ThermoNicolet « Nexus ».

2.3.4. Techniques d'analyses chromatographiques

Les techniques de caractérisation chromatographiques ont été proposées pour l'analyse de la partie polymère et solvant organique de la pâte conductrice à savoir le terpinéol et l'éthyle cellulose.

2.3.4.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince (CCM) a remplacé la chromatographie sur papier utilisée dans les années (1950-1960), pour la séparation des composés organiques. L'utilisation des solvants et des phases stationnaires convenables (gel de silice, cellulose, polyamide), l'a rendue une méthode de choix pour l'identification préliminaire des composés organiques surtout les composés naturels.

La CCM est aussi utilisée en commun avec la chromatographie préparatoire sur couche mince, pour déterminer les différents composés et substances [144]. La technique CCM a pour avantages: rapidité et prix, une grande sensibilité puisque on peut détecter des quantités de l'ordre de $1/100 \mu\text{g}$ et, une séparation plus nette pour les mélanges d'isomères [145]. Pour cela une plaque CCM en verre est munie d'une couche mince de matériel absorbant usuel de gel de silice.

2.3.4.2. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse par séparation -qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition- [145-147]. La CPG est la technique usuelle dans l'analyse des composés souvent naturels comme les huiles essentielles. Il s'agit d'une technique dans laquelle les constituants d'un mélange se séparent en fonction des vitesses auxquelles ils sont entraînés à travers une phase stationnaire par une phase mobile gazeuse.

En CPG, l'échantillon est vaporisé et injecté au sommet de la colonne. L'élution est assurée par un flux de gaz inerte qui sert de phase mobile. Contrairement à la plupart des autres types de chromatographie, il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'analyte et la phase mobile; sa seule fonction est de transporter l'analyte dans la colonne. Pour chacun des composés, deux indices de rétention polaire et apolaire, peuvent être obtenus. Ils sont calculés à partir des temps de rétention d'une gamme étalon d'alcane ou plus rarement d'esters méthyliques linéaires, à température constante (indice de Kováts) ou en programmation de température (indice de rétention). Ils sont ensuite comparés avec ceux de produits de référence (mesurés au laboratoire ou décrits dans la littérature).

Cette technique a été réalisée, dans le but d'avoir un profil chromatographique dans les conditions suivantes :

- Colonne capillaire : RTX1 (30m x 0,25mm x 0,25 μ m)
- Gaz vecteur : Azote
- Détecteur : FID
- Débit du gaz vecteur : 0,32 ml /min
- Température de la colonne : 40°C (5min)/5°C/min
- Température du détecteur : 300°C
- Température de l'injecteur : 250 ° C
- Quantité injectée : 1 μ l

2.3.4.3. Couplage CPG/SM

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrophotométrie de masse (CPG/SM) en mode impact électronique (SM-IE) est la technique la plus utilisée dans l'identification des composés organiques [148].

Elle permet de connaître, dans la grande majorité des cas, la masse moléculaire d'un composé et d'obtenir des informations structurales relatives à une molécule à partir de sa fragmentation. Dans la source d'ionisation les molécules sont bombardées à l'aide d'électrons, conduisant ainsi à la formation des ions en phase gazeuse. Les ions sont ensuite dirigés vers la partie analytique de l'appareil. Il existe plusieurs analyseurs de masse.

La grande sensibilité de détection de la spectrométrie de masse en fait une technique très répandue puisqu'elle ne requiert que de micro prélèvements.

Bien évidemment dans la réalité, pour l'interprétation des spectres, ce n'est pas toujours aussi simple. D'une part la ligne de base peut être plus au moins bruyante laissant apparaître des fragments gênants l'interprétation, d'autre part la structure de la molécule peut- être très fragile et se fragmenter sans montrer le moindre ion correspondant (en annexe A, on a présenté la table des ions les plus courants) [149,150]. L'équipement utilisé est de marque du GC/MS 5973 d'Agilent.

Dans cette technique, les conditions analytiques suivantes sont appliquées :

- Colonne capillaire : HP5MS (30m *0,25mm*0,25 micromètre)
- Gaz vecteur : Hélium
- Détecteur : MSD
- Débit du gaz vecteur : 0,5 ml /min
- Température de la colonne : 60°C (5min)/5°C/min
- Température de l'interface : 280° C
- Température de la source : 230°C
- Température de l'injecteur : 250 ° C
- Quantité injectée : 1 µl

2.3.4.5. GPC (Gel Perméation Chromatography)

Son principe se base sur la détermination des différentes masses molaires moyennes [151]. Un polymère étant constitué d'une distribution de chaînes de longueurs différentes, on ne peut parler de masse molaire mais bien de masses molaires moyennes qui s'expriment en g.mol^{-1} .

Soit i le degré de polymérisation et Soit M_i la masse molaire et m_i la masse d'une chaîne de degré de polymérisation i .

Soit N_i , le nombre de chaînes de masse molaire M_i .

On distingue :

- La masse molaire moyenne en nombre :

$$M_n = \frac{\sum N_i \times M_i}{\sum N_i} \quad ; \quad M_w = \frac{\sum N_i \times M_i^2}{\sum M_i} \quad (2.3)$$

- La masse molaire moyenne en poids :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i m_i \times M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i} \quad (2.4)$$

\bar{M}_n et \bar{M}_w sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) aussi appelée chromatographie sur gel perméable (GPC).

- On parle également de masse molaire moyenne viscosimétrique \bar{M}_v .

On notera cependant que \bar{M}_v n'est pas une valeur absolue car sa mesure dépend du solvant utilisé.

Les conditions analytiques suivantes sont appliquées :

- Colonne : Ultrastyrigel 104 A° P/N 85 503 suivi de waters micro (indice) Styrigel 106 Å ;
- Solvant : THF (Tétra hydro furane) ;
- Détecteur : Waters 2487 Dual λ absorbance detector ;
- Débit : 1 ml /min ;
- Injecteur: Rheodyne 7725I 20 μ l.

2.3.5. Analyse rhéologique

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière. Les méthodes rhéométriques ont été utilisées dans la détermination des propriétés mécaniques aux faibles et fortes déformations des différentes pâtes d'argent préparées en utilisant les diverses poudres synthétisées. Le comportement rhéologique de la pâte a été analysé par un rhéomètre. Cette technique nous a permis d'atteindre les propriétés rhéologiques de l'ensemble des pâtes préparées ainsi que celles utilisées comme référence (pâtes commerciales).

Les deux principales catégories de rhéomètre sont les rhéomètres capillaires et les rhéomètres rotatifs. Ces derniers sont les plus utilisés [152,153].

Les rhéomètres rotatifs possèdent des géométries particulières suivant les applications. Les rhéomètres cône-plan et plan-plan (Figure 2.1) sont bien adaptés pour l'analyse de faible volume de pâte, mais cette technique présente quelques inconvénients majeurs parfois difficiles à maîtriser comme le glissement aux parois, la fracturation, l'éjection de l'échantillon, la mise en place de l'échantillon, l'échauffement de l'échantillon, l'influence de l'histoire du matériau et, le positionnement du mobile.

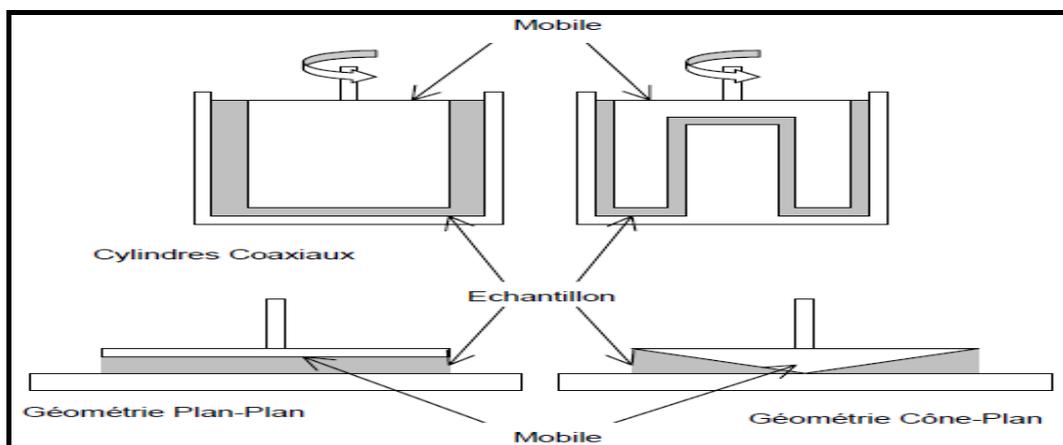


Figure 2.1. Géométrie des rhéomètres

Les méthodes rhéométriques ont été utilisées dans la détermination des propriétés mécaniques aux faibles et fortes déformations des pâtes. La caractérisation des propriétés rhéologiques peut se faire de différentes manières, notamment en régime permanent ou en régime dynamique.

En régime permanent, il s'agit d'appliquer un ensemble de forces sur un échantillon. Il en résulte une contrainte de cisaillement s parallèle à la surface de la couche de produit. La variation de déplacement des couches de matériau les unes sur les autres correspond à la déformation g . Sa dérivée par rapport au temps $g\dot{}$ est le gradient de vitesse, appelé vitesse de déformation de cisaillement [154].

En régime dynamique, on impose, dans le cas d'un rhéomètre à déformation imposée, une déformation sinusoïdale $g(t)$ et on mesure une contrainte sinusoïdale $s(t)$ de la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.5)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.6)$$

Où w est la pulsation des oscillations, d représente le déphasage et est appelé angle de perte (d est égal à 90° dans le cas d'un liquide purement visqueux ou à 0° pour un solide purement élastique).

On peut réciproquement imposer, dans le cas d'un rhéomètre à contrainte imposée, une contrainte sinusoïdale et mesurer la déformation sinusoïdale résultante. On définit les modules de conservation G' et de perte G'' , relatifs respectivement à l'élasticité et au caractère dissipatif de l'échantillon, comme étant :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (2.7)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (2.8)$$

La tangente de perte est définie comme le rapport des dissipations sur le stockage d'énergie:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.9)$$

Dans notre cas, les mesures des modules de conservation et de perte (G' et G'') ont été effectuées avec un rhéomètre de type Anton Paar MCR 301, en utilisant une géométrie à plaques parallèles ayant un diamètre de 25 mm et 1 mm d'épaisseur.

Dans une première phase, un balayage de température à fréquence constante de 1 Hz a été effectué. Ce mode d'analyse est réalisé pour l'étude des modules de conservation G' et de perte G'' afin de déterminer "la température de gel" du matériau réticulé en suivant deux cycles : Un cycle de chauffage (le chauffage est réalisé à partir de la température ambiante jusqu'à 85°C à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) et, un cycle de refroidissement (le refroidissement est effectué de 85°C jusqu'à la température ambiante à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Dans une seconde phase, un balayage en déformation à la température et fréquence constantes (20°C et 1Hz) est effectué. Ce mode d'analyse a pour but de confirmer la réticulation du matériau. Les modules de conservation et de perte sont mesurés en faisant un balayage allant de 0.01 % jusqu'à 100 %.

2.3.6. Caractérisation I(V)

Cette mesure se fait avec quatre contacts afin de limiter les effets parasites des résistances des fils de connexion.

Le Simulateur solaire est un système complètement automatisé. Il est constitué d'une partie « éclairage » fournie par Lot-Oriel et d'une partie « traitement de données » réalisée par Solar Energy System Institute (Fraunhofer). Il permet de donner la caractéristique directe (I-V) pour la détermination des performances électriques de la cellule solaire (I_{CC} , V_{OC} , I_M , V_M , FF, η) et la mesure sous obscurité $I(V)$. La variation du courant «A» (ou densité du courant «A/cm²») en fonction de la tension «V», à l'obscurité et en particulier sous éclairage, permet d'évaluer la performance de la cellule solaire. La Figure 2.2 montre deux exemples de caractéristiques I(V) des cellules solaires sans et avec éclairage [155].

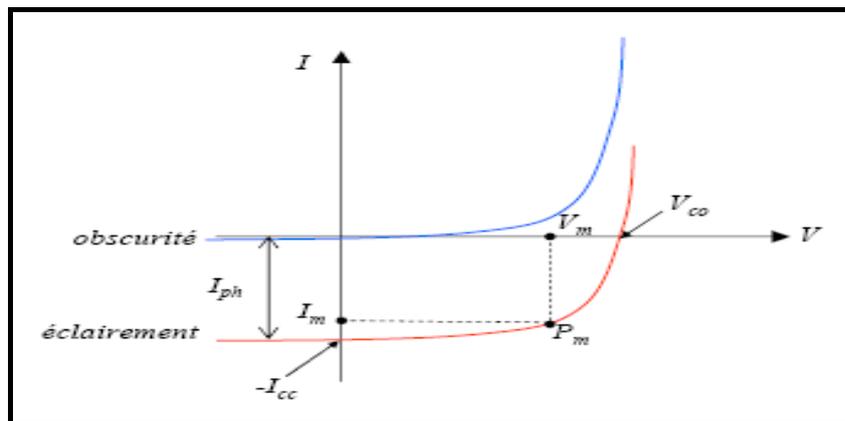


Figure 2.2. Caractéristique I-V d'une cellule solaire ; à l'obscurité et sous éclairage

Le circuit équivalent d'un système électrique est fréquemment utilisé afin de décrire son comportement électrique à l'aide de composants électriques élémentaires (source, résistance, diode, bobine, condensateur, etc.).

L'expérience montre qu'à l'obscurité; une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique, elle commence à conduire lorsque la tension appliquée est supérieure à la tension de seuil V_s . Dans le cas d'une cellule idéale à l'obscurité, la caractéristique I-V peut être représenté par la relation suivante [156] :

$$I_{obs} = I_s \left(\exp\left(\frac{V}{nV_{th}}\right) - 1 \right) \quad (2.10)$$

Où I_s est le courant de saturation en Ampère (A), n est le facteur de qualité de la diode (sans dimensions) et, V_{th} est le potentiel thermique en Volt (V) ; il est donné par :

$$V_{th} = \frac{KT}{q} \quad (2.11)$$

Où k est la constante de Boltzmann (1.38066×10^{-23} J/K = 8.61400×10^{-5} eV/K), T est la température absolue en Kelvin (K) et, q est la charge absolue d'un électron en coulomb (1.60281×10^{-19} C).

Les paramètres significatifs sont les suivants : I_{sc} : Courant en court-circuit ($V=0$) ; V_{oc} : Tension en circuit ouvert ($I=0$) ; FF : Facteur de forme (c'est le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule sur le produit $I_{sc}V_{oc}$) et, η : Rendement (c'est le rapport entre l'énergie fournie et la puissance lumineuse incidente).

Cette mesure se fait dans des conditions d'éclairement et de température normalisées (spectre solaire AM1.5) [157].

2.3.7. Caractérisation TLM (Transmission Line Method)

La détermination de la résistance de contact R_C se fait par la méthode TLM de la manière suivante [158]. Nous procédons au tracé des différentes $I(V)$ correspondantes aux différentes distances entre plots. Ces derniers sont espacés entre eux par des distances croissantes variables. Nous calculerons ensuite pour chaque $I(V)$ sa résistance totale correspondante. La détermination de R_C se fait à partir du tracé de la droite R_T en fonction de d , avec « d » la distance entre plots. La résistance $R_{carré}$ est donnée par la pente de la droite telle que $R_{carré} = \text{pente} \times Z$. L'ordonnée à l'origine donne deux fois R_C ($2R_C$). L'extrapolation de la droite $R_T(d)$ à résistance nulle donne ($2L_T$), comme illustré sur la figure 2-3. Finalement la détermination de la résistivité spécifique de contact se fait aisément à partir de la relation $\rho_c = R_C \times L_T \times Z$.

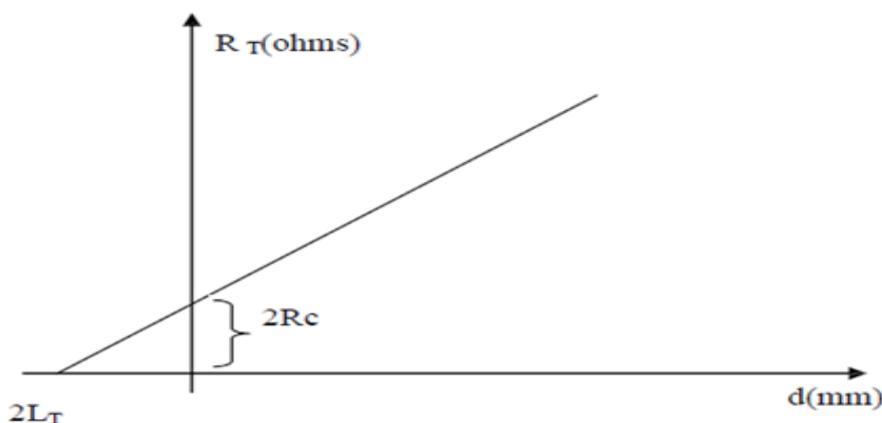


Figure 2.3. Caractéristique de la résistance totale en fonction de la distance entre plots

CHAPITRE 3

SYNTHESE DES POUDRES MICRO ET NANOMETRIQUES

3.1. Introduction

Dans cette étude, c'est la méthode de réduction chimique qui a été retenue pour les nombreux avantages, notamment l'uniformité des poudres et sa facilité d'exécution.

Les poudres obtenues ont été caractérisées par différentes techniques, à savoir la mesure de leur densité, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la détermination de la structure cristalline, la taille et la morphologie des poudres. Pour la détermination approximative de la taille des particules d'argent de l'ordre micrométrique, on a utilisé la granulométrie Laser. L'analyse thermique (DSC/TGA) a été effectuées sur la poudre commerciale et sur du PVP dans l'éthanol pur, aussi sur les suspensions colloïdales Ag/PVP afin de les comparer avec les poudres d'Ag synthétisées sans PVP. Les poudres ont été également analysées en utilisant des méthodes spectrophotométriques comme le FTIR .

3.2. Synthèse et caractérisation des poudres d'argent en milieu basique

Les poudres d'argent (Ag) ont été obtenues par la réduction des solutions de nitrate d'argent (AgNO_3), utilisé comme précurseur, les concentrations de départ sont : 0.289M, 0.433M, 0.865 M. Pour cette précipitation, le formaldéhyde (CH_2O) a été utilisé comme agent réducteur.

Deux différentes bases ont été utilisées dans ce protocole. Pour la première série d'expériences, une solution de AgNO_3 a été ajoutée goutte à goutte à trois différentes solutions aqueuses d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), de telle sorte que les valeurs de « R » le rapport molaire des réactifs (tel que $R = (\text{AgNO}_3)/(\text{NH}_4\text{OH})$) était fixé à 2.5, 3 et 3.5, correspondant aux échantillons ci-après appelés P1- NH_4OH , P2- NH_4OH et P3- NH_4OH .

Pour la seconde série d'expériences, la solution AgNO_3 a été ajoutée goutte à goutte à une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour obtenir de l'oxyde d'Ag (Ag_2O), récupéré par filtration. Cet oxyde d'argent (Ag_2O) est dissous dans de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) puis réduit par le formaldéhyde. Les valeurs de R (tel que $R = (\text{AgNO}_3)/(\text{NaOH})$) fixé à 2.5, 3 et 3.5 correspondant aux échantillons ci-après appelés P4- NaOH , P5- NaOH et P6- NaOH .

Les solutions ont été chauffées à 45°C sous agitation pour maintenir les solutions dispersées jusqu'à la fin de la réaction. Le temps de réaction a été fixé à 60 minutes. Le produit solide est séparé du mélange liquide/solide par centrifugation à 4100 tr/min pendant 10min. La boue d'argent obtenue a été lavée plusieurs fois avec de l'eau désionisée puis rincée pour la dernière fois avec l'acétone. Enfin la poudre a été séchée dans une étuve à 65°C pendant une nuit.

Avec ces poudres ainsi préparées, nous avons développé notre propre pâte conductrice car la plupart des pâtes commerciales ne sont pas destinées spécifiquement développées pour la métallisation des cellules solaires.

3.2.1. Caractérisation structurale et morphologique des poudres d'argent obtenues en milieu NH_4OH

La caractérisation des particules d'argent obtenues a été réalisée par DRX et MEB. La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition, la structure cristallographique ainsi que la microstructure de nos poudre. L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé. Les diffractogrammes ont été mis en évidence par un diffractomètre Philips X' Pert Pro.

Nous arrivons à identifier les différentes phases pouvant exister dans un matériau. Aussi, nous pouvons calculer conjointement la taille des nanocristallites et le taux de microdéformations pour n'importe quel système. De plus, le paramètre du réseau est facilement calculable avec le logiciel HighScore.

Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux fiches JCPDS (**J**oint **C**ommittee on **P**owder **D**iffraction **S**tandards). Nos expériences ont été réalisées sur une gamme 2θ comprise entre 10 et 80° avec un pas de balayage 0.02° et une vitesse de $2^\circ/\text{min}$.

A partir de l'ajustement des spectres DRX, nous avons calculé conjointement la taille des grains, en utilisant la formule de Scherrer [159].

$$D = \frac{K\lambda}{[\beta \cos(2\theta/2)]} \quad (3.1)$$

Où D est la taille des cristallites d'un pic, K est une constante ($K = 0.9$), λ est la longueur d'onde monochromatique ($\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$), β est la largeur à mi-hauteur en radians et 2θ , l'angle de Bragg au sommet du pic.

Et le calcul du paramètre de maille 'a' pour une structure cubique est donné par la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \Leftrightarrow a = d_{hkl}\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad (3.2)$$

L'application de la formule de Scherrer à plusieurs raies de diffraction permet d'obtenir des informations sur la morphologie des particules [160]. Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux fiches JCPDS. Le tableau 3.1 montre les phases dont sont constitués nos échantillons.

Tableau 3.1. Fiches JCPDS des poudres d'Ag pour différents rapports R= (2.5, 3, 3.5)

Poudre	Milieu	R	Phases	Structure	Phases JCPDS	Nom	Code référence	
P1	NH ₄ OH	2.5	Ag	Cubique (cfc)	Ag	Silver 3C	01-087-0718	
P2		3.0	Ag	Cubique (cfc)	Ag	Silver 3C syn	00-004-0783	
P3		3.5	Instable	Ag	Cubique (cfc)	Ag	Silver 3C	01-087-0718
				Monoclinique	AgO	Silver Oxide	01-074-1750	
				Rhombohedral	AgNO ₃	Silver Nitrate	01-070-0198	
				Orthorhombique	H ₈ N ₂ O	Ammonia Hydrate	00-033-0061	

Les particules d'Ag obtenues par les trois rapports AgNO₃/NH₄OH : 2.5, 3.0, 3.5 [trois concentrations: 0.865M, 0.433M et 0.289M] ont été préparées sous forme de poudres, la superposition des diffractogrammes sont présentés sur les Figures 3.1 et 3.2. Comme illustré, on peut voir que les échantillons P_{1NH₄OH}, P_{2NH₄OH} présentent des diagrammes similaires avec une bonne cristallinité de la phase d'Ag d'une structure cubique à face centrée (cfc) identifié par les fiches JCPDS et lorsque la

concentration molaire est modifiée, il y a un décalage de position angulaire dû à la variation de paramètre de maille avec une augmentation d'intensité de P_{2NH_4OH} par rapport à P_{1NH_4OH} , mis à part la poudre P_{3NH_4OH} qui présente une formation incomplète de la phase d'Ag justifiée par la présence d'autres phases intermédiaires métastables peut être interprété par le manque de réactif basique (concentration diluée en NH_4OH pour un rapport $R = 3.5$) ce qui a produit une réaction incomplète, d'ailleurs cela a été présenté dans le tableau 3.1 qui confirme la présence d'autres composés comme l'oxyde d'argent (AgO), et les restes des éléments initiaux de la réaction tel que les nitrates d'argent ($AgNO_3$), l'ammonium hydraté ($2NH_3.H_2O$).

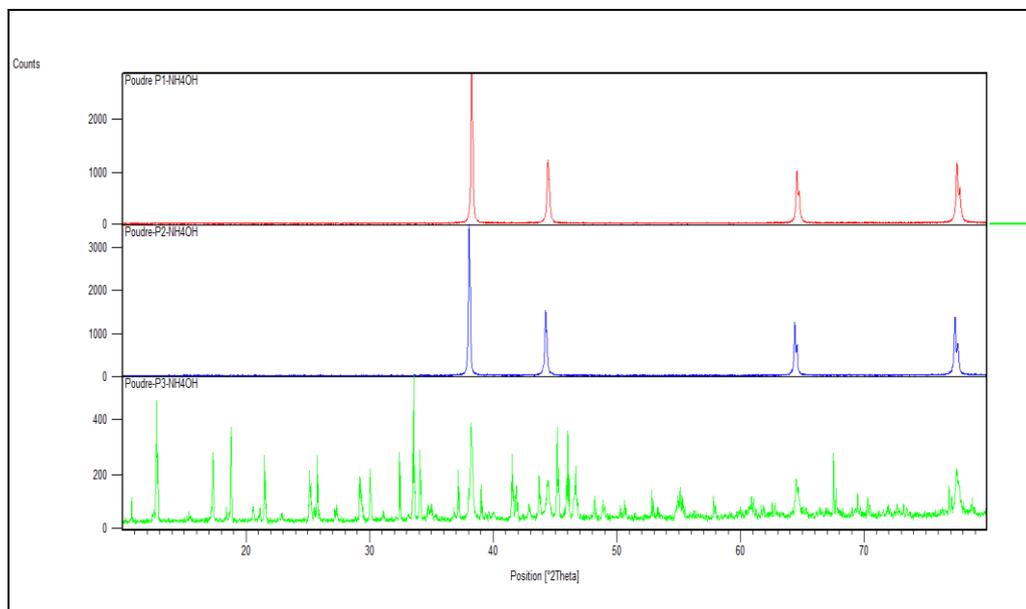


Figure 3.1. Ajustement à l'aide du logiciel HighScore, des diffractogrammes des poudres nanostructurées d'argent pour différents rapports $R=(2.5, 3, 3.5)$. 2D

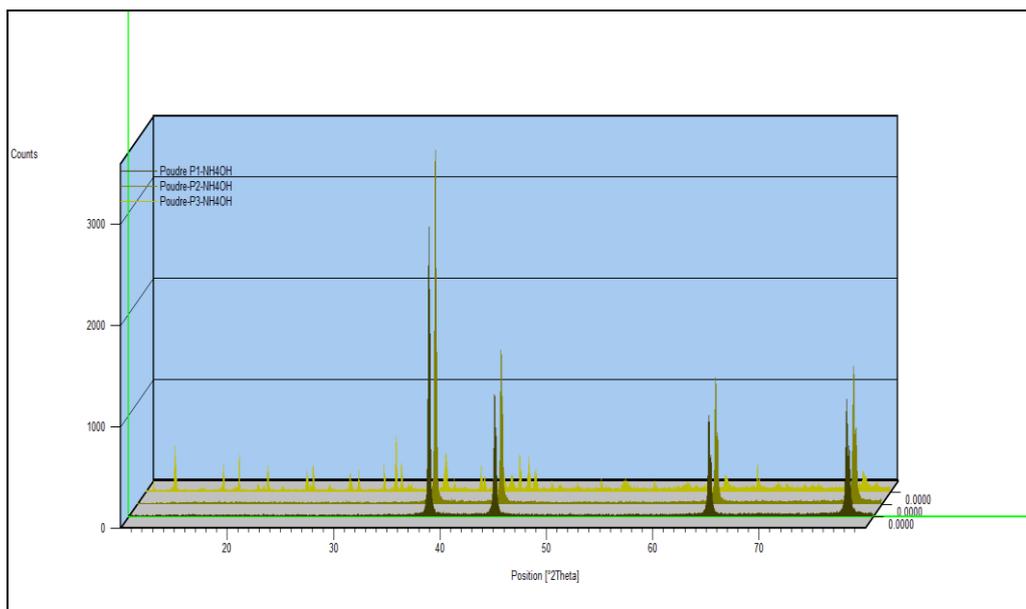


Figure 3.2. Ajustement à l'aide du logiciel HighScore, des diffractogrammes des poudres nanostructurées d'argent pour différents rapports $R=(2.5, 3, 3.5)$. 2D

Nous avons calculé conjointement la taille des grains $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ et les microcontraintes ainsi que le paramètre de maille des phases. Le Tableau 3.2 montre l'évolution de ces paramètres pour différents poudres P_{1NH_4OH} , P_{2NH_4OH} , P_{3NH_4OH} .

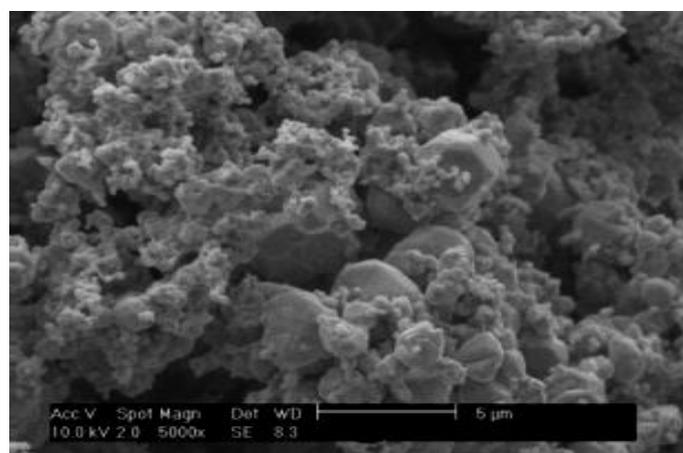
Tableau 3.2. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag pour différents rapports $R=(2.5, 3, 3.5)$

Poudres d'Ag	2θ (°)	hkl	Intensité (u.a)	D (nm)	D_{moy} (nm)	E (%)	ϵ_{moy} (%)	d_{hkl}	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ (Å)	a_{moy} (Å)
<u>R=2.5</u> P1 (NH ₄ OH)	38.219	111	2486.77	88.5	68.5	0.150	0.138	2.35294	1.73205	4.08109
	44.398	200	965.93	59.2		0.182		2.03875	2.00000	
	64.539	220	907.68	68.1		0.112		1.44276	2.82842	
	77.491	311	983.05	58.2		0.109		1.23078	3.31662	
<u>R=3.0</u> P2 (NH ₄ OH)	38.016	111	3169.39	103.7	83.4	0.132	0.117	2.36504	1.73205	4.09049
	44.205	200	1302.05	72.2		0.150		2.04723	2.00000	
	64.365	220	1118.48	83.1		0.090		1.44625	2.82842	
	77.329	311	1226.33	74.6		0.095		1.23295	3.31662	
<u>R=3.5</u> P3 (NH ₄ OH)	Formation incomplète de la phase d'Ag									

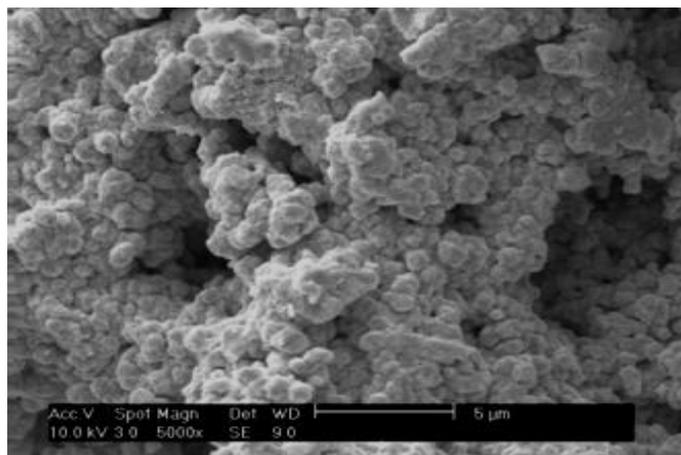
Les micrographies MEB des poudres d'Ag synthétisées avec NH_4OH : P₁- NH_4OH , P₂- NH_4OH et P₃- NH_4OH sont présentées respectivement dans la Figure 3.3.

Dans toutes les micrographies MEB, la taille moyenne des grains de la plupart des particules d'Ag est comprise entre 0.5 et 5 μm , des valeurs beaucoup plus petites que les valeurs moyennes du diamètre obtenues dans le test de granulométrie laser. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Liu et al. [161] qui ont réalisé la réduction de l'argent à partir du précurseur AgNO_3 avec l'acide ascorbique comme agent réducteur et de la gomme arabique comme agent dispersant selon la méthode traditionnelle de réduction chimique.

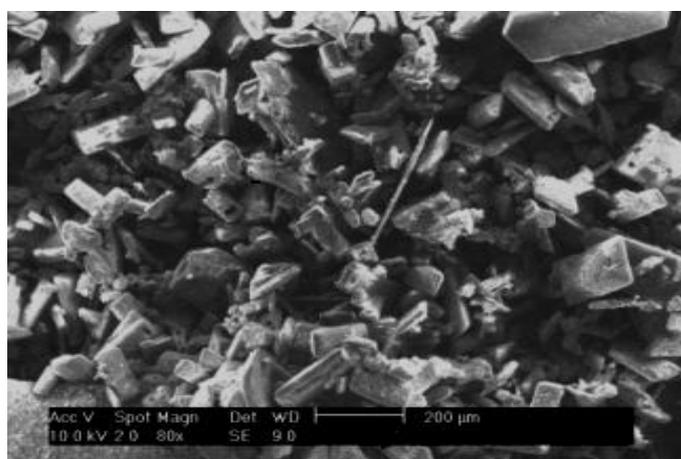
Dans l'expérience avec un rapport de 2.5, la poudre P1- NH_4OH est constituée par des particules Ag sphériques de taille micrométrique comme illustré par la Figure 3.3-a. Cette poudre présente des particules homogènes avec de nombreux agglomérats (ou agrégats). Pour un rapport de R=3, l'image MEB (Figure 3.3-b) montre une poudre ayant de meilleures propriétés, plus homogènes par rapport à celles obtenues pour (P1- NH_4OH). Concernant (P3- NH_4OH), cette poudre d'Ag, obtenue pour un rapport ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{AgNO}_3$) de 3.5 présentée dans la Figure 3.3.c est composée de particules non façonnées avec une hétérogénéité dans la forme et la taille des particules. Nous supposons la présence d'impuretés (=d'autres produits à part l'argent) ou le déroulement d'une réaction incomplète confirmé par l'analyse DRX prouvant l'existence de plusieurs phases et l'apparition de l'oxygène dans sa composition indiquant la présence des oxydes (ou de l'oxyde métallique) prouvant que la réaction est incomplète.



a



b



c

Figure 3.3. Images MEB des poudres Ag (a) P1-NH₄OH; (b) P2-NH₄OH, (c) P3-NH₄OH

3.2.2. Caractérisation structurale et morphologique des poudres d'argent en milieu NaOH

Le même protocole a été suivi pour la synthèse des poudres d'argent. On a uniquement substitué la base NH₄OH par NaOH en suivant les mêmes étapes décrites précédentes.

Les diffractogrammes DRX des particules d'Ag obtenus avec trois concentrations différentes (0.289M, 0.433M et 0.865M) sont nommées P₄-NaOH, P₅-NaOH, P₆-NaOH et présentés dans les Figures 3.4 et 3.5. Les diffractogrammes suggèrent la formation des composés cristallins (ou poudres cristalline) monophasés.

Le Tableau 3.3 montre les phases dont sont constitués nos échantillons.

Tableau 3.3. Fiches JCPDS des poudres d'Ag pour différents rapports R= (2.5, 3, 3.5) dans la base NaOH

Poudre	Milieu	R	Phases	Structure	Phases JCPDS	Nom	Code référence
P4	NaOH	2.5	Ag	Cubique face centrée (cfc)	Ag	Silver 3C syn	00-004-0783
P5		3.0					
P6		3.5					

A partir du diagramme de DRX, on observe que les pics sont les mêmes pour les trois concentrations mais l'intensité du pic et la cristallinité augmentent avec la concentration de la base. Les tailles des cristallites calculées en utilisant la formule de Debye-Scherrer se trouvent entre 40 et 50nm. Les valeurs «D» et les micro-contraintes ainsi que les paramètres de maille des phases sont calculés pour les trois échantillons de poudres et y sont présentées dans le Tableau 3.4. Les valeurs «D» de l'échantillon 0.289M sont plus grandes que celles de l'échantillon 0.433M indiquant une expansion du réseau lorsque la taille de la particule diminue. Enfin pour l'échantillon 0.865M, la taille est augmentée uniquement avec 2nm, qui est une valeur très négligeable.

Tableau 3.4. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag pour différents rapports R = (2.5, 3, 3.5) à base de NaOH

Poudres d'Ag	2θ (°)	h _{kl}	Intensité (u.a)	D (nm)	D _{moy} (nm)	ε (%)	ε _{moy} (%)	d _{hkl}	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	a _{moy} (Å°)
<u>R=2.5</u> P4 (NaOH)	37.968	111	1613.35	63.2	47.3	0.200	0.194	2.36794	1.73205	4.0931
	44.153	200	578.63	37.3		0.163		2.04950	2.00000	
	64.314	220	551.08	49.9		0.148		1.44728	2.82842	
	77.273	311	540.53	38.8		0.265		1.23371	3.31662	
<u>R=3.0</u> P5 (NaOH)	37.8529	111	2033.07	60.9	46.2	0.207	0.196	2.37487	1.73205	4.0972
	44.0529	200	752.38	41.0		0.253		2.05394	2.00000	
	64.2371	220	645.70	46.2		0.159		1.44882	2.82842	
	77.2097	311	660.68	36.6		0.166		1.23456	3.31662	
<u>R=3.5</u> P6 (NaOH)	37.954	111	2067.16	683	49.9	0.187	0.183	0.187	1.73205	4.0931
	44.148	200	745.22	442		0.158		0.158	2.00000	
	64.308	220	597.57	387		0.152		0.152	2.82842	
	77.278	311	605.82	484		0.236		0.236	3.31662	

On remarque qu'il y a seulement une légère variation dans la taille en modifiant la concentration. On constate que quand la concentration de la base dans le milieu réactionnel augmente, la taille des cristallites augmente.

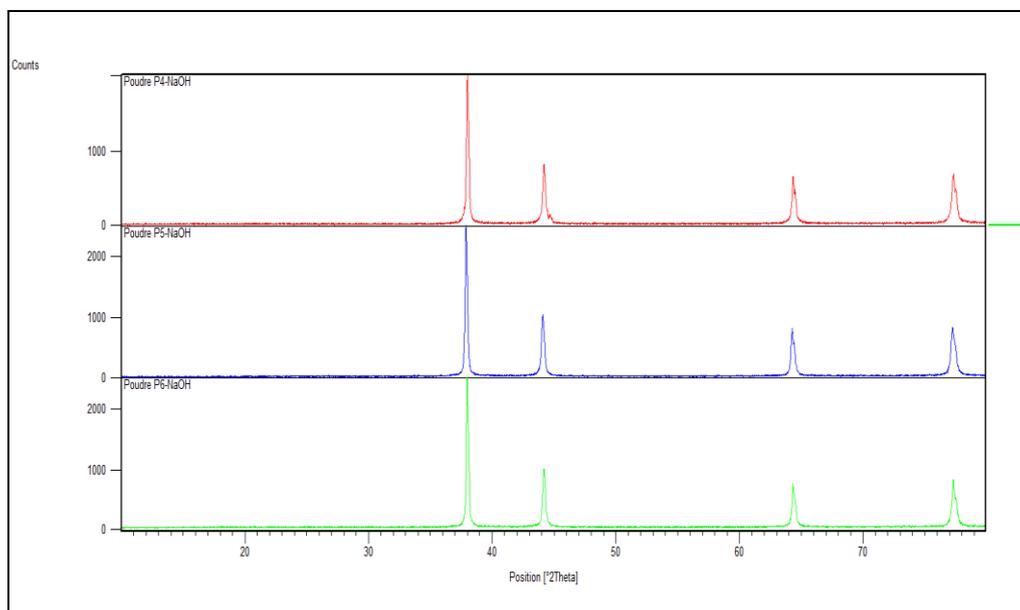


Figure 3.4. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag pour différents rapports $R = (2.5, 3, 3.5)$ à base de NaOH

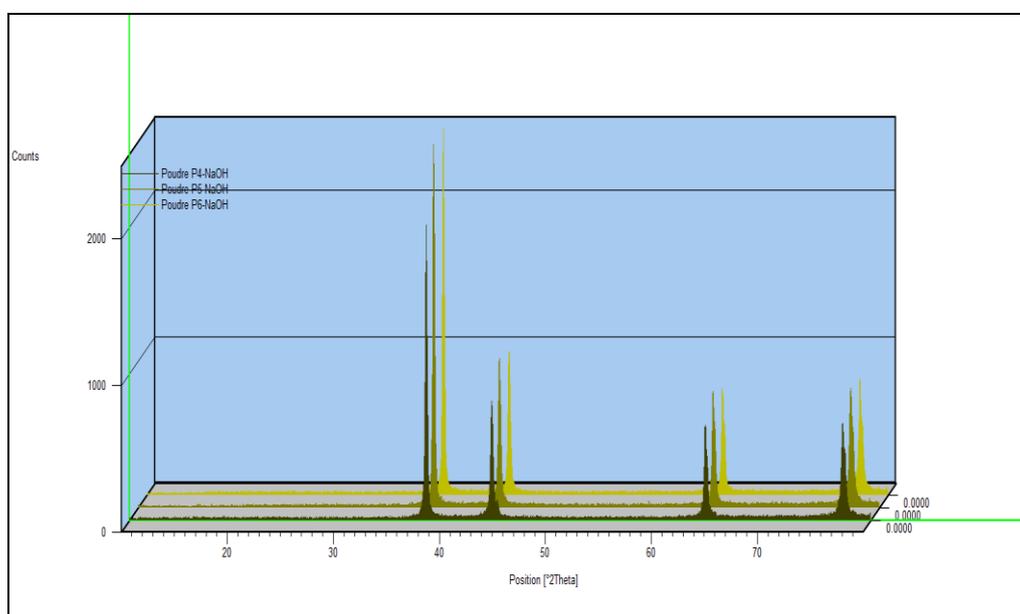
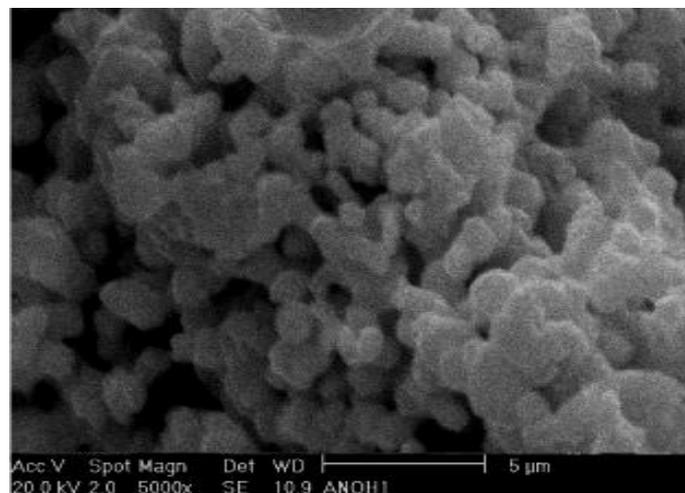
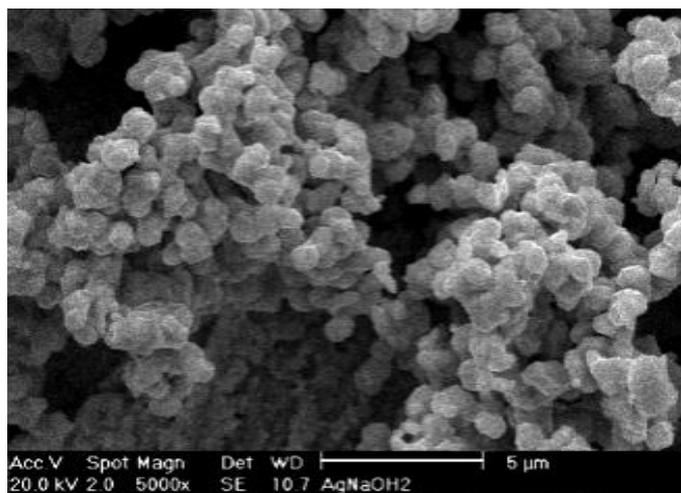


Figure 3.5. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag pour différents rapports $R=(2.5, 3, 3.5)$ à base de NaOH. 3D

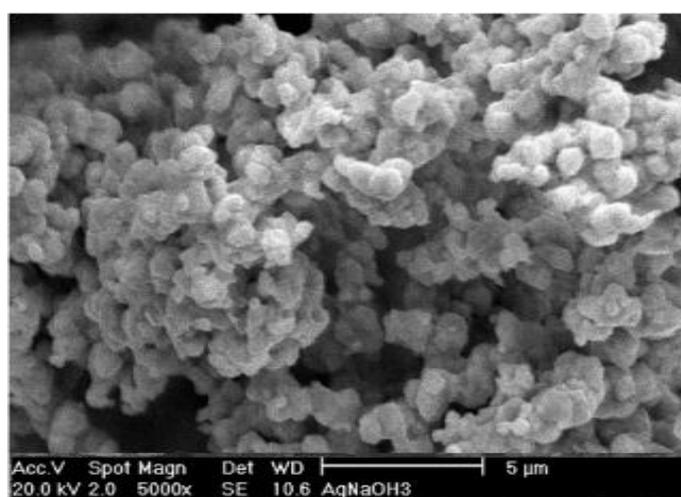
L'analyse par MEB a montré que la morphologie de la poudre Ag, synthétisée avec NaOH, est plus homogène que celle de la poudre obtenue avec NH_4OH et ayant une taille de grains inférieure. Ceci est probablement dû à l'étape de synthèse supplémentaire de formation de l'oxyde d'argent, qui est à l'état primitif (brut ou écru) une poudre très fine par rapport à celle de l'argent métallique. Dans les expériences de synthèse avec NaOH, les poudres Ag ont une forme sphéroïdale et ne sont pas agglomérées par rapport aux poudres obtenues de la synthèse avec NH_4OH . La forme des particules d'Ag dans la synthèse avec un rapport ($\text{NaOH}/\text{AgNO}_3$) de 3,5 (P6- NaOH) comme le montre la Figure 3.6 est plus sphérique que celle des échantillons P4- NaOH et P5- NaOH.

Il peut être noté que le diamètre moyen des grains d'Ag résultant de la synthèse avec NH_4OH est supérieur à celui obtenu avec NaOH. Cela prouve que la taille des particules et la forme dépendent des rapports ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{AgNO}_3$) et ($\text{NaOH}/\text{AgNO}_3$), autrement dit des concentrations d' AgNO_3 . La taille des particules Ag métallique obtenue est directement proportionnelle à la concentration de sel d'argent (AgNO_3) utilisé.

**a**



b



c

Figure 3.6. Images MEB des poudres Ag (a) P4-NaOH, (b) P5-NaOH, (c) P6-NaOH

3.2.3. Caractérisation par granulométrie Laser des poudres d'argent synthétisées dans les milieux NH_4OH et NaOH

La taille des particules de l'ensemble des poudres obtenues avec les deux bases ont été déterminé par un granulomètre Laser. Le granulomètre calcule les paramètres (diamètres moyens et médians, modes) en nombre et en volume.

De meilleurs résultats sont obtenus avec le protocole NaOH. La taille des grains varie sensiblement selon la base utilisée, le cas inverse est apparu par les caractérisations microstructurales DRX et MEB.

La représentation en volume permet de prendre en compte le diamètre des agrégats, (ceux-ci occupent un volume plus important que les particules dés-

agglomérée). Il est important de connaître cette représentation pour avoir une idée du comportement des poudres dans les pâtes en moment de la métallisation sérigraphique. Plus les agglomérats sont nombreux, plus la dispersion de la poudre dans la pâte est difficile à réaliser. En nombre, le calcul ne reflète pas complètement la réalité physique puisque les agglomérats nombreux par rapport au nombre de particules des-agglomérées n'apparaissent presque pas.

Le Tableau 3.5 récapitule les valeurs des tailles des poudres obtenues, et les figures 3.7 à 3.12 montrent leurs histogrammes.

Tableau 3.5. Résultats de l'analyse Granulométrie Laser des poudres synthétisées avec NH_4OH et NaOH

Poudres	Taille (μm)
P1- NH_4OH	67
P2- NH_4OH	45
P3- NH_4OH	32
P4- NaOH	16
P5- NaOH	8
P6- NaOH	4

En comparant la taille des différentes poudres obtenues, on remarque que la distribution des poudres n'est pas vraiment uniforme avec une moyenne allant de 4 à 40 μm . En ce qui concerne les poudres obtenues par NH_4OH , la moyenne des poudres est augmentée par la présence d'amas de grains. Les forces interparticulaires sont plus importantes et il se forme des agglomérats très difficiles à casser. Les particules obtenues avec NaOH , elles sont plus petites, de nature et de forme homogènes.

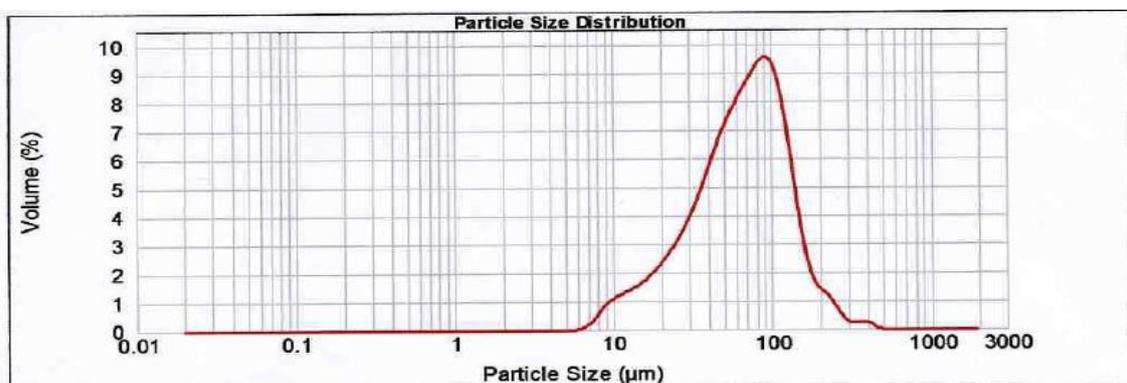


Figure 3.7. Spectre granulométrique de la poudre P1- NH_4OH

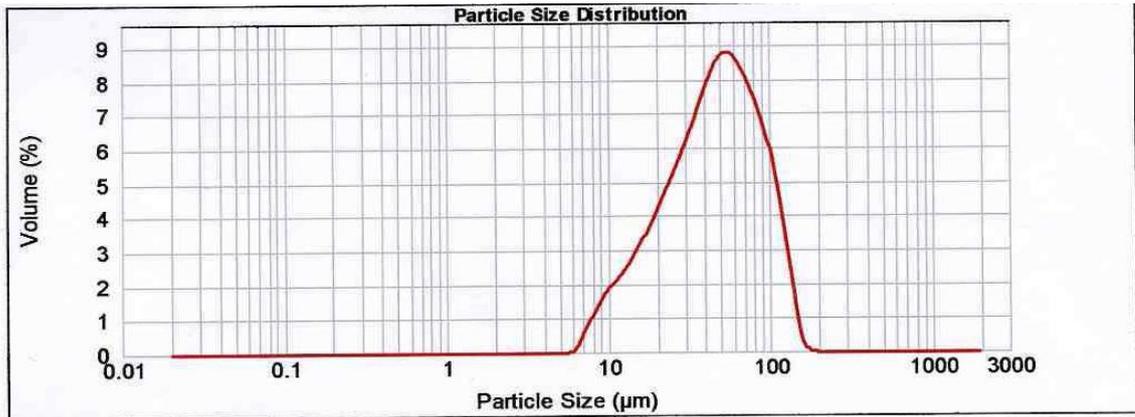


Figure 3.8. Spectre granulométrique de la poudre P2-NH₄OH

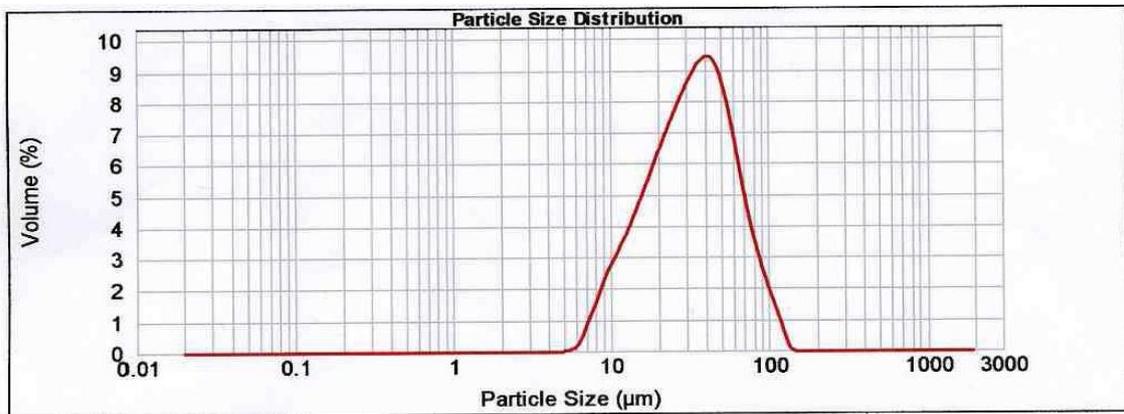


Figure 3.9. Spectre granulométrique de la poudre P3-NH₄OH

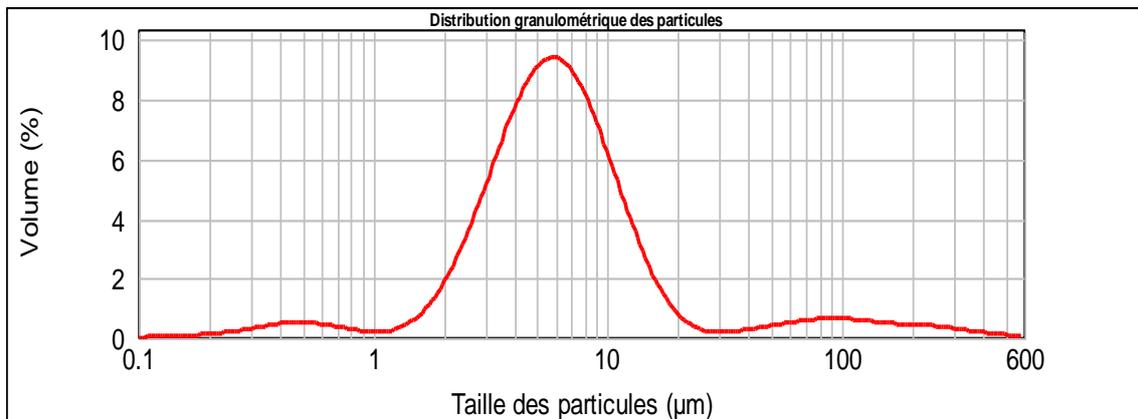


Figure 3.10. Spectre granulométrique de la poudre P4-NaOH

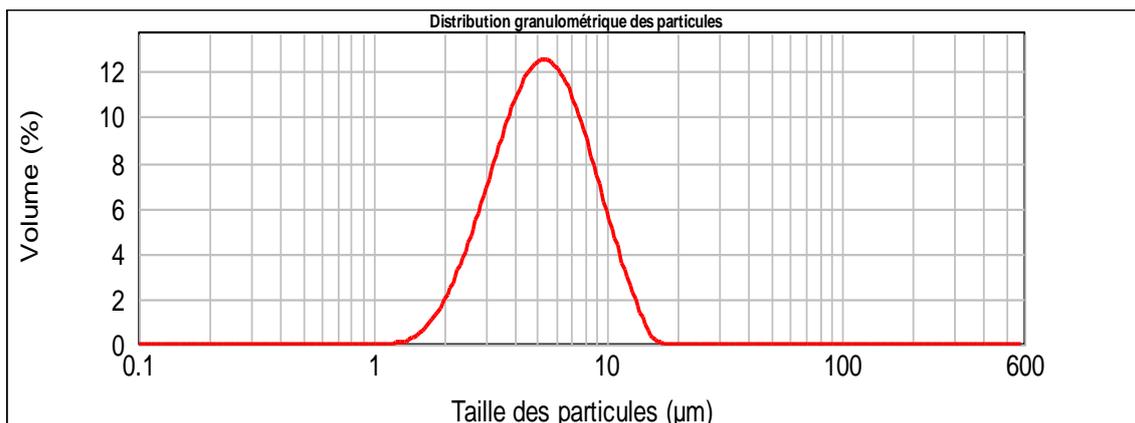


Figure 3.11. Spectre granulométrique de la poudre P5-NaOH

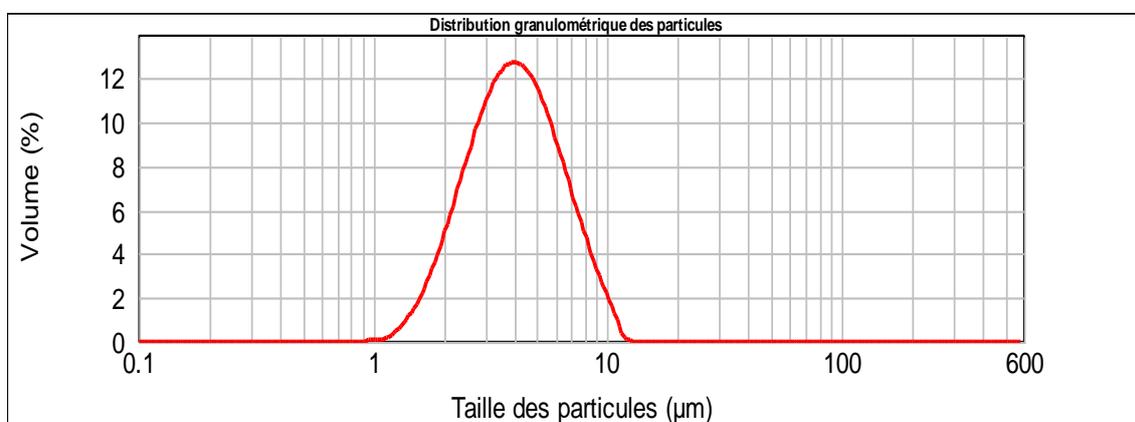


Figure 3.12. Spectre granulométrique de la poudre d'argent P6-NaOH

3.2.4. Mesure de la densité des poudres d'argent synthétisées dans les milieux NH_4OH et NaOH

Le calcul de la densité de ces poudres est envisagé pour vérifier la conformité des films épais obtenus après métallisation à savoir leurs caractéristiques physico-mécaniques (continuité, uniformité, densification...). La densité par pycnométrie est mesurée selon le mode opératoire décrit au paragraphe du chapitre bibliographique 2.3.2, la densité est mesurée par la formule (2).

Les valeurs obtenues sont présentées au Tableau 3.6.

Tableau 3.6. Résultat de la densité par pycnométrie des poudres

Taille	P1- NH ₄ OH	P2- NH ₄ OH	P3- NH ₄ OH	P4- NaOH	P5- NaOH	P6- NaOH
d _p (g/cm ⁻³)	1.4020	2.123	2.305	2.716	3.141	3.440

La densité augmente avec le rapport alcalin, c'est-à-dire elle décroît régulièrement avec l'augmentation de la taille. Elle est maximale pour P5-NaOH et P6-NaOH qui ont enregistré des tailles inférieures à l'inverse de P1-NH₄OH et P2NH₄OH. En comparaison avec l'image MEB, la poudre est plus dense avec moins de porosité. Pour la poudre P1-NH₄OH, on prédit des fibres et d'autres formes irrégulières qui sont encore moins développées. Pour ces formes irrégulières avec une distribution de taille totalement aléatoire, la valeur de la densité est très différente de celle des autres poudres [162].

Globalement, la densité varie d'une manière linéaire avec la taille et la forme des grains. Pour notre cas ce phénomène est largement décrit dans la littérature, comme étant l'effet de l'entassement des petits grains qui pénètrent et s'accumulent entre les vides créés entre les grains ayant des tailles supérieures. Ce résultat est en accord avec les travaux de la littérature [163] ont étudié le nombre maximal de contacts possible par particule. Ils ont montré que l'apparence d'un réseau continu étant formé par des particules de charge dans une poudre est liée au nombre de contacts de chaque particule avec des particules voisines. Donc, la diminution dans la taille renforce la structure des films épais et la densifie. Notre résultat est en accord avec les travaux de la littérature qui prouve une relation directe entre la taille et la densité des poudres et montre une évolution significative dans la structure des films qui démontre une bonne densification selon la taille et par la suite une bonne conductivité thermique [164,165]. Il y a même d'autres auteurs qui ont fait le remplissage des micro-flocons paillettes d'argent avec des nano particules d'argent, qui créent un filet conducteur à l'intérieur de l'échantillon [166,167]. L'addition de nanoparticules est réalisée dans le but de former des ponts supplémentaires entre des flocons, ce qui augmente la densité du filet conducteur et diminuer la résistivité de matériau [168].

3.2.5. Analyse FTIR des poudres d'argent synthétisées dans les milieux NH_4OH et NaOH

L'analyse FTIR des différentes poudres synthétisées a donné les spectres qui sont représentés par les Figures 3.13 à 3.18.

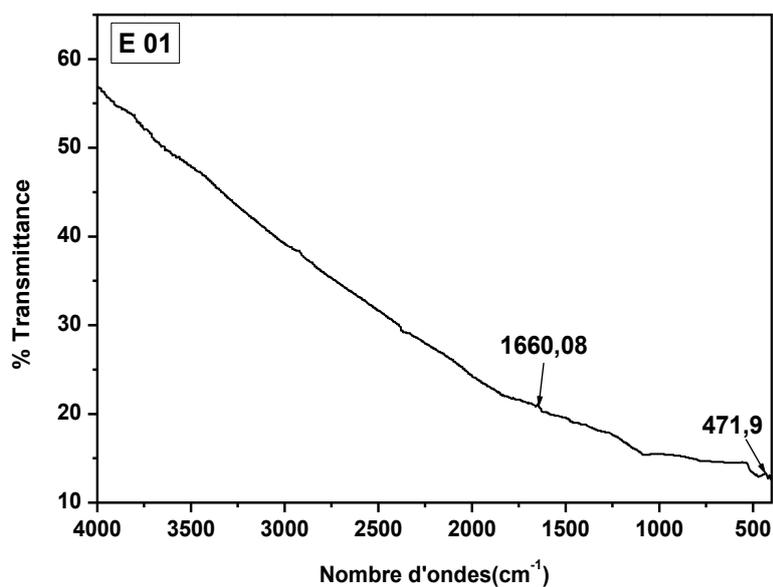


Figure 3.13. Spectre FTIR de l'échantillon P1- NH_4OH

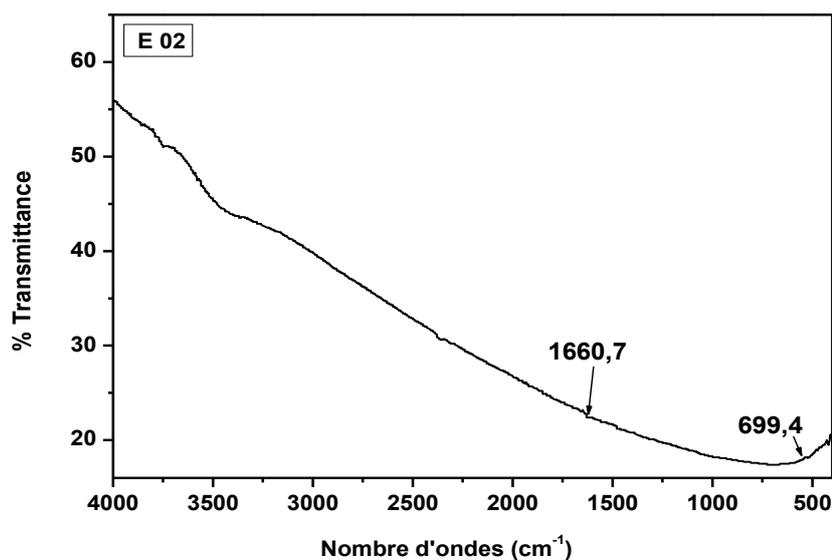


Figure 3.14. Spectre FTIR de l'échantillon P2- NH_4OH

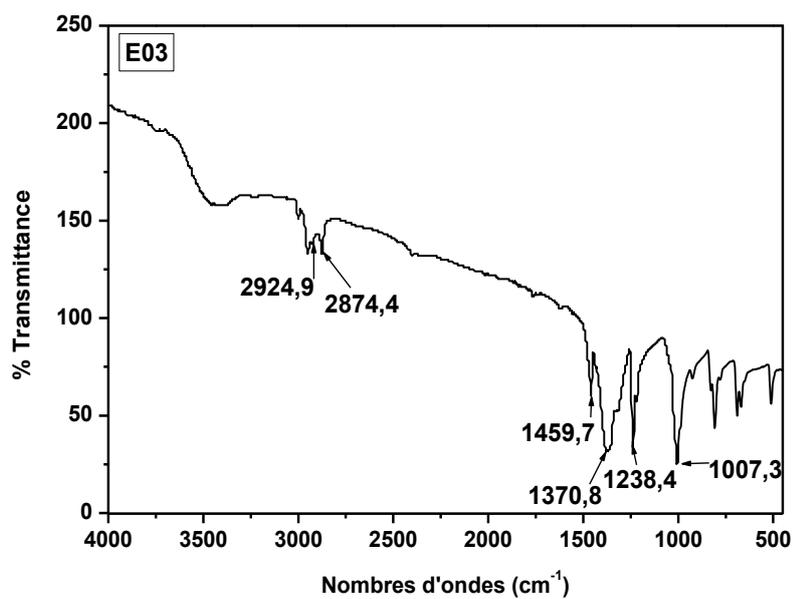


Figure 3.15. Spectre FTIR de l'échantillon P3-NH₄OH

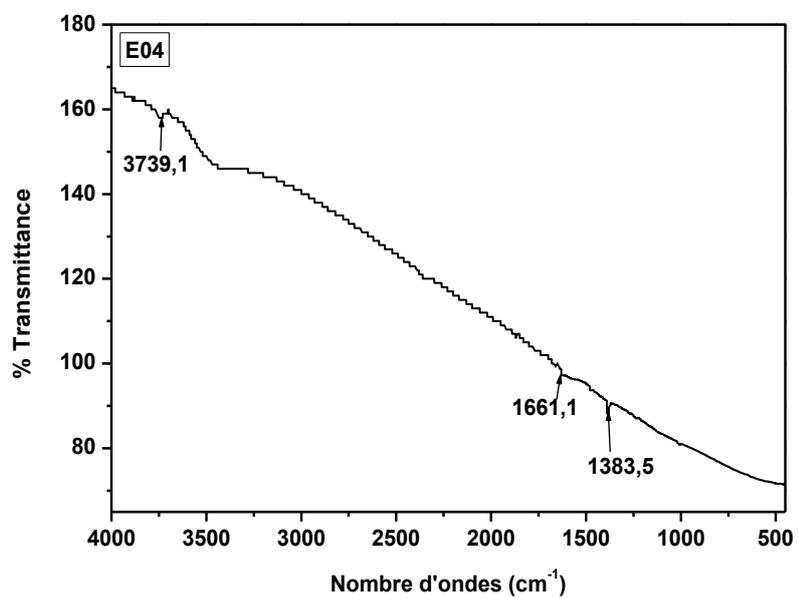


Figure 3.16. Spectre FTIR de l'échantillon P4-NaOH

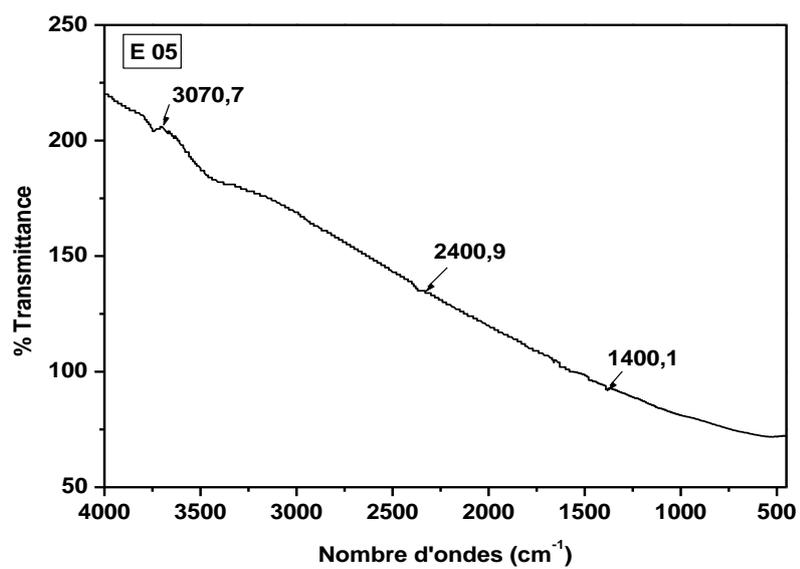


Figure 3.17. Spectre FTIR de l'échantillon P5-NaOH

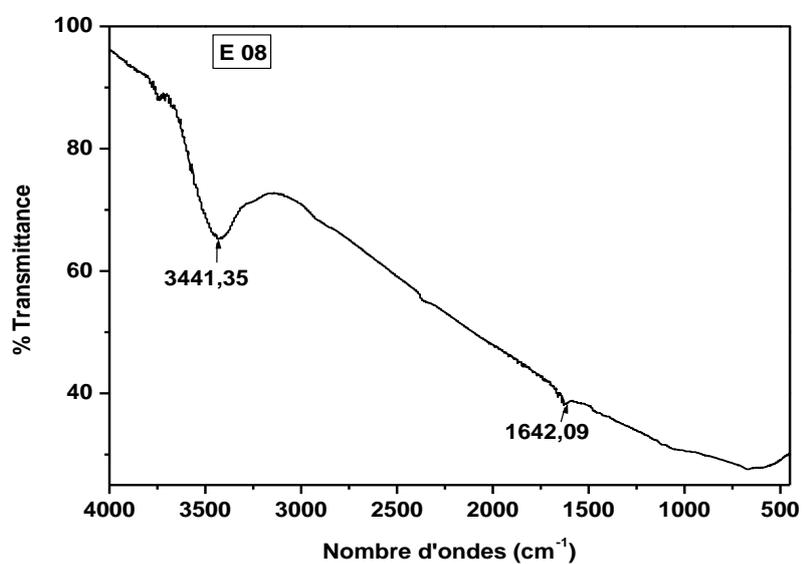


Figure 3.18. Spectre FTIR de l'échantillon P6-NaOH

Pour l'ensemble des échantillons, nous remarquons l'apparition d'une bande d'absorption aux alentours de 1660 cm^{-1} . Cette vibration d'absorption est à 1660.8 cm^{-1} pour la poudre P1-NH₄OH, puis 1660.7 cm^{-1} pour la poudre P2-NH₄OH, et à 1624.9 cm^{-1} pour la poudre P3-NH₄OH. La vibration de cette même liaison est à 1661.1 cm^{-1} , 1661.2 cm^{-1} et à 1642.09 cm^{-1} respectivement pour les poudres P4-NaOH, P5-NaOH et P6-NaOH, ce qui indique que la liaison C=O a été complexée avec un sel d'argent [169,170], celle-ci fait preuve d'une interaction spécifique entre l'oxygène du carbonyle de formaldéhyde et les cations d'argent [171]. Cela s'explique par le protocole opératoire suivi dans la synthèse de ces poudres, dans lequel le formaldéhyde a été utilisé comme agent de réduction.

Cependant pour l'échantillon P3-NH₄OH, l'analyse FTIR de cette poudre met en évidence les vibrations de plusieurs liaisons. On cite l'exemple de la présence de la bande caractéristique suivante à 3414.5 cm^{-1} . Elle représente l'élongation de la liaison O-H avec des liaisons hydrogénées.

Le spectre de la Figure 3.15 démontre une bande d'absorption à 1459.7 cm^{-1} caractérisant l'ammonium. Ce résultat implique que l'ammonium n'a pas été complètement libéré [172,173].

Rao [174] a montré que le métal peut provoquer un déplacement de la vibration d'une liaison jusqu'à 100 cm^{-1} . Russel [175] a démontré que les liaisons NH₂ et NH₃ peuvent complexer avec les métaux en donnant les complexes M-NH₂, dont leurs vibrations sont comprises entre $1500-1580\text{ cm}^{-1}$ et entre $700-850\text{ cm}^{-1}$ et les complexes M-NH₃, dont leurs vibrations sont comprises entre $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ et entre $700-950\text{ cm}^{-1}$.

D'autre part, le spectre FTIR de la Figure 3.15 présente des résultats très intéressants où nous avons enregistré trois séries de nouveaux pics:

La vibration NH₂⁺ est apparu dans les deux bandes $1459.7-1624.9\text{ cm}^{-1}$, la vibration NH₃⁺ dans la bande $1459.7-1624.9\text{ cm}^{-1}$ sans oublier plusieurs bandes d'absorption entre 669.4 et 925 cm^{-1} [174,176]. On remarque aussi des vibrations d'élongation des liaisons C-H sont éclaircies à 2874.4 et 2950.4 cm^{-1} et des bandes caractéristiques des vibrations de déformation des liaisons C-H sont à 1370.6 cm^{-1} et 1499.7 cm^{-1} .

Toutes ces bandes indiquent l'existence de plusieurs composés organiques en plus de l'argent, c'est à dire la non pureté de la poudre P3-NH₄OH obtenue d'une réaction incomplète, ce résultat est déjà confirmé par l'analyse de diffraction rayon-X.

3.3. Synthèse des poudres d'argent à l'aide de polyols

Dans une synthèse typique de polyol, les atomes d'argent sont formés par la réduction du nitrate d'argent (AgNO₃) utilisé comme précurseur avec le polyol comme solvant et agent réducteur. AgNO₃ n'est pas utilisé dans une solution aqueuse [177].

3.3.1. Procédé de synthèse en utilisant les glycols

Dans ce protocole, nous avons opté pour la synthèse de particules en utilisant la réduction de sel d'argent dans trois milieux glycolique. Il est à noter que l'éthylène glycol a été fréquemment utilisé, cependant propylène glycol et le di-éthylène glycol sont rarement utilisés [98,178]. D'ailleurs plusieurs travaux ont porté sur la synthèse des particules d'argent de taille micro et/ou nano- à l'aide de l'éthylène glycol [124, 177, 179-186].

L'objectif de ce travail est d'évaluer la différence de la puissance de réduction de trois produits glycoliques, utilisés à des concentrations similaires sur les cations d'argent (Ag⁺), et d'autre part pour montrer leur influence sur les propriétés de cristallinité et morphologiques des micro- et des nanoparticules obtenues en l'absence et en présence de PVP, respectivement.

La synthèse a été réalisée en dissolvant AgNO₃ sous agitation dans le polyol sans l'ajout d'un surfactant. Les polyols ont été testés à proximité de leurs points d'ébullition (197°C pour EG, 244°C pour DEG et 188°C pour PG). La température de réaction a été fixée entre 10 et 20°C sous le point d'ébullition du polyol. Le rapport molaire du précurseur de polyol a été fixé à 0.1, pour chaque polyol.

Au cours de la réduction de l'argent sous agitation continue, le mélange a viré au jaune transparent puis viré du gris au gris foncé. Ces observations montrent qu'avec une augmentation du temps de réaction, la concentration de l'argent a augmenté progressivement lorsque des cations d'argent sont réduits. Par analogie et pour des raisons de similarité avec d'autres glycols, un mécanisme général de la réduction de métal dans de l'éthylène glycol peut être représentée par les réactions suivantes:





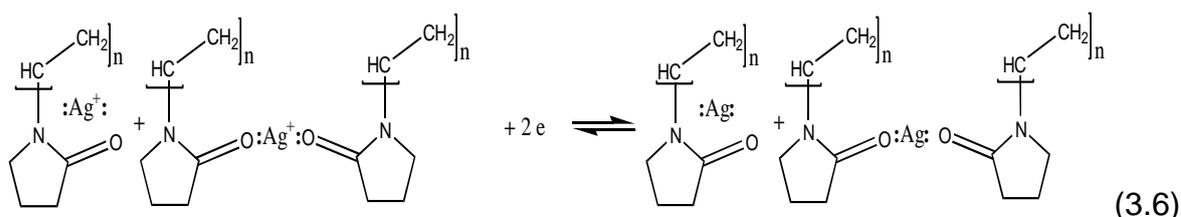
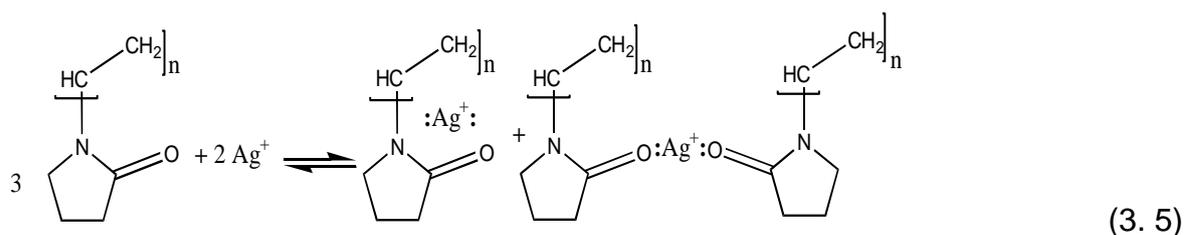
Les trois poudres d'argent obtenues sans l'utilisation d'agent tensio-actif ont un aspect métallique.

Pour l'obtention de poudres ultrafines d'argent, un surfactant a été ajouté. Il s'agit du poly-vinyl-pyrrolidone (PVP). Le PVP est un polymère jouant le rôle d'un agent de protection. Ce dernier a un rôle crucial dans le contrôle de la taille des particules superfine d'argent et dans la distribution de la taille en réduisant le nitrate d'argent dissout dans le polyol. La taille et l'aggrégation des particules diminuent avec l'augmentation du rapport massique PVP/AgNO₃ [49,187]. Le PVP autant qu'agent tensioactif, a été utilisé de façon que le rapport en poids de AgNO₃/PVP soit égal à 2. Pour l'ensemble des échantillons, la réaction de précipitation se produit dans des conditions d'agitation modérée continues (4100trs/min). A la fin de la réaction, les précipités ont été séparés par centrifugation. Ces échantillons produits à l'aide d'un excès de PVP sont sous la forme de dispersions de nanoparticules d'argent colloïdales stables. Elles ont été lavées dans de l'acétone plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un solvant propre. Un autre traitement de séchage à 80°C pendant une nuit a été accompli sur les micro-poudres obtenues sans PVP.

Les micro-poudres obtenues sans PVP sont nommées P7-EG, P8-PG et P9-DEG et celles nanométriques synthétisées avec PVP sont notées P10-EG, P11-DEG, P12-PG tel que les indices EG, DEG et PG correspondent aux solvants glycoliques utilisés.

3.3.1.1. Mécanisme réactionnel de la synthèse des poudres d'argent avec PVP

Ces effets peuvent être décrits selon le mécanisme réactionnel présenté par les équations 3.5 et 3.6. Ce mécanisme est expliqué par la formation de liaisons de coordination entre le PVP et les ions d'argent impliquant le piégeage des ions Ag⁺ par des macromolécules de PVP. D'une part le complexe du PVP-ions d'argent est constitué; d'autre part, le complexe favorise la nucléation du d'argent; enfin l'aggrégation et la dispersion limitée conduit à la formation des nano-particules d'argent. Comme la vitesse de la formation des particules d'argent augmente avec l'augmentation de la concentration du PVP, il semble que ce pourrait être la raison pour l'observation des particules plus petites et plus régulières et une distribution de taille plus étroites des particules à plus forte concentration de PVP [99,188].



Dans la première série les échantillons obtenus sans PVP, ayant un aspect de poudres sèches avec un éclat métallique brillant.

3.3.1.2. Caractérisation DRX des poudres d'argent synthétisées

On a utilisé le même logiciel X'Pert Score pour l'identification de phase des poudres synthétisées sans et avec PVP. Les mêmes conditions ont été appliquées pour la caractérisation des échantillons (P10-EG, P11-DEG et P12-PG) obtenus avec PVP, ces derniers ont un aspect d'une suspension homogène de particules d'argent très petites contenant une faible quantité de polymère persistante même après rinçage. Les Figure 3.19 et Figure 3.20 montrent les diagrammes de diffraction des rayons X des particules d'argent synthétisées en présence et en absence de PVP. Le motif des pics de ces échantillons a montré qu'il n'y a pas un changement dans la cristallinité mais on a constaté une petite variation dans la position des pics (décalage) avec un élargissement important dans la largeur des pics.

Quatre pics importants sont perceptibles dans chaque spectre, caractéristiques de l'argent fcc selon les fiches (cartes) standards.

L'évolution des paramètres des poudres d'Ag obtenues par les différents glycols (EG, DEG, PG) sans PVP à savoir P_{7-EG}, P_{9-DEG}, P_{11-PG} et ceux obtenus avec PVP P_{8-EG}, P_{10-DEG} et P_{12-PG} est présentée respectivement dans les figures 3.19 - 3.21 et 3.22- 3.24

3.3.1.2.1. Poudres d'Ag obtenues dans un milieu d'Ethylène Glycol (EG)

L'application de la formule de Scherrer à plusieurs raies de diffraction permet d'obtenir des informations sur la morphologie des particules [159]. Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux fiches JCPDS. Le Tableau 3.7 montre les phases dont sont constitués nos échantillons.

Tableau 3.7. Fiches JCPDS des poudres d'Ag à base d'EG sans et avec PVP

Poudre	Milieu	PVP	Phase s	Structure	Phases JCPDS	Nom	Code référence
P7	EG	sans	Ag	Cubique (cfc)	Ag	Silver 3C	00-004-0717
P8		avec	Ag	Cubique (cfc)	Ag	Silver 4 H	00-004-0598
+ l'apparition des phases organométalliques							

Et le tableau 3.8 montre les valeurs de la taille des grains, le taux des microcontraintes et des paramètres de maille des poudres d'Ag.

Tableau 3.8. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag à base d'EG sans et avec PVP

Poudres d'Ag	2θ (°)	h_{kl}	Intensité (u.a)	D (nm)	D_{moy} (nm)	ϵ (%)	ϵ_{moy} (%)	d_{hkl}	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	a_{moy} (Å)
P7 (EG) Sans PVP	38.0742	111	482.06	77.1	71.7	0.16 9	0.132	2.36158	1.73205	4.0881
	44.2528	200	228.75	78.7		0.14 3		2.04513	2.00000	
	64.4104	220	147.42	68.0		0.11 3		1.44534	2.82842	
	77.3641	311	145.40	62.8		0.10 2		1.23248	3.31662	
P8 (EG) Avec PVP	Formation incomplète de la phase d'Ag + des phases organométalliques									

Les Figures 3.19 et 3.20 montrent les diagrammes de diffraction des rayons X des particules d'argent synthétisées en présence et en absence de PVP.

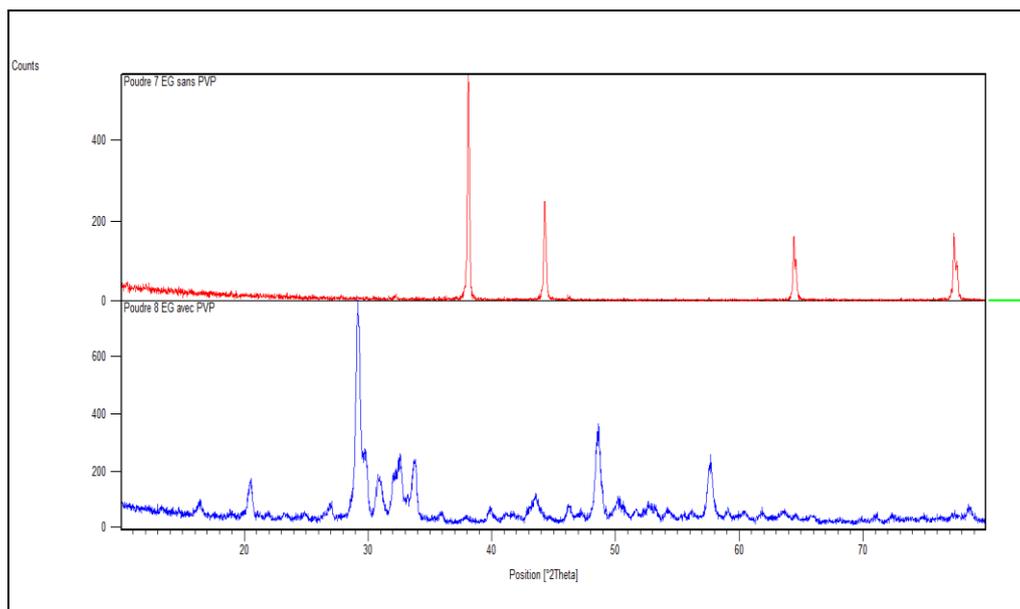


Figure 3.19. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base d'EG sans et avec PVP. 2D

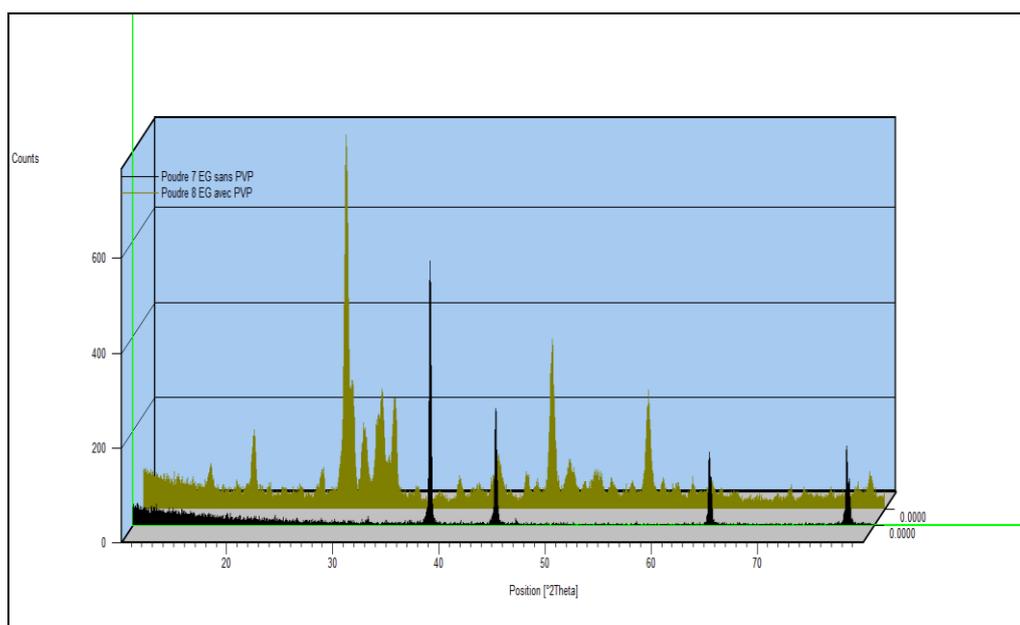


Figure 3.20. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base d'EG sans et avec PVP. 3D

3.3.1.2.2. Poudres d'Ag obtenues dans un milieu de Di-Ethylène Glycol (DEG).

Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux fiches JCPDS. Le Tableau 3.9 montre les phases dont sont constitués nos échantillons.

Tableau 3.9. Fiches JCPDS des poudres d'Ag à base de DEG sans et avec PVP

Poudre	Milieu	PVP	Phases	Structure	Phases JCPDS	Nom	Code référence
P9	DEG	sans	Ag	Cubique	Ag	Silver 3C	01-087-0718
P10		avec	Ag	Cubique	Ag	Silver	00-001-1167

Le Tableau 3.10 montre l'évolution des paramètres des différentes poudres calculés par le HighScore, il illustre la taille des grains $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ et les microcontraintes ainsi que le paramètre de maille des phases. Les Figures 3.21 et 3.22 présentent les diffractogrammes en 2D et 3D de ces poudres obtenues sans et avec DEG dans un milieu d'Ethylène Glycol.

Tableau 3.10. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag à base de DEG sans et avec PVP

Poudres d'Ag	2θ (°)	h_{kl}	Intensité (u.a)	D (nm)	D_{moy} (nm)	ϵ (%)	ϵ_{moy} (%)	d_{hkl}	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	a_{moy} (Å)
P9 (DEG) Sans PVP	38.2342	111	2349.64	81.6	61.8	0.160	0.150	2.35206	1.73205	4.0801
	44.4238	200	829.84	55.4		0.192		2.03765	2.00000	
	64.5584	220	498.94	57.6		0.130		1.44239	2.82842	
	77.5072	311	473.90	52.5		0.119		1.23056	3.31662	
P10 (DEG) Avec PVP	37.7394	111	1287.86	34.7	24.6	0.342	0.355	2.38175	1.73205	4.1043
	43.9204	200	348.60	20.2		0.487		2.05983	2.00000	
	64.1377	220	206.54	23.2		0.300		1.45083	2.82842	
	77.0845	311	176.91	20.2		0.289		1.23625	3.31662	

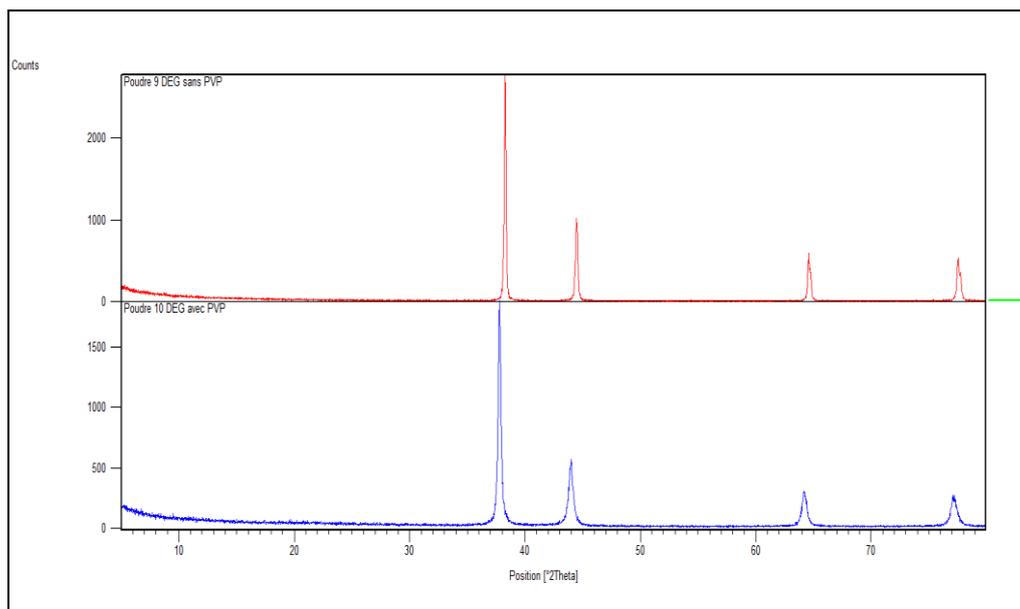


Figure 3.21. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base de DEG sans et avec PVP. 2D

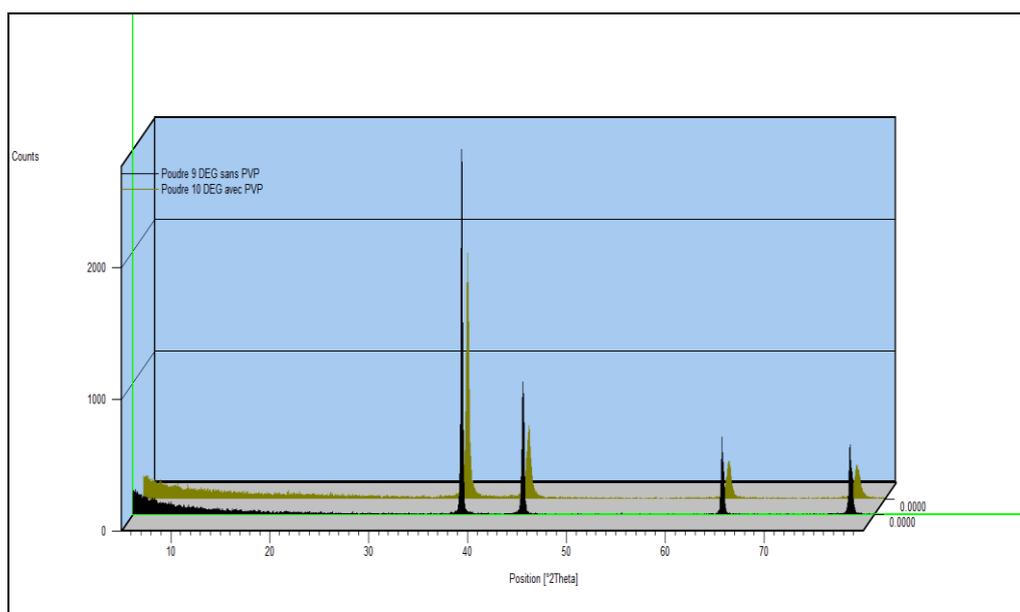


Figure 3.22. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base de DEG sans et avec PVP. 3D

3.3.1.2.3. Poudres d'Ag obtenues dans un milieu de Propylène Glycol (PG) :

Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux fiches JCPDS. Le Tableau 3.11 montre les phases dont sont constitués nos échantillons.

Tableau 3.11. Fiches JCPDS des poudres d'Ag à base de PG sans et avec PVP

Poudre	Milieu	PVP	Phase s	Structure	Phases JCPDS	Nom	Code référence
P11	PG	sans	Ag	Cubique	Ag	Silver 3C	01-087-0719
P12		avec	Ag	Cubique	Ag	Silver 3C	00-087-0717

Le Tableau 3.12 montre les valeurs de la taille des grains, le taux des microcontraintes et les paramètres de maille des poudres P11 et P12 (PG) et les Figures 3.23 et 3.24 illustrent les diffractogrammes en 2D et 3D de ces poudres obtenues sans et avec DEG dans un milieu d'Éthylène Glycol.

Tableau 3.12. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag à base de PG sans et avec PVP.

Poudres d'Ag	2 θ (°)	h _{kl}	Intensité (u.a)	D (nm)	D _{moy} (nm)	ϵ (%)	ϵ_{moy} (%)	d _{hkl}	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	α_{moy} (A°)
P11 (PG) Sans PVP	38.261 2	111	1004.75	61.8	53.6	0.20 2	0.171	2.35046	1.73205	4.0781
	44.454 8	200	433.24	47.4		0.22 0		2.03630	2.00000	
	64.595 4	220	315.35	52.5		0.14 1		1.44165	2.82842	
	77.540 3	311	331.50	52.5		0.11 9		1.23012	3.31662	
P12 (PG) Avec PVP	38.121 2	111	1300.65	34.2	24.7	0.34 3	0.350	2.35877	1.73205	4.0854
	44.294 5	200	351.69	20.2		0.48 3		2.04330	2.00000	
	64.465 5	220	221.54	23.7		0.29 2		1.44424	2.82842	
	77.413 8	311	197.55	20.7		0.28 2		1.23181	3.31662	

Les résultats suggèrent que les poudres présentent une bonne cristallinité. Aucune impureté n'a été trouvée dans les phases cristallographiques.

La forte intensité des pics indique que les particules d'argent sont bien cristallisées.

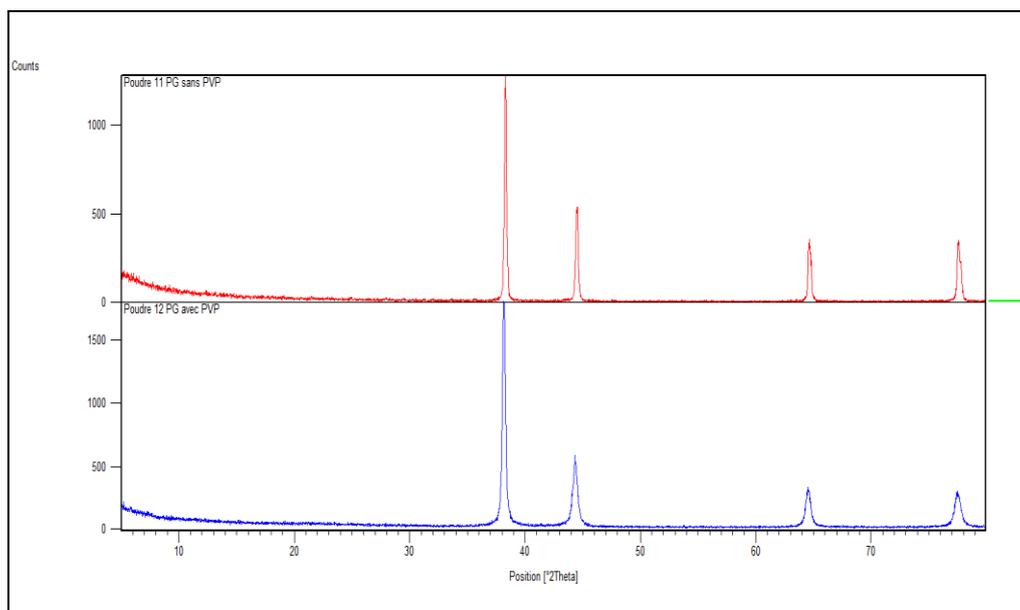


Figure 3.23. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base de PG sans et avec PVP. 2D

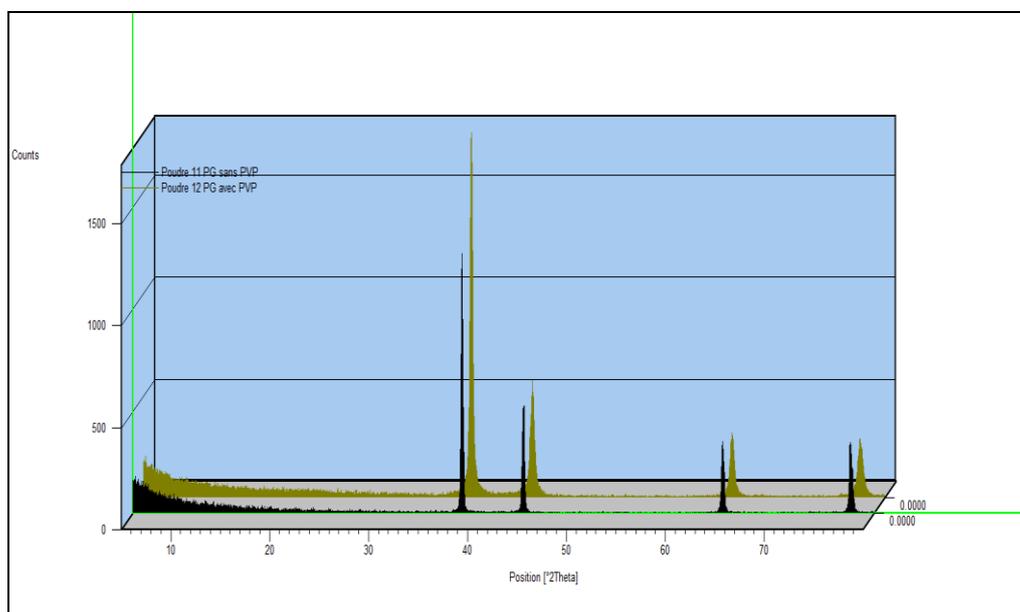


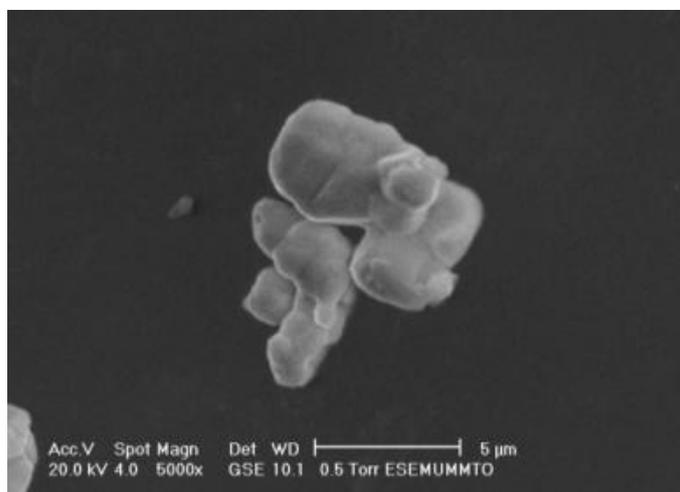
Figure 3.24. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag à base de PG sans et avec PVP. 3D

Ces résultats confirment que la phase amorphe d'agent tensio-actif négligeable dans des échantillons de poudres obtenues avec PVP dans le DEG et le PG.

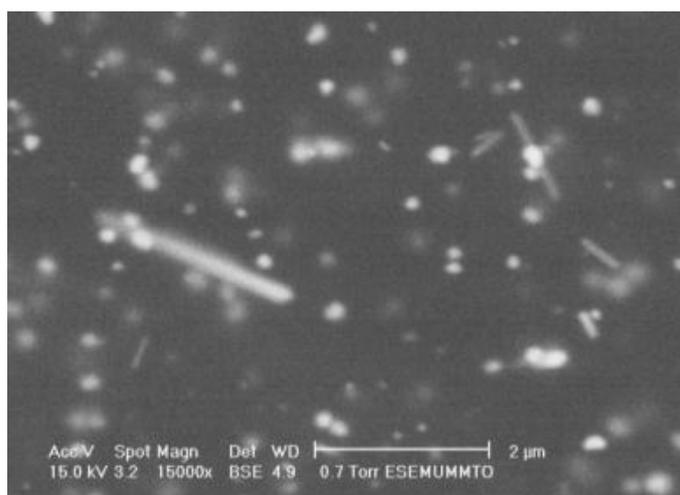
3.3.1.3. Caractérisation MEB des poudres d'argent synthétisées

Les caractérisations de la morphologie des échantillons d'argent, sont présentées par les images MEB indiquées sur la Figure 3.25-a (Correspondant à la poudre P7-EG sans PVP) et la Figure 3.25-b avec PVP pour la suspension colloïdale (ou la poudre) 8-EG) respectivement.

Les micrographies de la poudre P7-EG montrent taille allant de 1 à 2 μm . Cependant, l'échantillon préparé avec PVP de (8-EG) présente des particules nano-sphériques homogènes. En outre, on a noté la présence de certains nanofils formés par l'assemblage des cristaux de quelques nano-particules. La taille est environ de l'ordre de 50 à 80 nm.



a



b

Figure 3.25. Images MEB des poudres d'argent synthétisées en utilisant EG sans et avec PVP respectivement

Les microparticules de la poudre P9-_{DEG} (Figure 3.26-a) sont agglomérées dans une distribution étroite et d'une taille moyenne estimée entre 1 et 2 μm . La structure de P10-_{DEG} (Figure 3.26-b) est légèrement différente. Cette poudre ne présente pas une formation de nanofils.

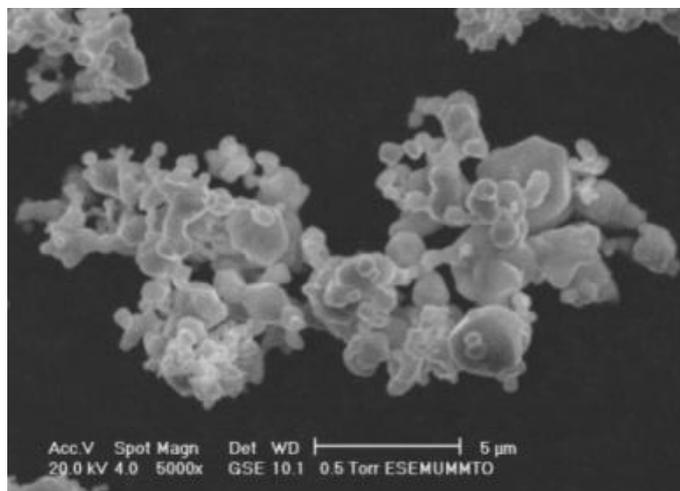
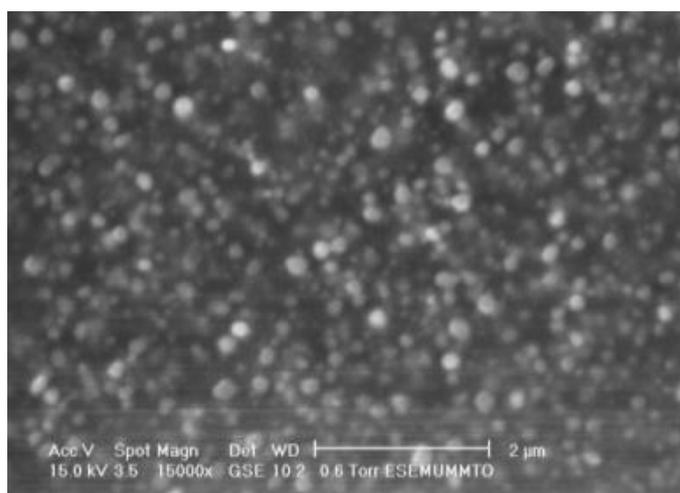
**a****b**

Figure 3.26. Images MEB des poudres d'argent synthétisées en utilisant DEG sans et avec PVP respectivement

L'image de P11-PG présentée dans la Figure 3.27-a illustre la même morphologie que P_{EG} et P_{DEG}. Pour P12-PG (Figure 3.27-b les nanoparticules d'argent observées sont sphériques. Ces résultats prouvent que la taille et la forme des particules dépendent de la présence de surfactant.

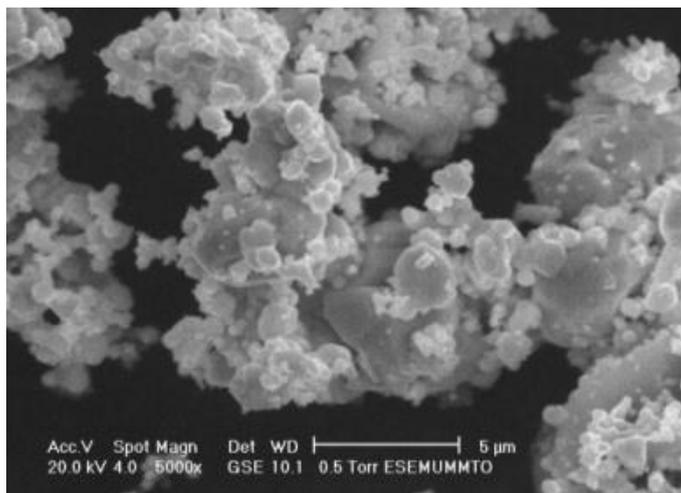
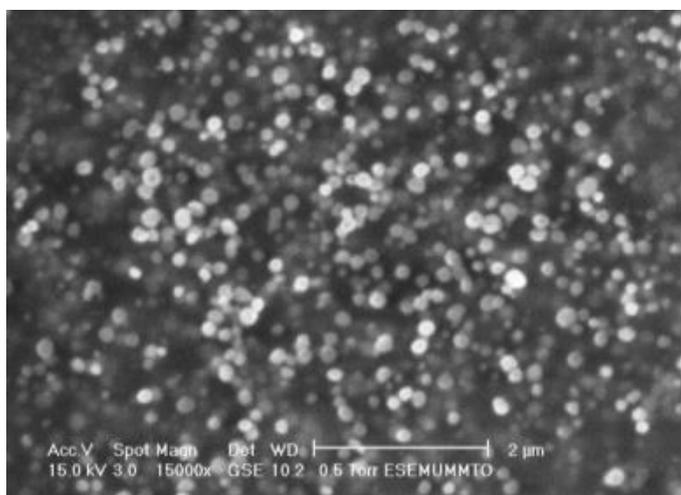
**a****b**

Figure 3.27. Images MEB des poudres d'argent synthétisées en utilisant PG sans et avec PVP respectivement

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Li et al. [189], Yu et al. [190] and Gasaymeh et al. [191]. Le PVP restreint la mobilité des ions d'argent durant la réduction chimique et prive l'agrégation parmi les particules et limite leur taille. Il est à noter qu'il n'y a aucune différence dans les propriétés morphologiques des produits synthétisés dans les mêmes conditions même avec l'utilisation de trois différents glycols.

3.3.1.4. Caractérisation par granulométrie Laser des poudres d'argent synthétisées

La granulométrie Laser donne uniquement la taille des poudres obtenues par les glycols sans l'utilisation du PVP, cette valeur doit être interprétée avec précaution du faite que les formes des grains sont différentes.

Les figures 3.28 à 3. 30 montrent les histogrammes des poudres P_{7-EG}, P_{9-DEG}, P_{11-PG} et le tableau 3.13 récapitule les valeurs de la tailles de ces poudres.

Tableau 3.13. Aanalyse Granulométrique des poudres synthétisées avec EG, DEG et PG

Poudres	Taille (µm)
P7-EG	3.216
P9- DEG	4.117
P11- PG	6.543

La comparaison entre la taille des poudres montre que l'absence du surfactant fait grossir les grains. Et comme on l'a indiqué auparavant la conductance électrique étant reliée à la porosité, il nous a semblé intéressant de voir dans quelle mesure il est possible d'obtenir des couches plus denses grâce à une granularité appropriée des poudres de départ.

Cependant, le fait que la taille augmente, systématiquement les joints des pores entre les grains augmentent, ce qui signifie que la densification des films d'Ag métallisés n'est pas suffisante. Mais pour cette série de poudres la taille moyenne est faible et l'augmentation dans la taille lors de passage d'une poudre à une autre n'est pas grande, elle est dans l'ordre de 1 à 3 µm. Ce qui veut dire que le facteur taille auras une grande influence sur la bonne densification des films à préparer avec ces poudres.

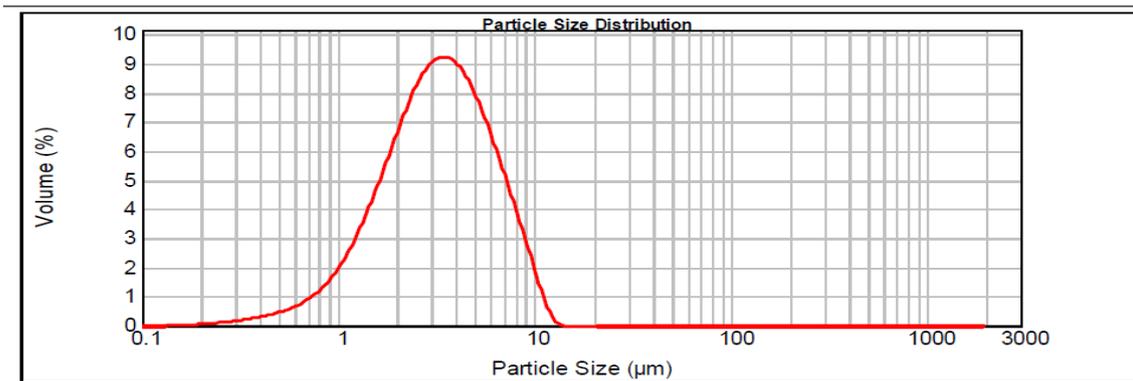


Figure 3.28. Spectre granulométrique de la poudre P7-EG

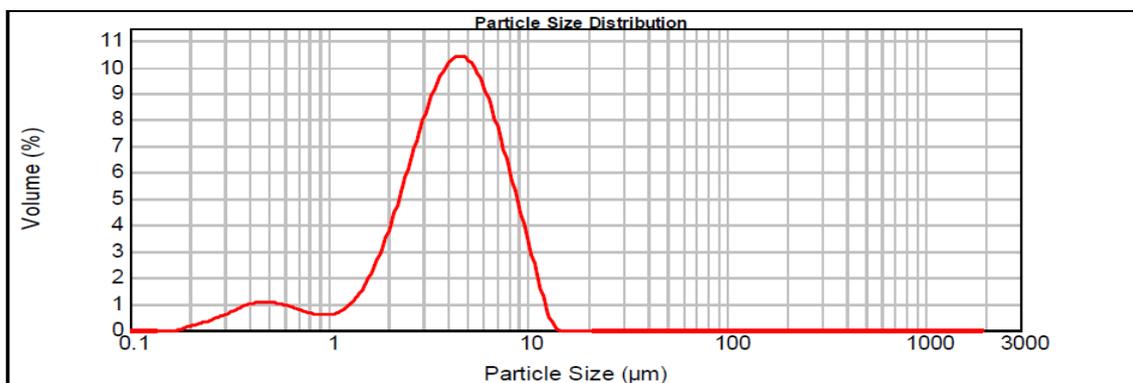


Figure 3.29. Spectre granulométrique de la poudre P9-DEG

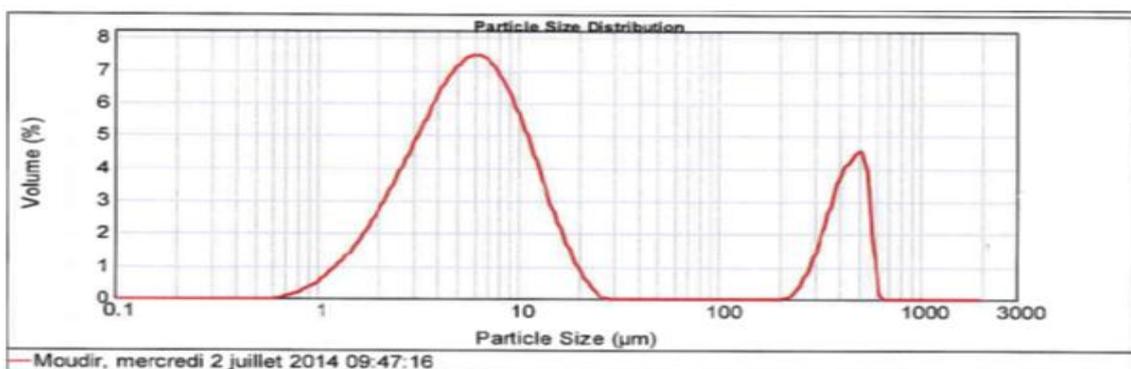


Figure 3.30. Spectre granulométrique de la poudre P11-PG

3.3.1.5. Mesure de la densité des poudres d'argent synthétisées

Comme on l'a indiqué auparavant, la conductance électrique étant liée à la porosité autrement dit à la densité, il nous a semblé intéressant de voir dans quelle mesure il est possible d'obtenir des couches plus denses grâce à une granularité appropriée des poudres de départ. Ce résultat est prouvé par plusieurs travaux de la littérature [166,167]. Le Tableau 3.14 présente les valeurs obtenues par cette technique.

Tableau 3.14. Résultats des mesures de la densité par pycnométrie des poudres

Taille	P7- EG	P8-DEG	P9-PG
d_p (g/cm ³)	3.170	3.392	3.251

Cependant, le fait que la taille des pores entre les grains augmente, signifie que la densification des films d'Ag métallisés n'est pas suffisante. Les photos au microscope à balayage obtenues à partir des poudres P7-EG, P9-DEG et P11-PG (Figures 3.25-a, 3l.26-a et 3.27-a), nous montrent que les poudres présentent une forte tendance à l'agglomération. En effet, à plus fort grossissement, on observe de très fines particules accolées et formant des agglomérats très denses. La résistance globale est constituée des résistances de flocons et des résistances de contacts entre les flocons. L'addition de nanoparticules est réalisée dans le but de former des ponts supplémentaires entre des flocons, cela augmente la densité du filet conducteur et diminuer la résistivité adhésif [168].

Dans ce cas, le fait que la taille augmente, systématiquement (les joints) des pores entre les grains augmente, signifie que la densification des films d'Ag métallisés n'est pas suffisante. Mais pour cette série de poudres la taille moyenne est faible et l'augmentation dans la taille lors de passage d'une poudre à une autre n'est pas grande, elle est dans l'ordre de 1 à 3 μm . Ce qui veut dire que le facteur taille auras une grande influence sur la bonne densification des films à préparer avec ces poudres.

3.3.1.6. Analyse thermique des poudres d'argent synthétisées

A partir des Figures 3.32-a, 3.33-a, 3.34-a, on peut noter une phase exothermique située autour de 280.2°C, 245.7°C, 264.1°C des poudres P7- EG, P9- DEG et P11-PG tandis que les diagrammes TGA de ces dernières- présentées par les mêmes figures- montrent une perte de poids d'environ 0.24%, 0.12%, 0.40% correspondantes respectivement à ces poudres métalliques sèches. Cette masse est réellement négligeable, elle est liée à la quantité de la partie organique sous formes de traces qui persiste du procès expérimental, d'autres sont amenés par l'oxydation de l'argent et / ou du processus de lavage. Comme l'argent ne se fond pas jusqu'à 961°C et il n'est pas reconnu par sa sublimation, il est à supposer que les observations faites au cours de TGA peuvent être crédités uniquement sur les

matériaux organiques. Toutes les nano-poudres dans les suspensions colloïdales (P8- EG, P10- DEG et P12-PG) ont presque le même comportement thermique, comme c'est montré dans les Figures 3.32-b, 3.33-b, et 3.34-b. Ce comportement thermique ressemble à celui du PVP qui est présenté dans la Figure 3.31.

L'analyse thermique TGA a montré que les suspensions de nanoparticules d'argent ont une température de dégradation proche de celle du PVP seul en marquant l'apparition de deux pics importants, le premier est à 98.3°C et le deuxième pic à 443°C) [49]. Aux températures importantes suivantes identifiées par TGA et DSC:

- Les pics exothermiques les plus importants dans les courbes DSC Figure 3.32-b, 3.33-b, 3.34-b, sont respectivement à 56.4°C, 81.3°C et 58.7°C correspondant au départ de solvant des suspensions colloïdales.

Ces pics coïncident avec ceux de perte de poids de 18.47% en matière dans la poudre obtenue avec l'Ethylène glycol, 24.39% et 48.01 respectivement dans les poudres obtenues avec le di éthylène glycol et le Propylène Glycol.

- Les pertes de poids globales à 73.06%, 65.26% et 71.72% correspondant d'une manière respective à P8- EG, P10- DEG et P12-PG établies à partir de 100 ° C à 400 ° C, ces pics peuvent être attribués à l'humidité adsorbée dans les matériaux inorganiques et à l'évaporation d'une partie du solvant.

- Le deuxième pic exothermique important sur les courbes DSC est à 446.5°C, 439.7 et 447.5°C correspondant à la perte de masse partielle de 28,23%, 21,98% et 16,15% des poudres P8- EG, P10- DEG et P12-PG dans les courbes TGA a suggéré que la partie organique: peut être PVP et d'autres produits organiques qui ont été entraîné par la réaction d'oxydation de l'agent réducteur. Cette phase organique est cependant éliminée complètement en chauffant les échantillons durant quelques minutes à une température relativement basse (400 ° C), comme indiqué par la courbe TGA en Figures 3.32-b, 3.33-b, 3.34-b et 3.31 qui présente la courbe DSC/TGA du PVP seul.

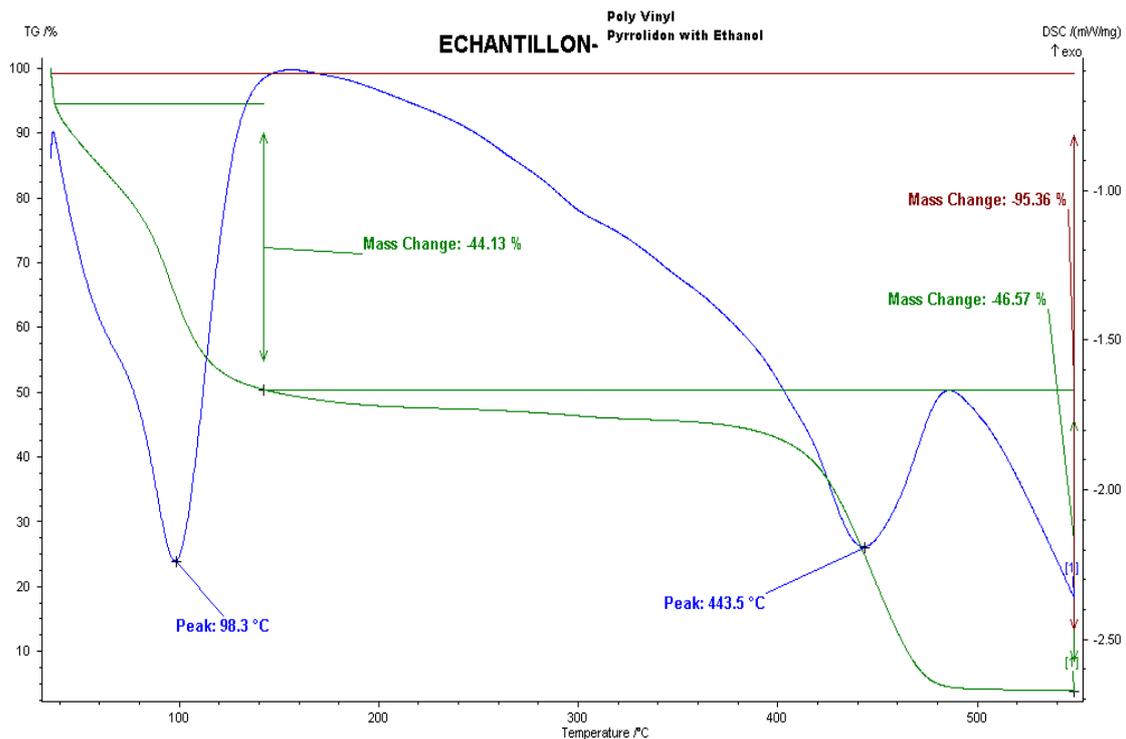
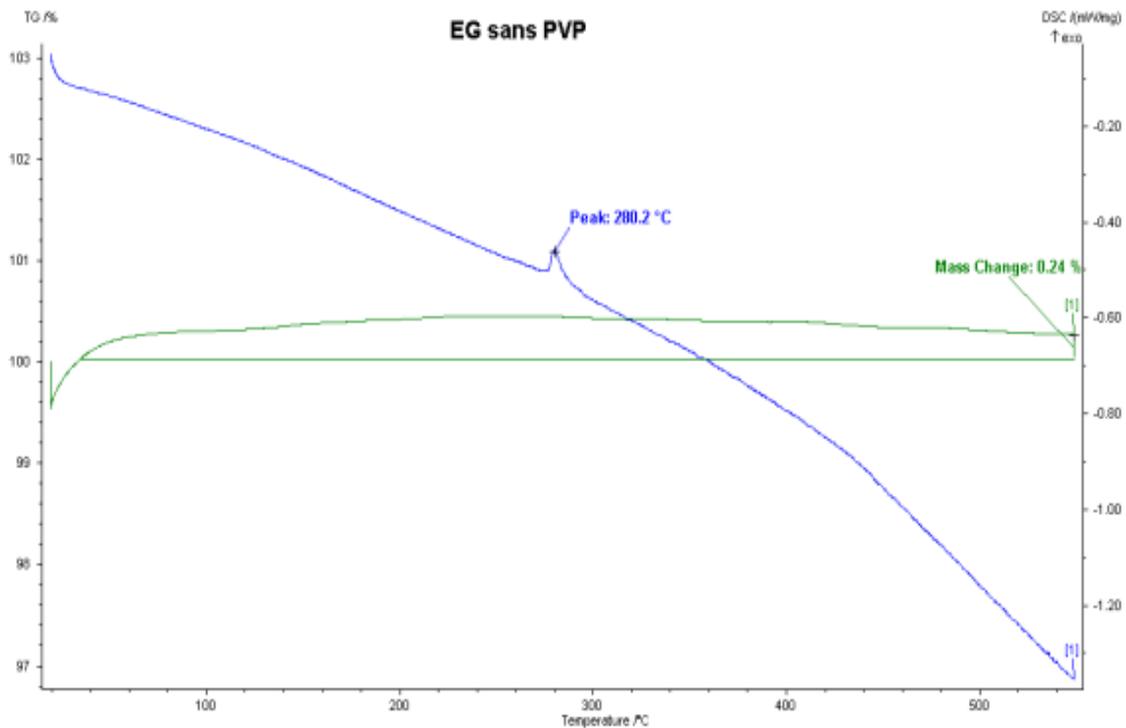
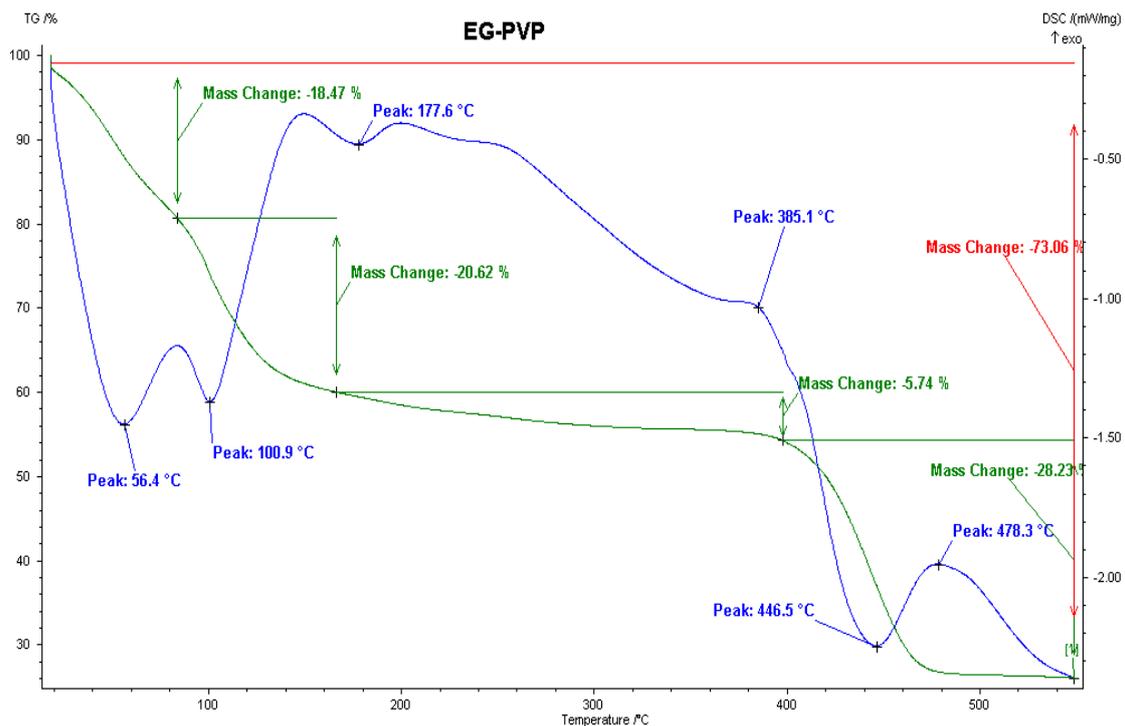


Figure 3.31. La courbe DSC / TGA du Poly-Vinyl Pyrrolidone

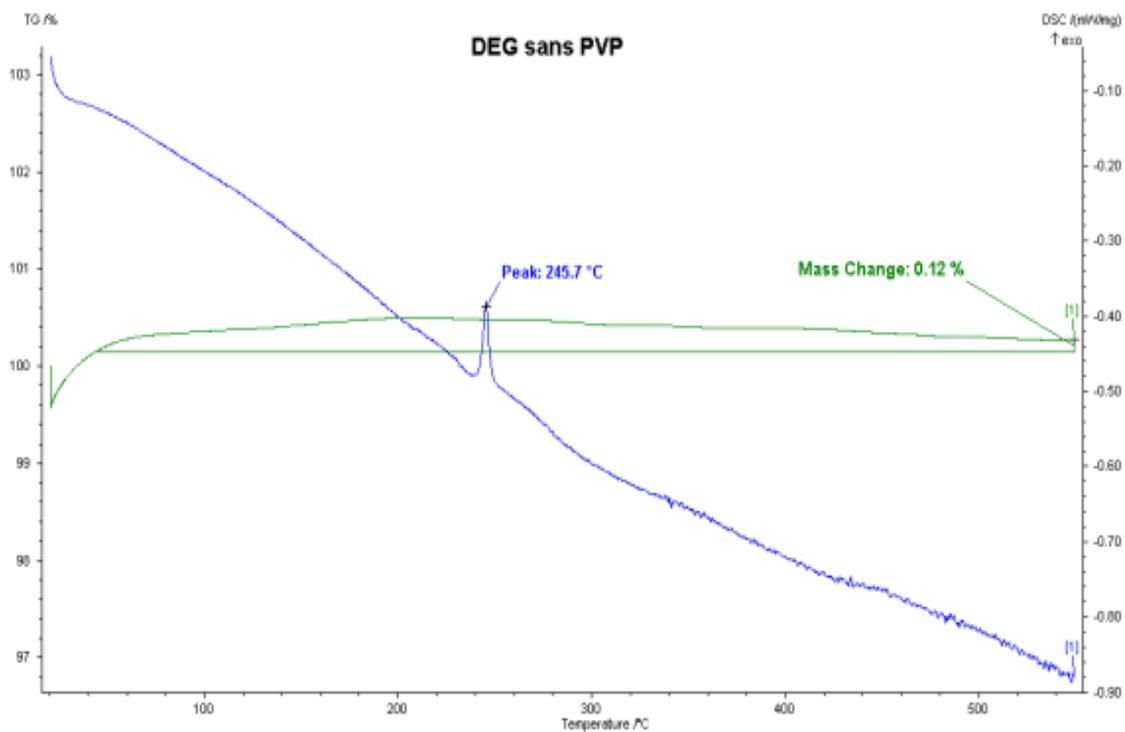


a

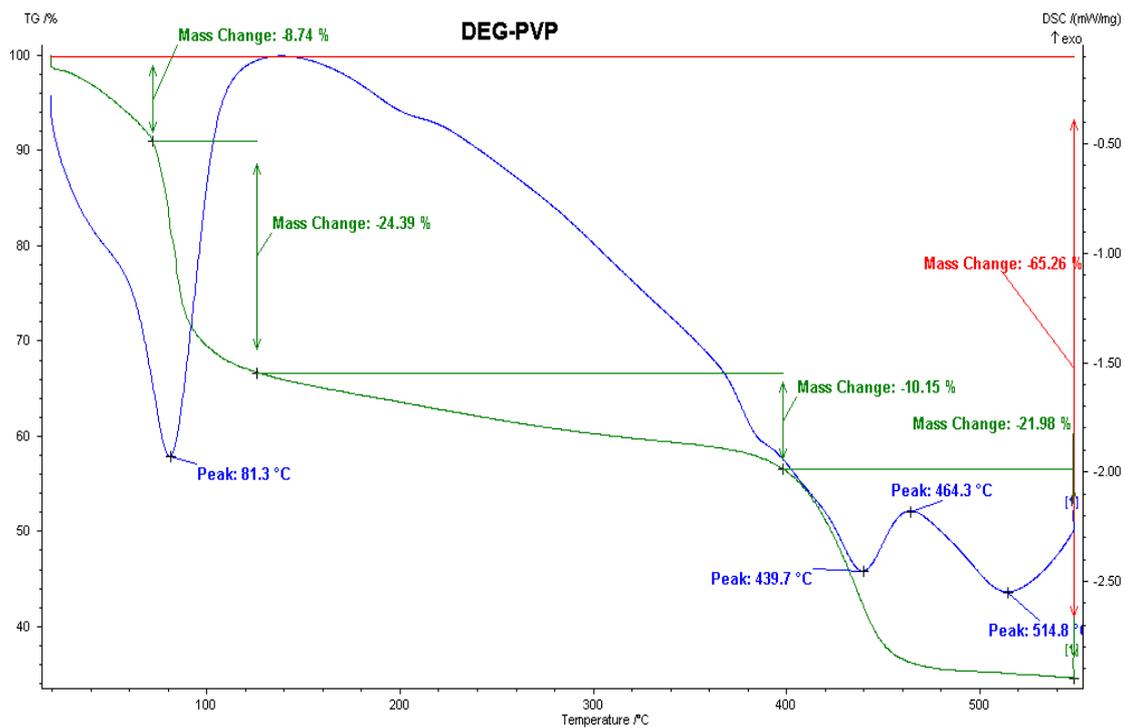


b

Figure 3.32. Les courbes DSC / TGA des poudres Ag synthétisée par l' 'éthylène Glycol

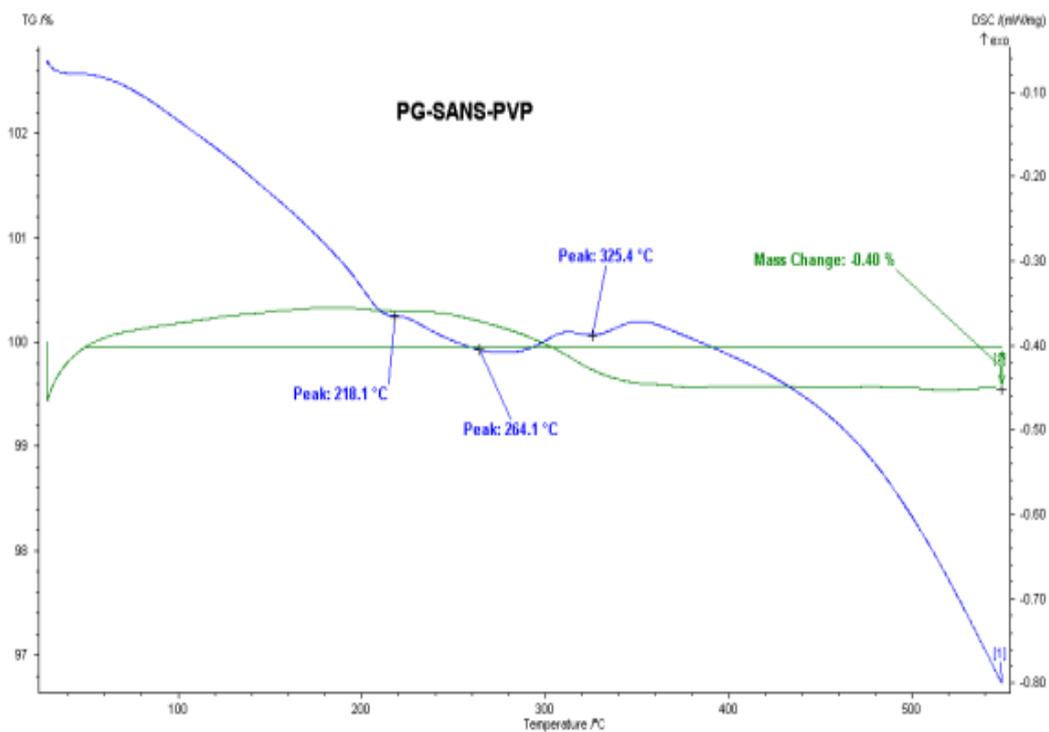


a

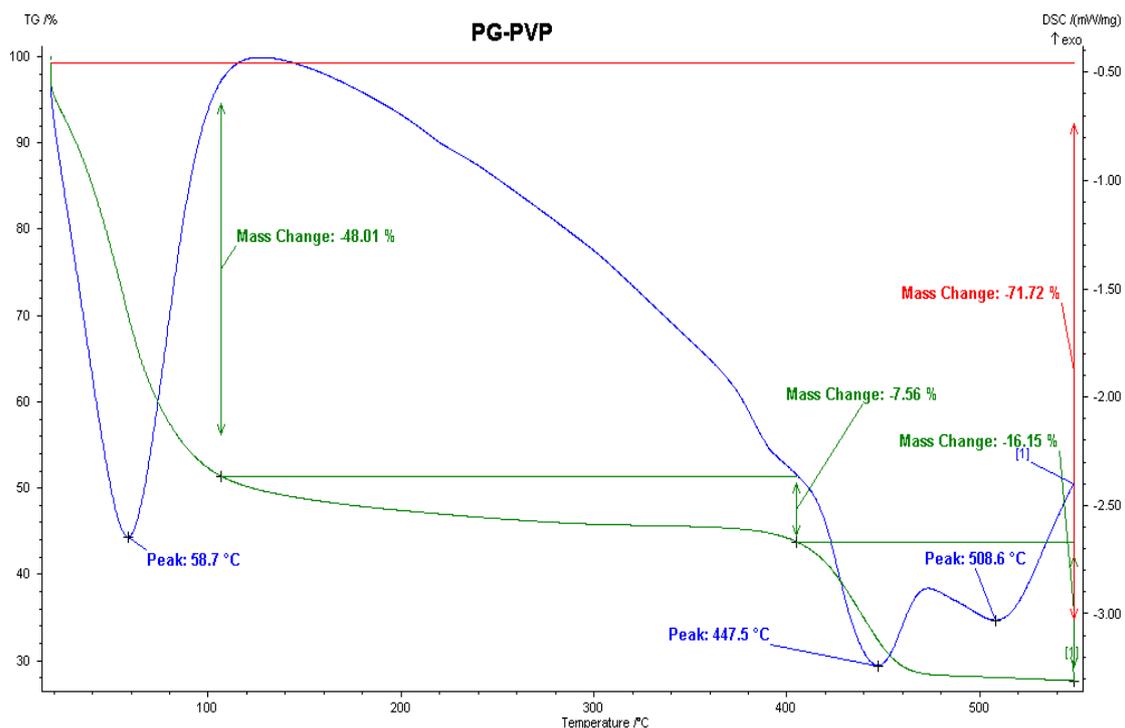


b

Figure 3.33. Les courbes DSC / TGA des poudres Ag synthétisée par le Di Ethylène Glycol



a



b

Figure 3.34. Courbes DSC / TGA des poudres Ag synthétisée par le Propylène Glycol

3.3.2. Procédé de synthèse en utilisant le glycérol

3.3.2.1. Description de la réaction

Dans cette partie de ce chapitre nous avons procédé à la synthèse par voie de réduction chimique du sel d'argent (AgNO_3). Dans ce cas le sel AgNO_3 est utilisé comme précurseur, le glycérol joue un double rôle : comme un solvant du précurseur et agent réducteur des ions Ag^+ . Ce mélange réactionnel a été chauffé à 10°C en deçà de la température d'ébullition du Glycérol. Le rapport molaire du précurseur de polyol a été fixé à 0.1. Cette réduction a été réalisée dans deux milieux distincts : i) sans surfactant (P13- Glycérol) et ii) avec surfactant en utilisant le PVP comme agent protecteur (P14- Glycérol).

Pour la préparation des poudres micrométriques sans PVP nommée P13- Glycérol, nous avons procédé comme suit : Le mélange du Glycérol avec AgNO_3 a subi une agitation continue et un chauffage jusqu'à 170°C , ce qui a permis d'observer un virement de couleur vers le gris indiquant l'apparition des particules

métalliques d'argent. Les deux préparations ont été maintenues sous agitation pendant une heure du temps pour assurer la réduction complète des ions Ag^+ .

Une fois la réaction de toute la solution de sel d'argent achevée (cad une précipitation complète de l'argent), le mélange a ensuite subi une centrifugation à 4100rd/min pour séparer le solide du liquide, suivi de plusieurs rinçages avec l'acétone et un séchage à 80°C. Pour la poudre P14- Glycérol, l'ajout du PVP s'est effectué en même temps que l' AgNO_3 et le Glycérol.

3.3.2.2. Caractérisation DRX des poudres synthétisées

La DRX a mis en évidence la structure cristalline des phases d'argent métallique. Le Tableau 3.15 montre les phases dont sont constitués nos échantillons de poudres P13-Glycérol, P14-Glycérol.

Tableau 3.15. Fiches JCPDS des poudres d'Ag à base de Glycérol sans et avec PVP

Poudre	Milieu	PVP	Phases	Structure	Phases JCPDS	Nom	Code référence
P13	Glycérol	sans	Ag	Cubique	Ag	Silver 3C	01-087-0717
P14		avec	Ag	Cubique	Ag	Silver 3C	00-087-0717

L'application de la formule de Scherrer à plusieurs raies de diffraction permet d'obtenir des informations sur la morphologie des particules [159]. Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux fiches JCPDS. Les différents paramètres des deux échantillons de poudres sont présentés dans le Tableau 3.16.

Tableau 3.16. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag à base de Glycérol sans et avec PVP

Poudres d'Ag	2θ (°)	h_{kl}	Intensité (u.a)	D (nm)	D_{moy} (nm)	ϵ (%)	ϵ_{moy} (%)	d_{hkl}	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	a_{moy} (Å°)
P13 (Glycérol) Sans PVP	38.0587	111	1098.33	82.4	68.4	0.160	0.138	2.36250	1.73205	4.0886
	44.2421	200	436.98	64.0		0.170		2.04559	2.00000	
	64.4014	220	261.75	68.0		0.113		1.44552	2.82842	
	77.3605	311	244.48	59.2		0.107		1.23253	3.31662	
P14 (Glycérol) Avec PVP	38.1614	111	2136.09	88.5	68.7	0.150	0.138	2.35638	1.73205	4.0835
	44.3460	200	755.51	60.8		0.178		2.04105	2.00000	
	64.4886	220	463.63	69.6		0.110		1.44378	2.82842	
	77.4509	311	391.82	56.0		0.113		1.23132	3.31662	

Les diffractogrammes des poudres P13- Glycérol et P14- Glycérol en 2D et 3D sont illustrés sur les Figures 3.35 et 3.36.

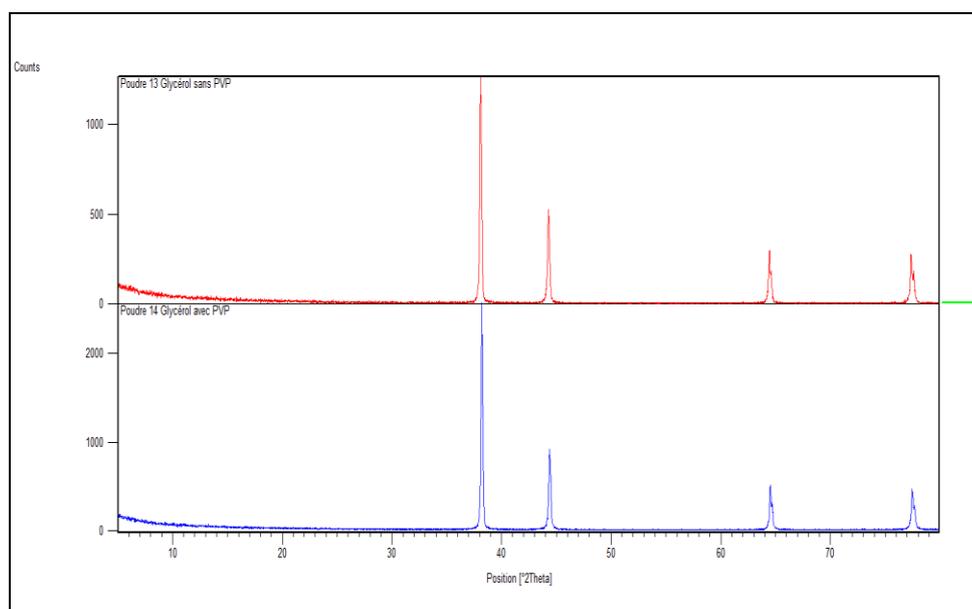


Figure 3.35. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres d'Ag à base de Glycérol sans et avec PVP. 2D

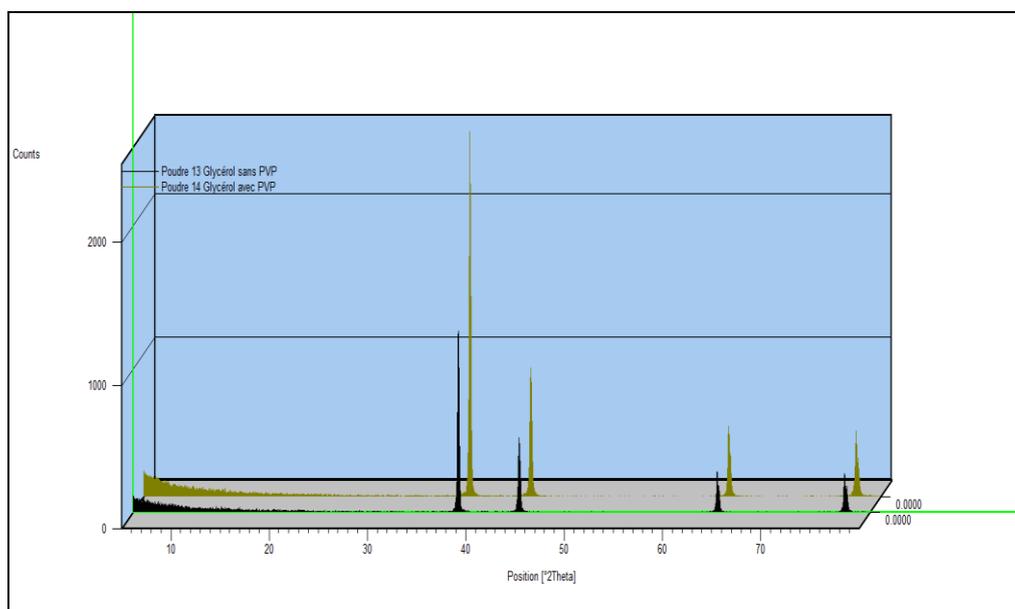


Figure 3.366. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres d'Ag à base de Glycérol sans et avec PVP. 3D

La DRX a mis en évidence une phase d'argent métallique bien cristallisée, de structures cubiques centrées (cfc). A partir des deux diagrammes et en appliquant la formule de Scherrer, on remarque une diminution des valeurs des largeurs à mi-

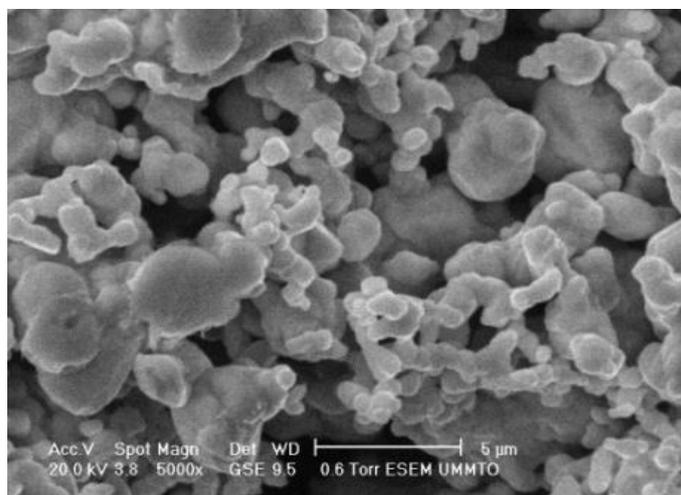
hauteur (FWMH) de la poudre synthétisée avec PVP (P14- Glycérol) par rapport à la poudre (P13- Glycérol) qui est une caractéristique des nanoparticules d'argent.

3.3.2.3. Caractérisation MEB des poudres obtenues avec le Glycérol

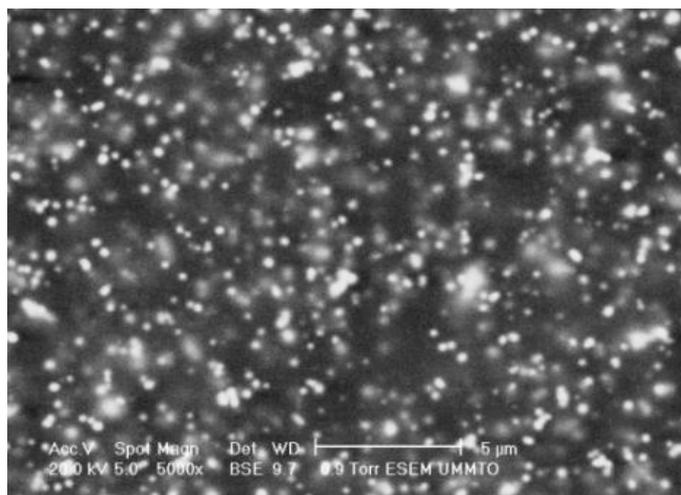
Les échantillons ont été caractérisés par MEB dans le but d'apprécier la morphologie et le taux d'agglomération des particules. Les images MEB sont présentées dans la Figure 3.37.

La micrographie de la poudre P13- Glycérol (Figure 3.37-a) montre une distribution homogène [35] avec une taille granulométrie moyenne égale à $1\mu\text{m}$, avec la présence d'agrégats de particules, ceci est dû probablement à la présence des traces de des produits organiques (traces de glycérol).

Alors que l'image MEB de la poudre P14- Glycérol (Figure 3.37-b) montre une taille nanométrique, ce qui constitue une diminution significative dans la taille des grains d'argent par rapport à la poudre P13- Glycérol [194]. Cela est dû à l'effet du PVP sur le contrôle de la taille des particules comme l'indique les équations 3.6 et 3.7.



a



b

Figure 3.37. Images MEB des poudres d'argent synthétisées en utilisant le glycérol sans et avec PVP respectivement

3.3.2.4. Caractérisation par Granulométrie Laser et calcul de la densité des poudres

La taille de la poudre micrométrique sèche P13-Glycérol est de $10.479 \mu\text{m}$ présenté par l'histogramme de la Figure 3.38 ; par contre la densité de cette dernière est de $2.901\text{g}/\text{cm}^3$, ce qui concorde avec les résultats antérieurs.

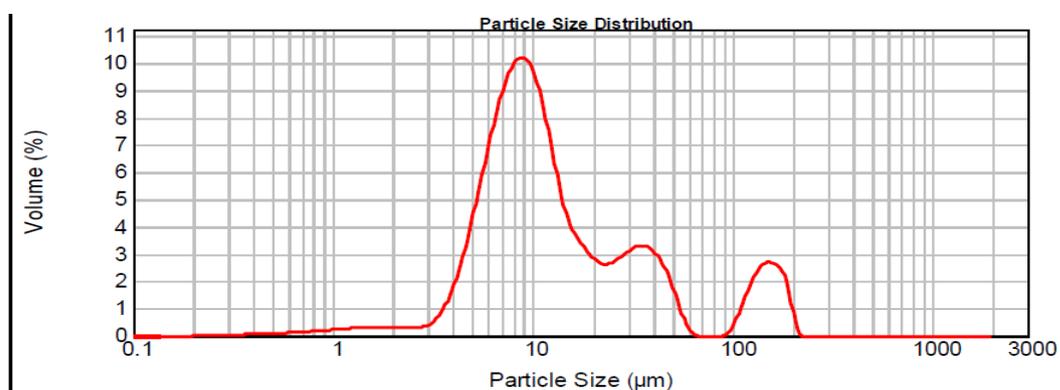


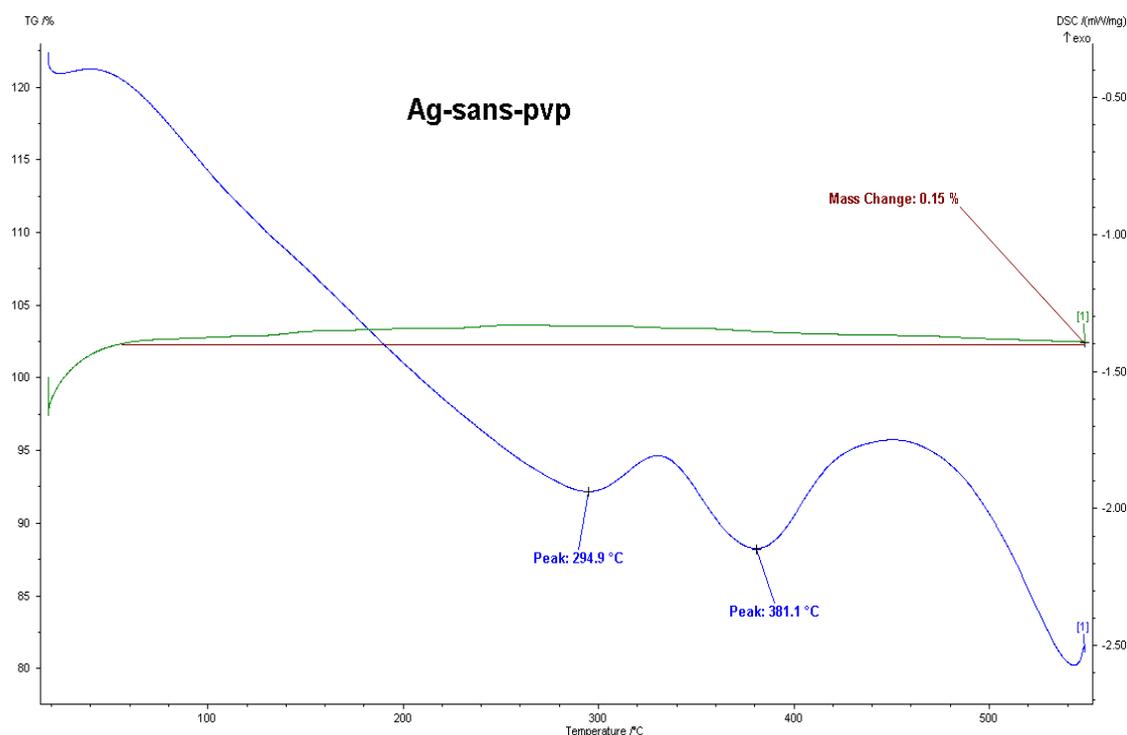
Figure 3.38. Spectre granulométrique de la poudre P13-Glycérol.

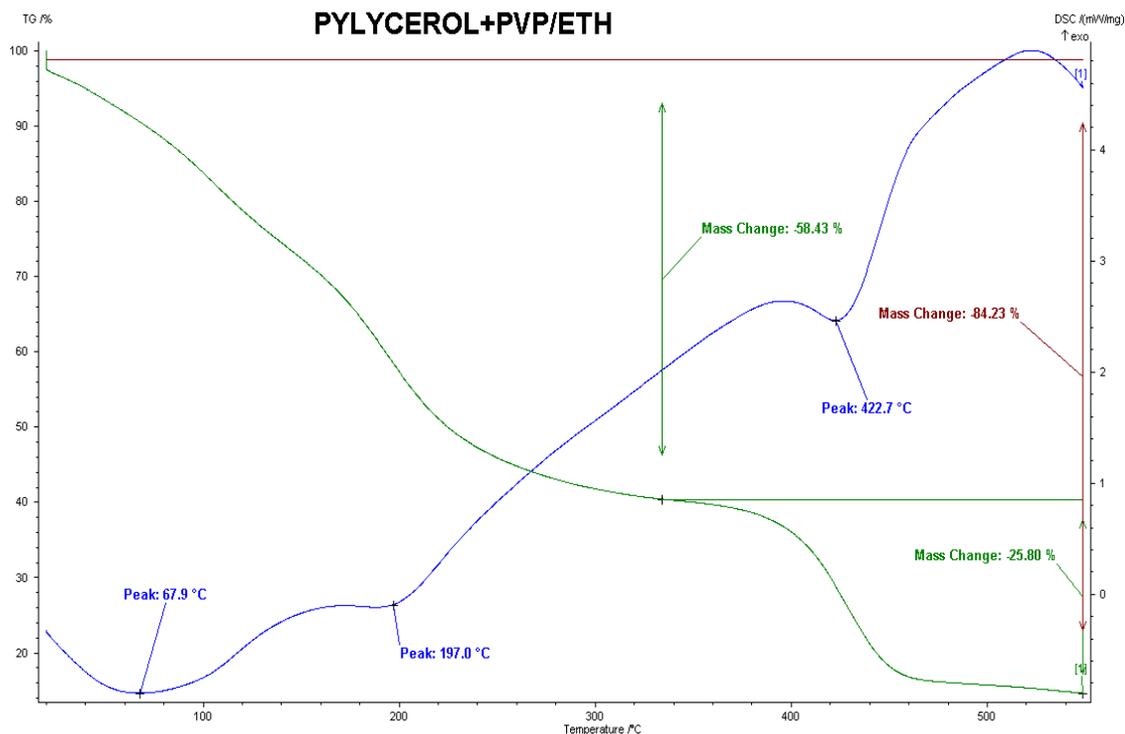
3.3.2.5. Caractérisation thermique des poudres synthétisées

Les mesures DSC/TGA ont été effectuées. La Figure 3.39 montre les résultats de P13-Glycérol et P14-Glycérol sur lesquels les températures de l'apparition et de décomposition finales ont été obtenues.

Comme montré par l'analyse DSC la figure 3.39-a, on peut noter un pic exothermique important situé autour de 381°C tandis que le diagramme de TGA montre une perte de poids d'environ 0,15%. Cette masse est réellement négligeable, elle est liée à la quantité de la partie organique sous formes de traces qui persiste du procès expérimental ; et comme l'argent ne se fond pas jusqu'à 961°C et il n'est pas reconnu par sa sublimation, il est à supposer que les observations faites au cours de TGA peuvent être crédités uniquement sur les matériaux organiques. L'analyse thermique TGA de la nano-poudre d'argent est montrée dans la figure 3.39-b.

Aux températures importantes identifiées par TGA et DSC, les pics exothermiques les plus importants dans la gamme de température allant jusqu'à 300°C sont respectivement à 67.9 ° C, 197°C qui correspondent à la perte de masse de 58.43% et le pic à 422.7°C correspondant à une perte de température de 25.80%. Ces pertes peuvent être attribuées à l'humidité adsorbée dans les matériaux inorganiques et évaporation du solvant de la suspension colloïdale en chauffant les échantillons à une température relativement basse (400°C).

**a**



b

Figure 3.39. Les courbes DSC/TGA des poudres Ag synthétisées par Glycérol

3.3.3. Procédé de synthèse en utilisant le Carbitol et le Carbitol Acétate

3.3.3.1. Description de la réaction

Dans cette étude, les poudres d'argent ont été synthétisées par le processus de réduction chimique à partir d'une solution composée du mélange des réactifs ou les nitrates d'argent ont été utilisés comme précurseur. Le Carbitol et le Carbitol Acétate comme des agents réducteurs utilisés séparément sous des conditions contrôlées. Tous les produits chimiques sont de grade analytique. Une quantité prédéterminée d' AgNO_3 a été mixée avec le Carbitol avec un rapport molaire de Carbitol par rapport au nitrate d'argent égal à 0.1. La solution est bien mélangé sous une agitation modérée maintenue au cours de toute la réaction et chauffée à une température proche de celle de l'ébullition du Carbitol jusqu'à l'apparition d'une couleur grisâtre impliquant l'apparition de la poudre P15- Carbitol.

La méthode de synthèse de la poudre P16-Carbitol Acétate est similaire à celle appliquée pour le Carbitol. Ici le Carbitol Acétate utilisé joue le rôle du solvant et de l'agent réducteur.

Une fois toutes les réactions ont eu lieu, les précipités formés ont été séparés des solutions par centrifugation à 4100rd/mn puis rincés avec de l'acétone et de l'eau désionisée. Les particules d'argent ont été séchées dans une étuve à 70°C pendant toute une nuit.

3.3.3.2. Caractérisation DRX des miro-poudres synthétisées

Les Figures 3.40 et 3.41 montrent les diffractogrammes des poudres et le Tableau 3.17 montre les phases cristallines des poudres P15- Carbitol et P16- Carbitol Acétate.

Tableau 3.17. Fiches JCPDS des poudres d'Ag à base de Carbitol et Carbitol acétate.

Poudre	Milieu	Phases	Structure	Phases JCPDS	Nom	Code référence
P15	Carbitol	Ag	Cubique	Ag	Silver 3C	01-087-0718
P16	Carbitol acétate	Ag	Cubique	Ag	Silver 3C	00-087-0718

Le tableau 3.18 montre les valeurs de la taille des grains, le taux des microcontraintes et les paramètres de maille des poudres P15 et P16 et les Figures 3.40 et Figures 3.41 illustrent les diffractogrammes en 2D et 3D de ces poudres obtenues sans et avec PVP dans du Carbitol et du Carbitol Acétate.

Tableau 3.18. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag à base de Carbitol et Carbitol acétate.

Poudres d'Ag	2θ (°)	h _{kl}	Intensité (u.a)	D (nm)	D _{moy} (nm)	ε (%)	ε _{moy} (%)	d _{hkl}	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	α _{moy} (Å°)
P15 (Carbitol)	38.2002	111	2610.12	86.7	74.2	0.152	0.128	2.35407	1.73205	4.0816
	44.3847	200	1053.63	73.3		0.151		2.03935	2.00000	
	64.5321	220	573.77	71.7		0.108		1.44291	2.82842	
	77.4843	311	556.03	64.9		0.099		1.23087	3.31662	
P16 (Carbitol acétate)	38.1989	111	2226.56	77.8	63.9	0.167	0.146	2.35415	1.73205	4.0816
	44.3822	200	818.01	59.2		0.182		2.03947	2.00000	
	64.5331	220	481.78	63.9		0.119		1.44289	2.82842	
	77.4826	311	438.52	54.8		0.115		1.23089	3.31662	

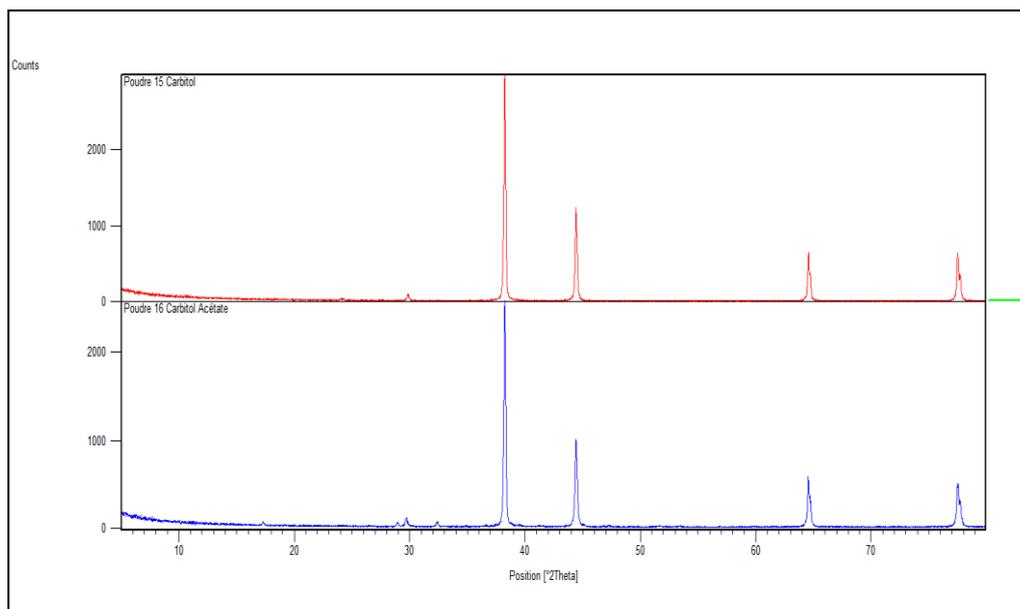


Figure 3.40. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres d'Ag à base de Carbitol et Carbitol acétate. 2D

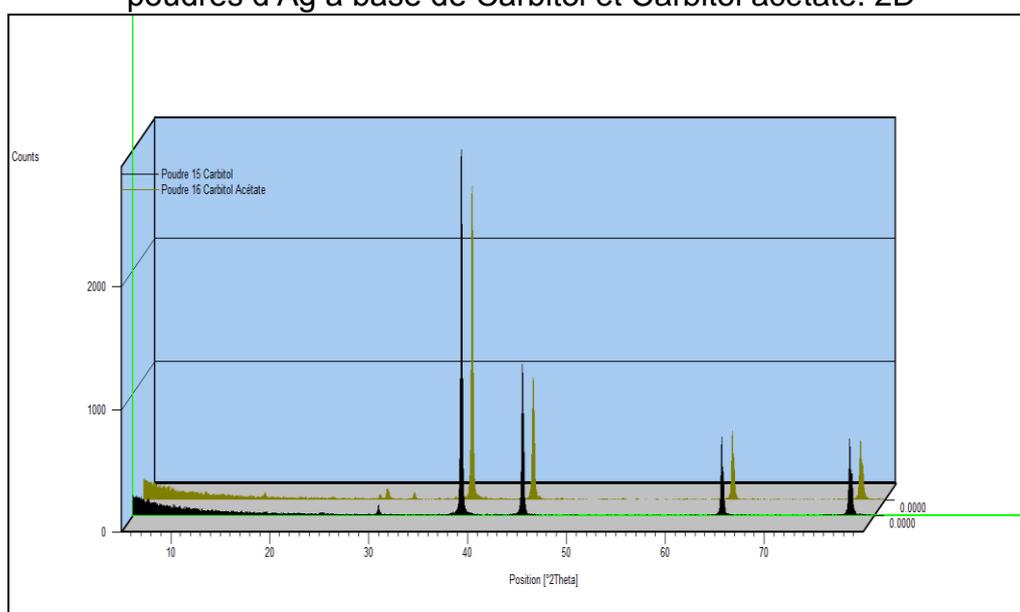


Figure 3.41. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres d'Ag à base de Carbitol et Carbitol acétate. 3D

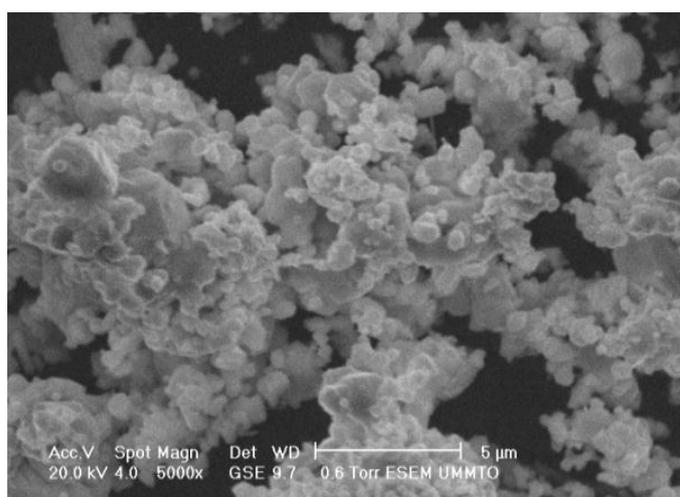
Les diffractogrammes des poudres P15- Carbitol et P16- Carbitol Acétate suggèrent la formation des monophases cristallines cubiques, ce résultat est en accord avec les data de la fiche JCPDS numéro **01-087-0718** et **00-087-0718**

Quand le solvant réducteur Carbitol est remplacé par le Carbitol Acétate, il n'ya pas un changement significatif dans la nature cristalline des poudres comme montré par les diagrammes DRX de la figure mais la taille des cristallites varie de 63.9 à 74.2 nm.

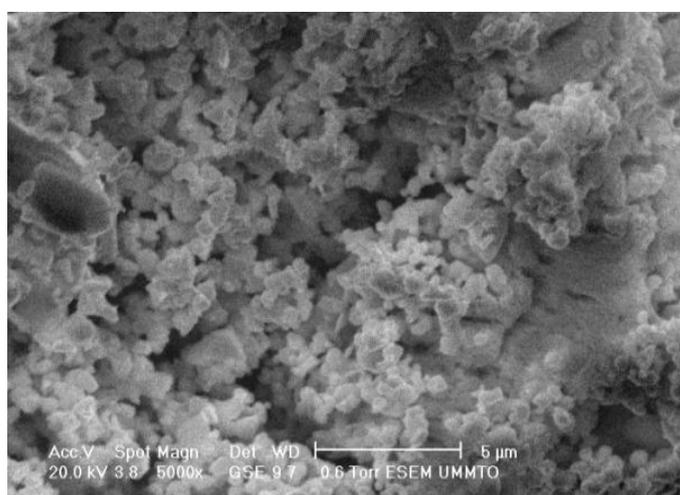
3.3.3.3. Caractérisation MEB des miro-poudres synthétisées

La microscopie électronique à balayage a montré que la poudre P15- Carbitol (Figure présente des particules sphériques avec peu d'agglomérats. La figure 3.42 montre la morphologie de la poudre P16- Carbitol Acétate, la poudre d'argent a une forme sphéroïdale et contient peu d'agglomérat par rapport à P15.

A partir de la micrographie MEB, la taille moyenne des grains d'argent de P15- Carbitol et P16- Carbitol Acétate est comprise entre 0.5 et 3 μm ce qui n'est pas en conformité avec les valeurs obtenues par l'analyse de Granulométrie Laser.



a



b

Figure 3.42. Images MEB des micro-poudres d'argent synthétisées en utilisant le carbitol et le carbitol acétate respectivement

3.3.3.4. Caractérisation par Granulométrie Laser et calcul de la densité des poudres

Les tailles des poudres micrométriques sèches P15- Carbitol et P16- Carbitol acétate sont $9.738 \mu\text{m}$ et $10.797 \mu\text{m}$ respectivement présentés par les histogrammes des figures 3.43 et 3.44 ; par contre la densité de ces dernières sont de 3.2011 g/cm^3 et 2.674 g/cm^3 , ce qui concorde avec les résultats antérieurs.

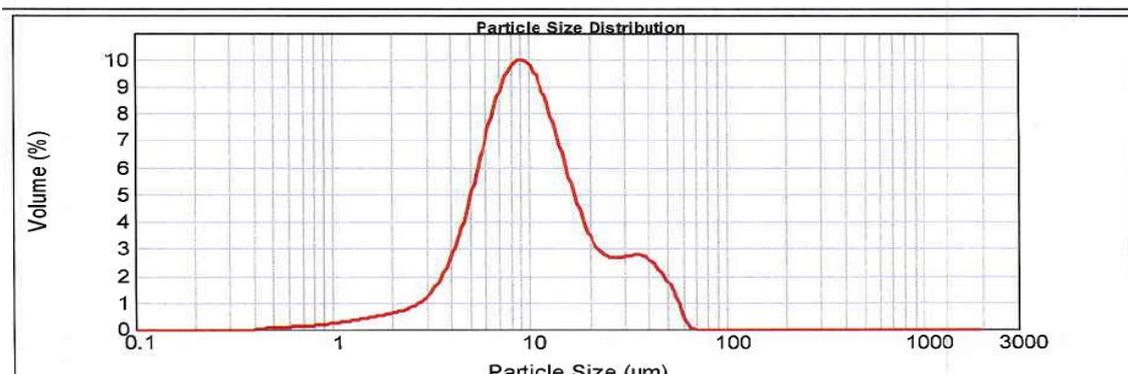


Figure 3.43. Spectre granulométrique de la poudre P15-Carbitol

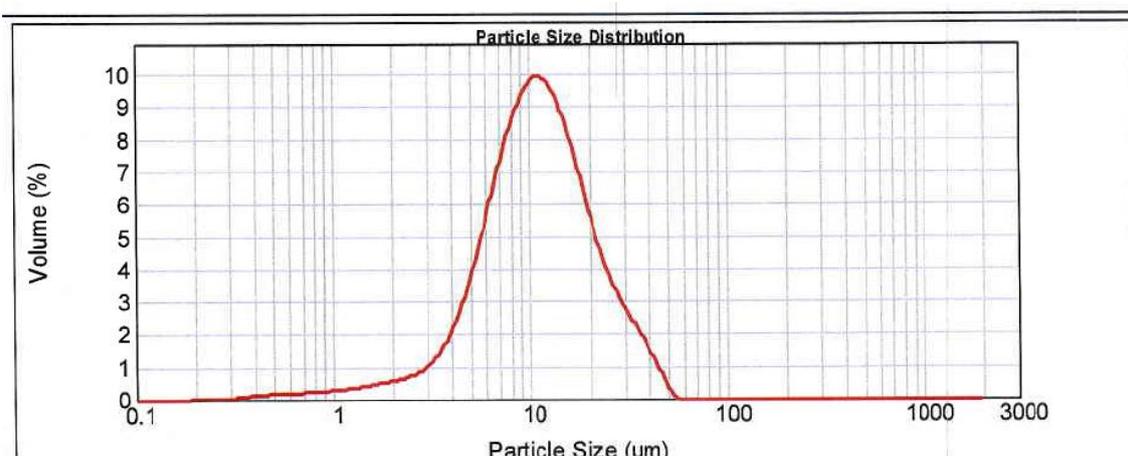


Figure 3.44. Spectre granulométrique de la poudre P16-Carbitol acétate

3.4. Comparaison avec une poudre commerciale

L'analyse des diffractogrammes a montré que les poudres synthétisées sont de nature cristalline et comparable à la poudre commerciale. Cependant, nous avons constaté que l'intensité des pics de diffraction des poudres CRTSE est beaucoup plus importante que celle de la poudre commerciale (figure 3.45), ce qui reflète que le nombre de cristallites (cristaux) est plus élevé pour les poudres synthétisées. Ceci

s'explique par le fait que la poudre commerciale présente des zones amorphes (revêtement organique). La technique donne les éléments chimiques présents sur les premières couches atomiques, comme par exemple le carbone et l'oxygène. Plus intéressant encore, elle nous informe sur les liaisons chimiques existantes entre ces éléments.

Ce revêtement organique peut être le plastifiant qui joue un rôle très important lors de la préparation de la pâte. C'est lui qui permet de maintenir les différents constituants de la pâte en suspension homogène. Mais pour les Figures 3.46, 3.47 et 3.48 correspondantes respectivement aux photos MEB, spectre de granulométrie Laser et au spectre DSC/TGA de la poudre commerciale, elles présentent des caractéristiques très proches de celles de nos poudres synthétisées.

Pour confirmer ces résultats, nous avons préparé des pâtes avec des poudres synthétisées – que nous avons sélectionnées - et une pâte avec une poudre commerciale revêtue. Nous avons remarqué que la décantation n'avait lieu qu'avec les préparations dont les poudres n'ont pas soutenues par un plastifiant.

Le Tableau 3.19 montre la phase dont est constitué notre échantillon et le Tableau 3.20 montre les valeurs de la taille des grains, du taux de micro-contraintes et du paramètre de maille de la poudre commerciale :

Tableau 3.19. Fiches JCPDS des poudres d'Ag commerciale (poudre de référence)

Poudre	Phase s	Structure	Phases JCPDS	Nom	Code référence
P17	Ag	Cubique	Ag	Silver 3C	01-087-0718

Tableau 3.20. Valeurs de la taille des grains, du taux de microcontraintes et du paramètre de maille des poudres d'Ag commerciale (poudre de référence)

Poudres d'Ag	2 θ (°)	hkl	Intensité (u.a)	D (nm)	D _{moy} (nm)	ϵ (%)	ϵ_{moy} (%)	d _{hkl}	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	a_{moy} (Å°)
P17	38.1744	111	847.82	49.4	37.7	0.246	0.234	2.35561	1.73205	4.0832
	44.3568	200	277.61	33.0		0.306		2.04057	2.00000	
	64.5043	220	174.90	37.0		0.193		1.44346	2.82842	
	77.4516	311	167.01	31.2		0.192		1.23131	3.31662	

La figure 3.45 illustre le diffractogramme de cette poudre.

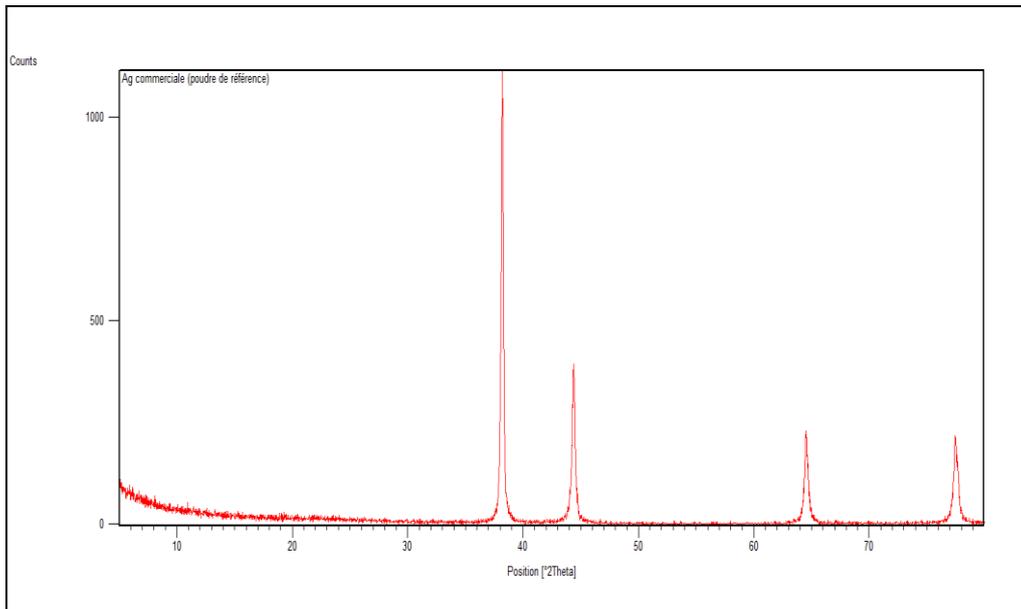


Figure 3.45. Ajustement, à l'aide du logiciel HighScore, des Diffractogrammes des poudres nanostructurées d'Ag commerciale (poudre de référence)

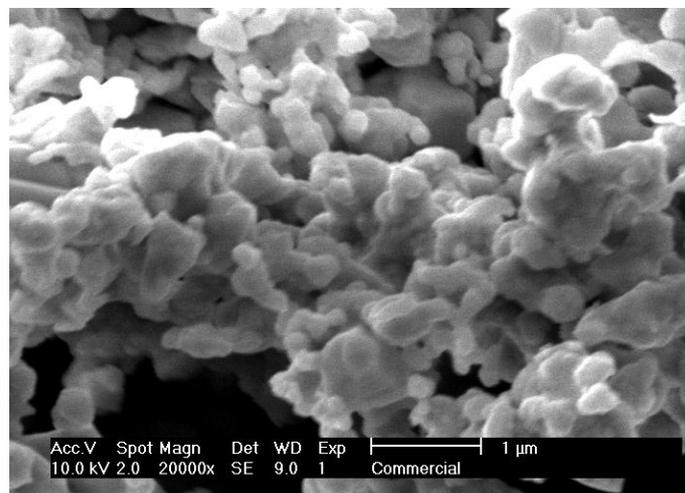


Figure 3.46. Image MEB de la poudre commerciale

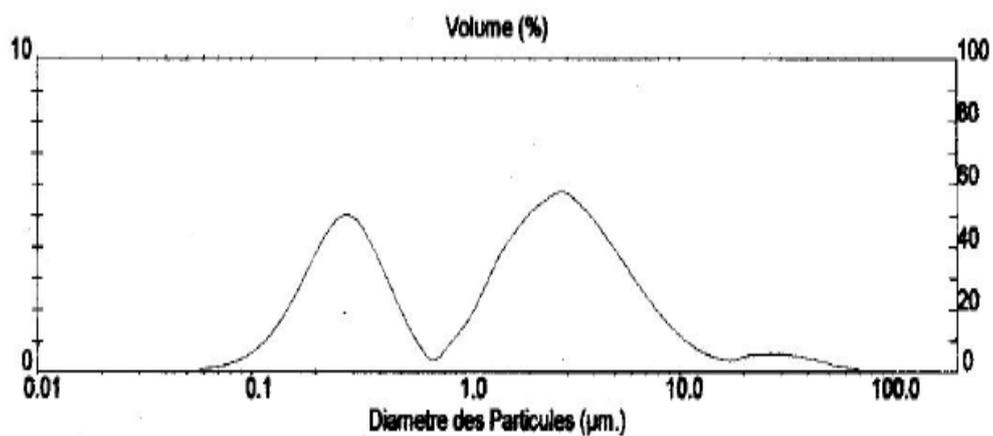


Figure 3.47. Spectre granulométrique de la poudre commerciale

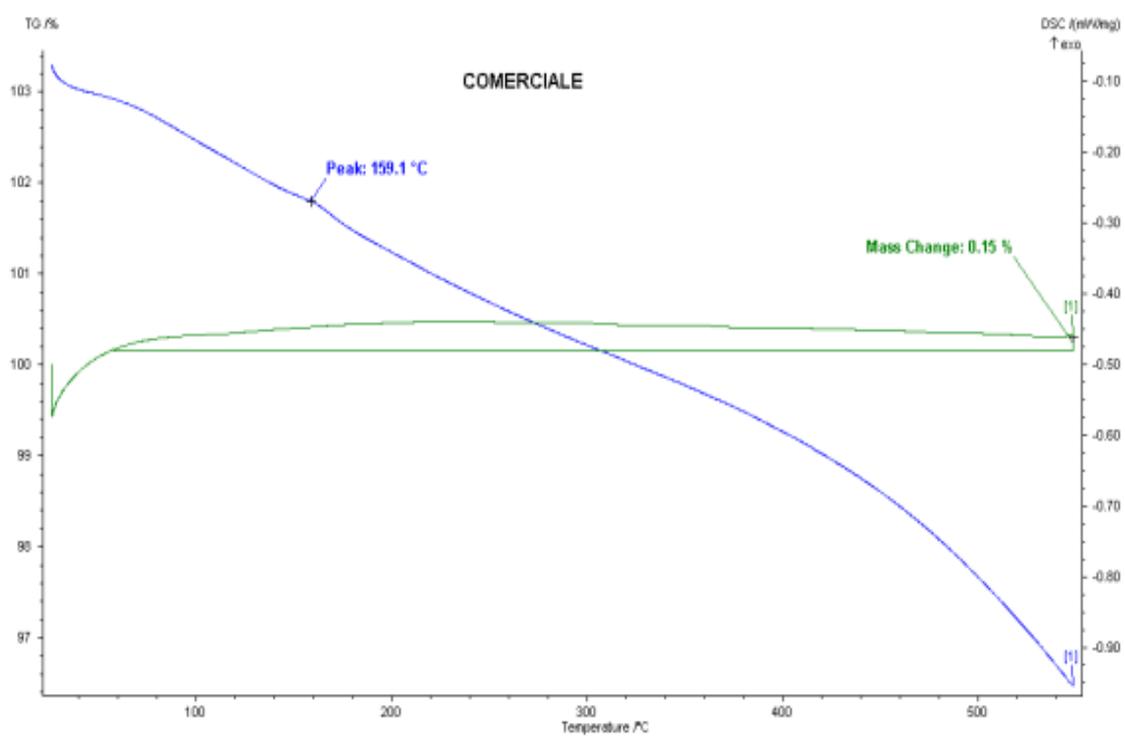


Figure 3.488. Courbes DSC/TGA de la poudre commerciale

3.5. Conclusion

L'utilisation de la base NaOH permet la production des poudres d'Ag avec une taille inférieure et une morphologie bien sphérique, par rapport à celles obtenues avec la base NH₄OH. La taille des particules dépend de la nature de la base utilisé et aussi du rapport (AgNO₃/base). Le rapport élevé donne une taille des grains plus grande. L'imagerie MEB montre que la morphologie des poudres d'Ag synthétisées avec NaOH sont plus homogènes que celles obtenues avec NH₄OH.

Les résultats expérimentaux des poudres préparées montrent que le rapport (AgNO₃/base) joue un rôle signifiant sur le contrôle de la taille et la forme des particules. On peut conclure que NaOH emmène à de meilleurs résultats par rapport à NH₄OH. Cette base est plus appropriée pour la synthèse chimique des poudres d'argent destinées pour la préparation des pates conductrices.

Cependant les particules de micro et nano-argent synthétisées dans les mêmes conditions utilisant l'Ethylène, le Di Ethylène et le Propylène Glycol ont été obtenues dans un temps similaire indiquant qu'EG, DEG et PG ont un pouvoir de réduction identique.

D'autre part, les poudres fines d'argent ayant une forme sphérique et taille uniforme de l'ordre nanométrique avec une distribution de taille étroite sont obtenues en parallèle nos résultats montrent que les glycols en présence du PVP conduit à une réduction de AgNO₃ en suspension stables de nanoparticules d'argent avec la formation de petites particules ayant une meilleure distribution.

Dans les milieux glycérol, deux expériences ont été réalisées en absence et présence du PVP à différentes températures correspondant aux points d'ébullition de polyol. La conversion du sel d'argent en particules d'argent a été effectuée à un rendement de 44%. Les résultats obtenus montrent que ce polyol contrôle la taille des particules; comme confirmé par la poudre fine obtenue avec une pureté élevée, une bonne cristallinité, une taille uniforme et une morphologie sphérique des poudres par l'addition du PVP. Dans tout le processus polyol appliqué, le PVP permet une réduction de la taille des particules de l'ordre micrométrique vers l'ordre nanométrique.

CHAPITRE 4

FRITTE DE VERRE ET VEHICULE ORGANIQUE

4.1. Introduction

L'amélioration de rendement de conversion photoélectrique des cellules solaires en silicium cristallin ont beaucoup attiré l'attention des chercheurs [195-198]. Cependant, il est nécessaire de réduire le coût de fabrication autant qu'une source d'énergie renouvelable prometteuse. Le procédé le plus effectif de réduire le coût consiste à augmenter l'efficacité de la conversion photoélectrique des cellules solaires.

L'optimisation de la métallisation de contact face avant des cellules solaires en silicium cristallin est un sujet de recherche frais en raison de son potentiel d'améliorer la performance globale de l'énergie solaire de silicium cellules. Actuellement, les films épais conducteurs d'argent sont largement appliqués dans la métallisation de contact des cellules solaires.

Les grilles collectrices en argent sont généralement imprimées sur des plaquettes de silicium. En sérigraphie, l'adhérence des films d'argent est habituellement réalisée par l'addition d'une fritte de verre appropriée selon le type de substrat. , Comme c'est indiqué auparavant, il existe trois principaux constituants dans la pâte conductrice utilisé dans la réalisation de contact face avant de la cellule solaire: des particules d'argent, une fritte de verre et un véhicule organique [199-201].

La fritte de verre joue le rôle le plus important dans le processus de la métallisation mais il ne représente que 2 à 5% en poids de la pâte d'argent comme un pourcentage idéal. En tant que liant inorganique, la fritte de verre détermine la force d'adhérence de contact sur le substrat. De plus, il permet à recristallisation de l'argent sur l'émetteur à travers le processus recuit [202-203]. Cependant, la fritte de verre peut éventuellement affecter les propriétés électriques du composant actif. La faible conductivité du verre peut affecter la conductivité du matériau actif « conducteur ». Le problème qui réside dans l'emploi de la fritte de verre aux matériaux conducteurs, est lié à la faible conductivité électrique du verre [204].

Par conséquent, une fritte de verre avec une composition chimique spécifique, et des propriétés thermique et mécaniques adéquates est nécessaire dans la pâte

d'argent destinée pour une excellente métallisation de contact face avant afin d'aboutir à une cellule solaire à haute performances. Typiquement, la fritte de verre à base de plomb est généralement souhaitée pour ce type d'application [205-207]. Il est rapporté que la fritte de verre à base de Bismuth Bi a été préparée par pyrolyse, les cellules solaires au silicium fabriquées avec cette fritte présentent une résistance améliorée et une bonne adhérence de contact [208].

Et comme la taille des poudres de la fritte de verre ont un effet sur la performance de la cellule solaire comme l'a indiqué Jeon et al. [209], alors, la préparation avec ce procédé est limitée car la plupart des frites abouties sont habituellement de taille micromètre. Ils ont étudié aussi l'influence de la taille de la fritte de verre sur la formation de contact avant et sur la performance électrique des cellules solaires. Par conséquent, il est nécessaire de préparer la fritte de verre avec une taille moyenne petite afin d'aboutir à des performances élevées de contact.

Le but de notre travail est de trouver un moyen efficace pour optimiser la taille des frites de verre des cellules solaires en silicium cristallin. Nous avons élaboré (03) frites de verre destinées à être utilisées dans la préparation des pâtes conductrices utilisées en sérigraphie. Ces frites de verre sont synthétisées sous différentes conditions thermiques et mécaniques. Préparées et conditionnées sous forme de poudre. Les frites de verre subiront par la suite une série de caractérisations physico-chimique et thermique. Ces frites de verre concentrées en oxyde de plomb (env. 70%), doivent être manipulées avec beaucoup de précaution afin d'éviter tout risque d'empoisonnement [201].

Les propriétés suivantes des frites de verre peuvent être considérées comme importantes et ceci en fonction de la stœchiométrie du mélange, du procédé de fabrication et de l'application envisagée. On peut citer, la viscosité, la densité, la stabilité chimique et, le coefficient d'expansion thermique. En plus de ces propriétés, on peut citer aussi la température de transformation (T_g), de déformation (T_d), le point de ramollissement de Littleton (T_L), la température de traitement et la conductivité thermique.

4.2. Préparation et caractérisation de la fritte de verre

4.2.1. Elaboration de la fritte de verre

Trois frites de verre de matrice lourde (à base de plomb), de différents teneurs d'oxydes métalliques $75\%PbO-20\%B_2O_3-3.5\%SiO_2-1.5\%Al_2O_3$ sont préparées à

partir des composés purs. Chaque produit bien broyé est séché à l'étuve toute une nuit. Sur la base de la composition chimique, et dans des proportions appropriées, on réalise trois séries de 20 grammes chacune. Le mélange doit être très bien homogénéisé

La fusion est réalisée dans un creuset en platine placé dans un four électrique à une température de 1000°C pendant 30 minutes. Avant d'entamer la fusion, on place le creuset contenant le mélange homogénéisé dans le four, puis on fait monter la température lentement afin d'éviter une vitrification rapide de la matière dans la partie supérieure du creuset. Car ce dernier phénomène risque de piéger les gaz de décomposition à l'intérieur du flux et empêche leur évacuation, ce qui risque de provoquer des débordements de la matière (phénomène de fermentation). Il est donc conseillé aussi de ne pas couvrir le creuset.

On maintient le four à la température de 1000°C pendant 30 minutes. Pendant l'étape de fusion, on réalise des phases d'homogénéisation de la matière en solution par des mouvements de basculement et de rotation du creuset. Avec précaution, on verse rapidement le contenu du creuset dans un bain d'eau distillée à température ambiante, on filtre et on récupère le produit. Par ce premier processus de fusion, on obtient la première fritte de verre et qu'on dénomme (FV1), (FV2) et (FV3). Ces frites subiront un broyage, un séchage et un tamisage. Le broyage est réalisé pendant 02 heures, sous milieu fortement humidifié en utilisant un broyeur à boulets (Retsch S1000).

Après l'étape de broyage, les frites de verre sont récupérées, séchées à l'étuve et tamisées. L'ouverture du tamis est de 325 mesh (même toile que celle utilisée pour la métallisation). Les trois frites de verre sont stockées dans des flacons et destinées à des analyses chimiques, minéralogiques et à des déterminations des propriétés physiques et thermiques.

4.2.2. Caractérisation des frites de verre

Pour la caractérisation des frites de verre, on s'est intéressé essentiellement à la détermination des propriétés physiques et thermiques, comme la distribution granulométrique, la densité et le coefficient d'expansion thermique.

La taille granulométrique des particules des poudres peut varier suivant la finalité des produits. Une poudre est caractérisée par l'étendue de la distribution en taille des particules et par un diamètre médian noté d50, une taille pour laquelle 50% de la

population de particules a une taille inférieure à d50. De même on définit aussi un d90 et un d10. La détermination granulométrique des trois frites de verre est réalisée sur un équipement de type Mastersizer micro version 2.15.

Le Tableau 4.1 montre les résultats de la distribution granulométrique des 03 frites de verre (FV1, FV2 et FV3), il illustre les trois diamètres médians.

Tableau 4.1. Diamètres médians

FRITTE	D10 (µM)	D50 (µM)	D90 (µM)
FV1	6.09	12.48	25.06
FV2	5.15	12.31	27.30
FV3	5.52	10.92	20.69

Dans la pâte d'argent, les frites de verre jouent un rôle important de coller l'argent sur le silicium pour la formation d'un contact ohmique par gravure de la couche anti-reflet et pour assurer un contact mécanique stable. Bien que le contenu des frites de verre dans les pâtes est seulement 2 à 5 % en poids, qui est une quantité très faible devant le pourcentage de la poudre d'argent dans la pâte, c'est pour cela qu'il est exigé de réduire au maximum la taille des particules de la frite de verre pour assurer sa bonne distribution dans ce mélange ; pour que l'adhésion sera homogène sur tous les point du film conducteur. Dans notre expérience préliminaire, nous avons trouvé que les défauts de décollement du film conducteur causés par insuffisante d'adhérence produite entre la ligne conductrice et le substrat due à un écart important entre la taille de la poudre métallique et celle de la fritte de verre ainsi que de leur pourcentage dans le mélange [211]. Mais quand la pâte d'argent contient une quantité de fritte de verre avec des quantités élevées (dépassant 10% en volume de la poudre d'argent), dans le but d'améliorer l'adhérence entre le motif conducteur formé et le substrat [212,213]. Cela va percuter sur les propriétés conductrices des cellules photovoltaïques

Les figures 4.1 et 4.2 montrent le rôle que peut jouer la taille de la fritte de verre pour assurer une bonne adhérence de la pâte sur le substrat [211].

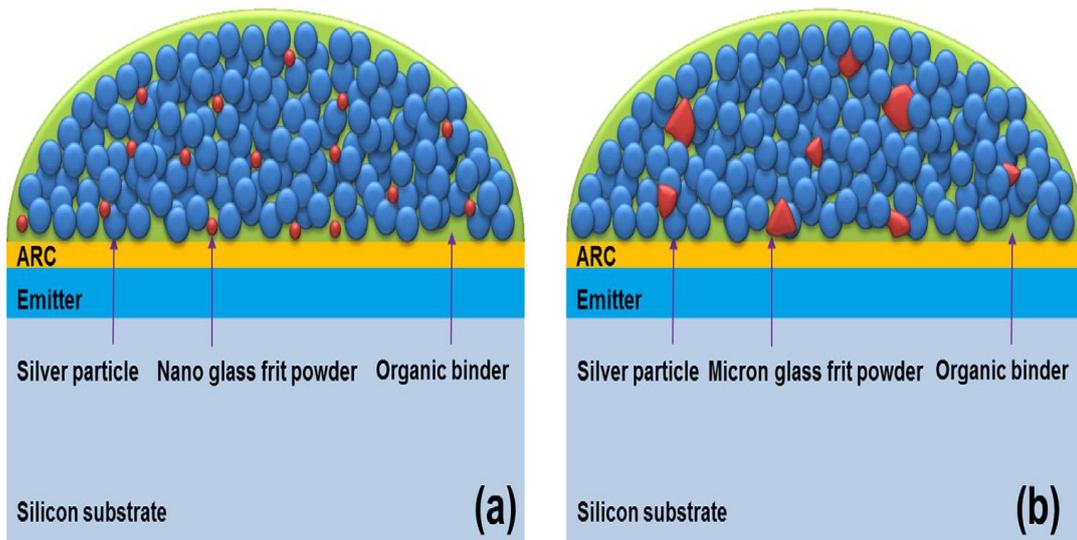


Figure 4.1. Schémas des doigts de l'argent imprimé avant le procédé de cuisson : (a) contenant des poudres nanométriques de fritte de verre, (b) contenant des poudres micrométriques de fritte de verre

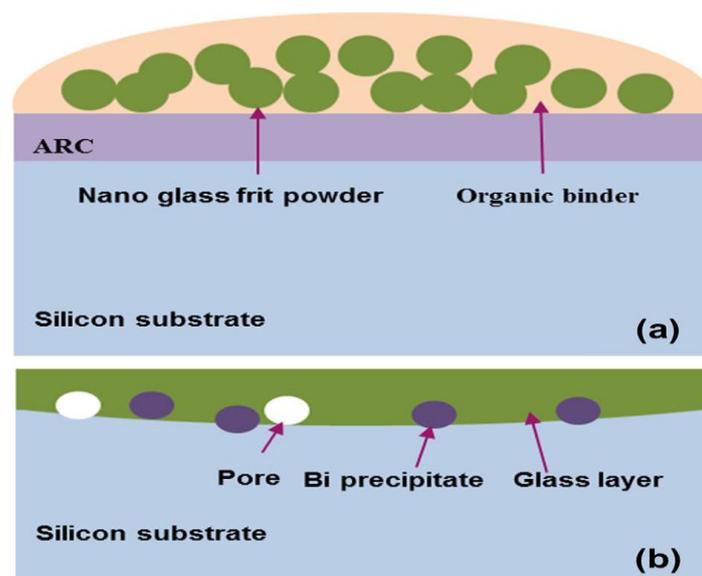


Figure 4.2. Schémas du doigt d'argent constitué de la fritte de verre de taille nanométrique et de liant organique déposé sur le substrat de silicium : (a) avant que le processus de cuisson, et (b) après le processus de cuisson

Pour pouvoir comparer les densités, deux techniques ont été utilisées pour sa détermination, le pycnomètre à hélium et le pycnomètre classique. Les valeurs des densités obtenues sont présentées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2. Densités des frites de verre

Echantillon	Par pycnomètre à Helium	Par pycnomètre classique
FV0	Non déterminée	5.542
FV1	5.724	5.033
FV2	5.467	5.130
FV3	6.070	5.142

Les frites de verre préparées seront appliquées à des pâtes d'argent pour agir à la fois comme promoteur de la densification du film d'argent et comme liant permanent. Les propriétés de la frite de verre synthétisée vont attribuer à la densification du film d'argent et à un contact ohmique (argent silicium) ayant des caractéristiques mécaniques qui dépendent des propriétés des frites synthétisées. Ces frites de verre, si elles sont ajoutées avec précaution aux poudres d'argent préparées peuvent améliorer les performances mécaniques (densification et bonne adhérence) du contact ohmique des cellules solaires photovoltaïques [214].

La taille moyenne des particules, la morphologie et la densité de frites synthétisées sont différentes de celles des poudres d'argent; donc ces propriétés peuvent influencer sur la stabilité et le frittage de la pâte d'argent [215]. Pour cela, d'après la littérature et pour améliorer nos résultats on suggère une petite diminution dans la taille de la frite pour attribuer à une meilleure densification du film d'argent et à un bon contact ohmique (argent-silicium).

Le coefficient de dilatation thermique correspond à l'augmentation en volume du matériau étudié pour une augmentation de température de 1°K soit à une variation de la densité en fonction de la température.

La valeur du coefficient de dilatation thermique est importante à connaître pour l'élaboration du processus de scellement. Si la dilatation thermique du substrat est différente de celle de la pâte, il peut se créer des contraintes résiduelles induisant des fissures et un craquement de la frite de verre. Ainsi si deux matériaux doivent être scellés pour une application impliquant un chauffage ou un traitement thermique, il faut connaître le coefficient de dilatation des deux matériaux afin de s'assurer qu'ils soient assez proches.

Le Tableau 4.3 donne les valeurs du coefficient de dilatation thermique déterminé à partir de la composition chimique qualitative des frites de verre valable dans l'intervalle de température entre 20 et 400°C.

Tableau 4.3. Coefficients de dilatation thermique

Fritte De Verre	A (X10⁻⁷/K)
F0	71.26
F1	60.85
F2	60.91
F3	64.95

Ces résultats sont proches de ceux trouvés par Stephan Logunov et al [216]. Il est clair que les frites de verre utilisées dans le domaine de développement des cellules solaires à base de silicium, sont à base de l'oxyde de plomb pour aider à former un contact mécanique stable entre l'argent et le silicium [217]. Cet élément est utilisé dans le but d'aboutir à un coefficient de dilatation thermique de celui de Silicium. Une évaluation théorique du rôle joué par les constituants de la fritte de verre a été formulée pour plusieurs frites de verre avec et sans plomb afin de déterminer laquelle des alternatives effectués pour l'oxyde de plomb mais il n'y a actuellement pas d'alternative à ce produit [218].

La caractérisation par DRX des trois frites de verre indique que leurs structures sont complètement converties en verre amorphe après traitement thermique à 1000°C, comme le montre la Figure 4.3 ce qui est en accord avec la littérature dont la structure amorphe de la fritte de verre a été prouvée [214,219].

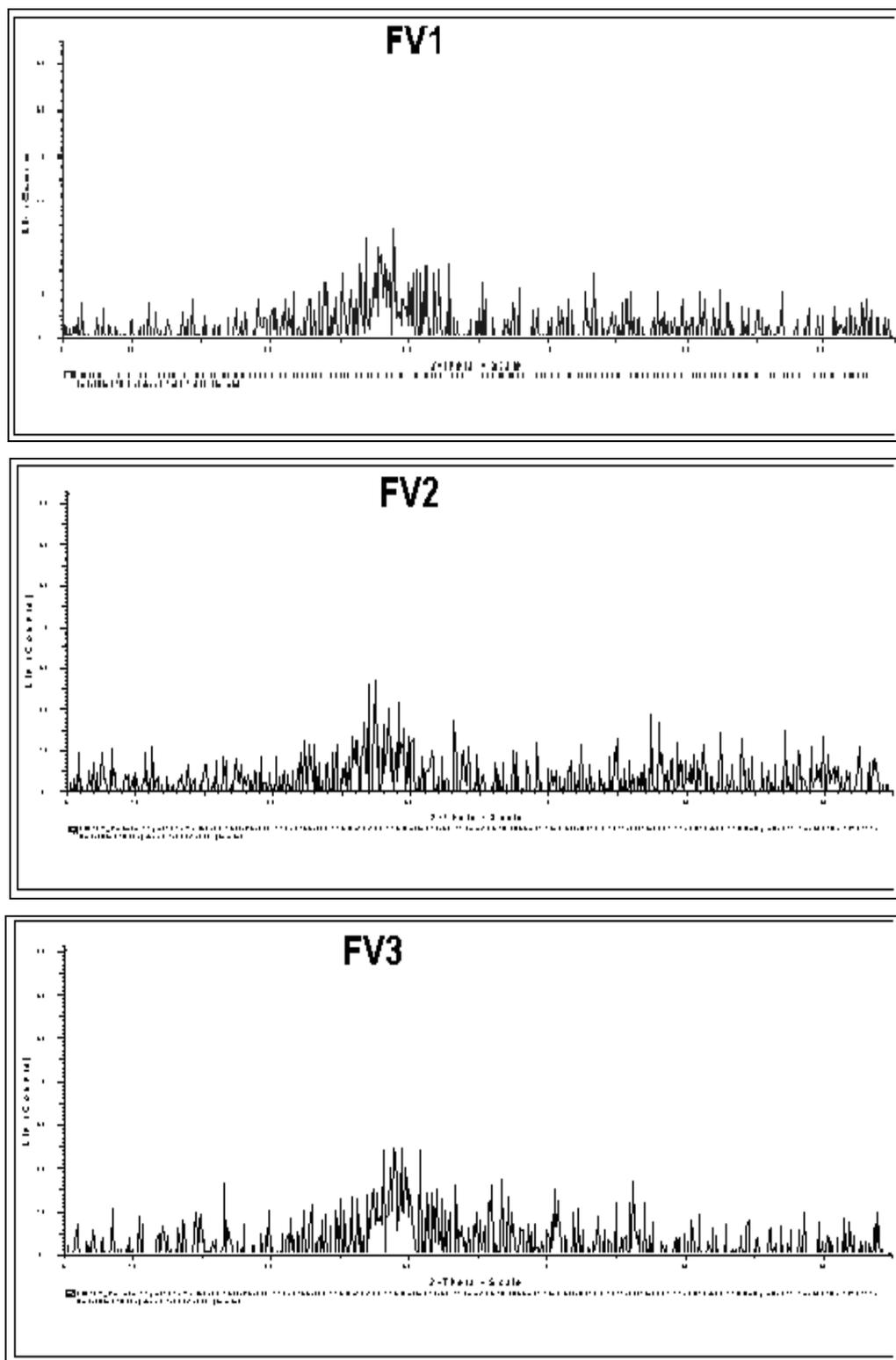


Figure 4.3. Diffractogrammes DRX des 03 frittés de verre

Des micrographies (Figures 4.4 à 4.7) prises au MEB montrent la distinction dans la morphologie et la taille des particules entre les quatre frittés de verre. En effet, on

observe pour la poudre FV0 une allure des grains plus ou moins arrondie ainsi qu'une granulométrie marquée par une abondance de particule de taille fine. Dans les poudres de verre FV1, FV2 et FV3, on observe une forte densité de grains, de forme non arrondie et même allongée, caractérisés par des tailles assez grossières, ce qui est en accord avec la littérature [219-221].

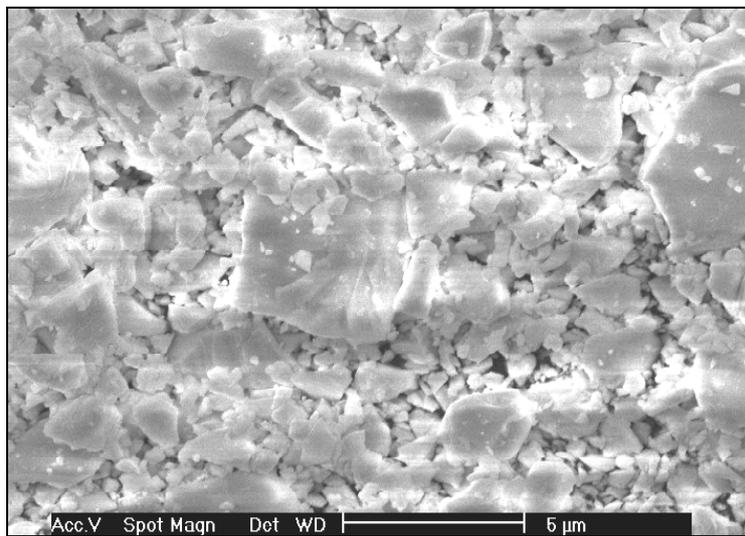


Figure 4.4. Observation par MEB de la fritte de verre FV0. (10kV3, 3000x)

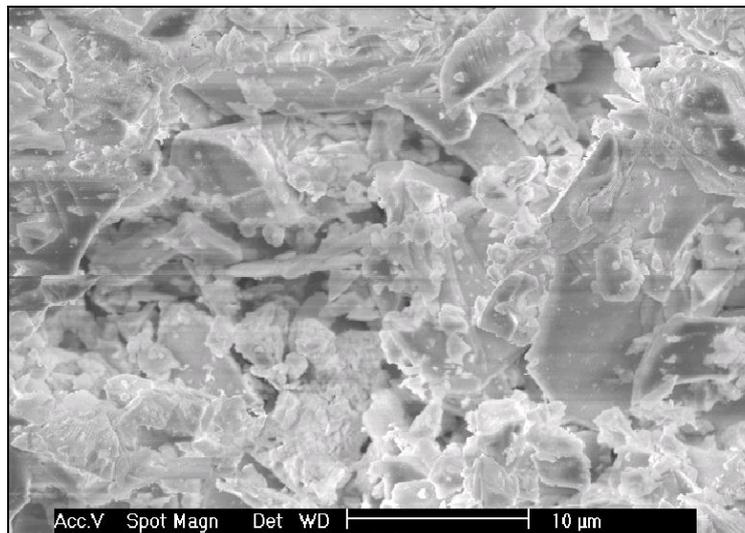


Figure 4.5. Observation par MEB de la fritte de verre FV1. (10kV3, 3000x)

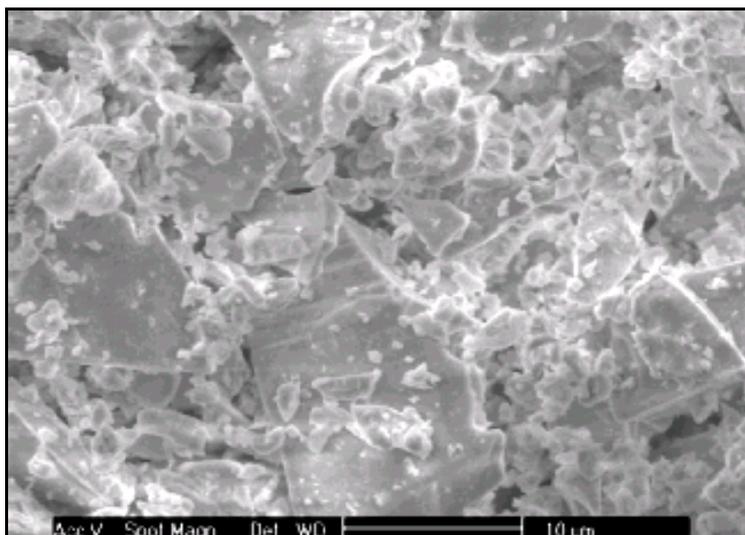


Figure 4.6. Observation par MEB de la fritte de verre FV2. (10kV3, 3000x)

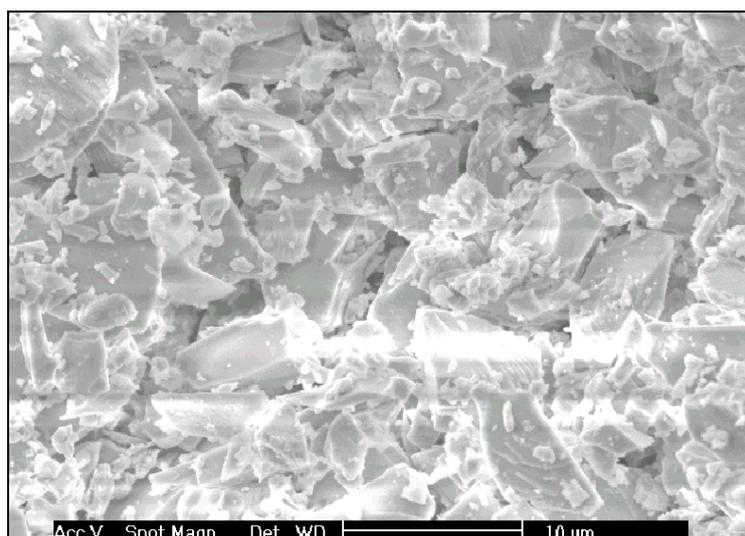


Figure 4.7. Observation par MEB de la fritte de verre FV3. (10kV3, 3000x)

Les spectres FTIR sur les échantillons préparés ont été réalisés à la température ambiante, dans le domaine du moyen infrarouge, la gamme $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$, 32 balayages pour chaque échantillon et une résolution de 4 cm^{-1} (Figure 4.8). Une masse de 10mg de chaque échantillon était mélangée et bien homogénéisée avec 500mg de bromure de potassium (KBr). Des pastilles de 13mm de diamètre sont préparées.

Les spectres FT-IR des quatre frites de verre (F0, F1, F2, F3) sont caractérisés par trois (03) régions d'absorption distinctes. Ces régions sont :

La bande entre $1200-1700\text{ cm}^{-1}$ est due à une élongation asymétrique de la liaison B-O du composé $[\text{BO}_3]^{-3}$. La bande à 1380 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation des liaisons du groupement de $[\text{BO}_3]_3$ - trigonales [222]. La bande autour de 1360 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de des liaisons du groupement de $[\text{BO}_3]_3$ -trigonale. La bande à 1653 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison B-O du groupement triangulaire $[\text{BO}_3]^{-3}$ [223].

✓ La bande entre $800-1200\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à une vibration d'élongation des groupes B-O-B de $[\text{BO}_4]$ tétraédrique. Trois modes de vibration dans la région de fréquence typique pour les liaisons B-O-B dans les groupes BO_3 et BO_4 formant différentes unités structurales: des élongations symétriques (BO_4) à 750 cm^{-1} , des élongations asymétriques (BO_3) à 1020 cm^{-1} [222]. La bande autour $850-1100\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison B-O [224].

✓ La bande entre $600-800\text{ cm}^{-1}$ est due à une vibration de déformation du groupe B-O-B, et la bande à 700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons B-O-B dans le réseau du bore-oxygène [224].

La large bande d'absorption autour de 3400 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations de la liaison O-H [225].

D'après la Figure 4.8, on remarque une forte similitude entre les trois frites de verre (FV1, FV2, FV3) comparées à la fritte de verre de référence (FV0).

Tous les spectres mettent en évidence trois (03) régions d'absorption bien distinctes ($600-800\text{ cm}^{-1}$), ($800-1200\text{ cm}^{-1}$) et ($1200-1700\text{ cm}^{-1}$).

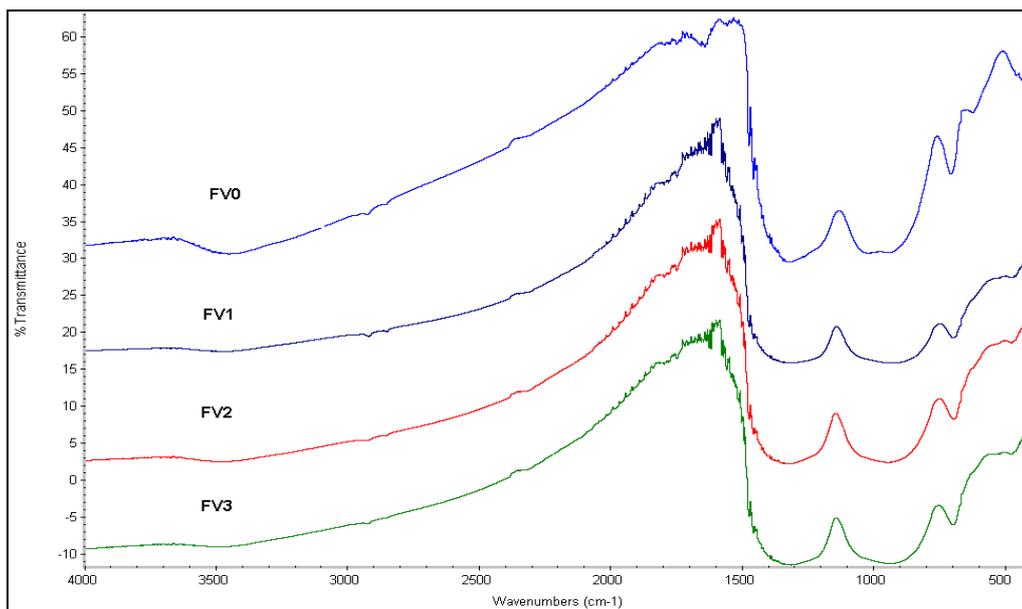


Figure 4.8. Spectre FTIR de 04 frites de verre FV0, FV1, FV2 & FV3

Et comme les recherches effectuées n'ont pas pu trouver une alternative de remplacer le plomb par un autre élément, alors une autre approche a étudié l'ajout des nanoparticules d'argent au mélange de la pâte pour avoir une fritte sans oxyde de plomb.

Les frites de verre agissent en tant que agent de la densification. L'énergie libre de la surface de nanoparticules d'argent est beaucoup plus grande que celle des microparticules. En outre, la fritte de verre est le liant des particules d'argent dans la grille collectrice. Par conséquent, la fritte de verre liée à l'argent est bénéfique pour la diffusion et l'interconnexion des particules d'argent. Lorsque la pâte d'argent est frittée, des nanoparticules d'argent peuvent se transférer entre les microparticules d'argent et éliminer facilement les pores [226].

Pendant le frittage, la fritte de verre grave la couche anti-reflet et à la température de ce frittage les particules d'argent se dissolvent dans cette fritte, ce qui conduit à la formation de contact ohmique argent-silicium. Cela permet aux cristallites d'argent de croître dans l'émetteur [200, 213]. Ces frites diminuent la distance de transfert d'argent à l'émetteur et augmente le nombre des cristallites d'argent sur la surface de l'émetteur.

4.2.3. Conclusion

La fritte de verre destinée à la préparation des pâtes conductrices d'argent pour métallisation de contact de face avant des cellules solaires de silicium cristallin étaient préparées à partir des oxydes métalliques ($\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). La caractérisation DRX a indiqué que la structure de verre est complètement amorphe après le traitement thermique à 1000°C .

La fritte de verre préparée et ayant une taille inférieure aboutira à des cellules solaires ayant un Facteur de Forme (FF) supérieur. Par conséquent, la fritte de verre prometteuse sélectionnée dans cette étude est FV3.

4.3. Elaboration du véhicule organique

4.3.1. Introduction

Le véhicule organique qui constitue environ 20% (en poids) de la pâte conductrice utilisée en sérigraphie est un liant temporaire, Il est composé essentiellement de deux parties principales : un solvant et un polymère [40], servant à homogénéiser les différentes particules de la pâte et la rendre visqueuse pour pouvoir la passer en sérigraphie.

Ce produit de haute pureté et de grade électronique est pour la plupart très coûteux et assujettis exclusivement à l'importation.

Compte tenu du passage avec succès de la phase Recherche au Développement des prototypes de cellules photovoltaïques avec des performances supérieures au seuil économique de 10 % de rendement, il apparaît indispensable de se pencher sur la phase intégration de certains produits sensibles et onéreux. C'est sur cette situation problématique au futur développement industriel de nos prototypes que nous envisageons d'entreprendre un projet dont les objectifs sont orientés vers la fabrication de produits développés localement.

C'est dans ce contexte que notre projet de recherche est accentué : La caractérisation et la formulation de véhicule organique destinée pour la fabrication des pâtes.

4.3.2. Caractérisation du véhicule organique commercial

Cette partie consiste en la caractérisation du véhicule organique utilisé dans la formulation des pâtes conductrices à usage sérigraphique, et ceci par la combinaison de plusieurs méthodes d'analyses physicochimiques (CCM, GC/MS, FTIR, HPLC, DRX et UV). Le véhicule organique commercial a subi une séparation par hexane. Ce solvant est le plus utilisé dans ce type de séparation car il est apolaire. Les matières grasses se mélangent donc à l'hexane, et non à l'eau. Le point d'évaporation de l'hexane étant inférieur à celui des matières grasses à extraire, il est donc très facile de séparer ces deux composés.

4.3.2.1. Caractérisation du solvant

Dans la partie liquide (solvant organique+hexane), on fait évaporer l'hexane afin de récupérer le solvant séparé du véhicule. La fraction solide est un polymère en forme de fibres de couleur blanchâtre. Ces deux composés vont subir une série de caractérisation physicochimique.

Pour la caractérisation des produits séparés en l'occurrence la phase liquide (solvant) et la phase solide le polymère, on a exploité une série de techniques d'analyses pour l'identification des deux phases.

En premier lieu, on a effectué une analyse par chromatographie sur couche mince (CCM). Dans ce cas, une analyse par plaque de CCM sur gel de silice a été réalisée dans le but d'entrevoir la possibilité d'isoler des composés (légers) du véhicule organique. La plaque est introduite dans une cuve (Figure 4.9) munie d'un couvercle et au fond de laquelle se trouve la phase mobile servant l'éluant.

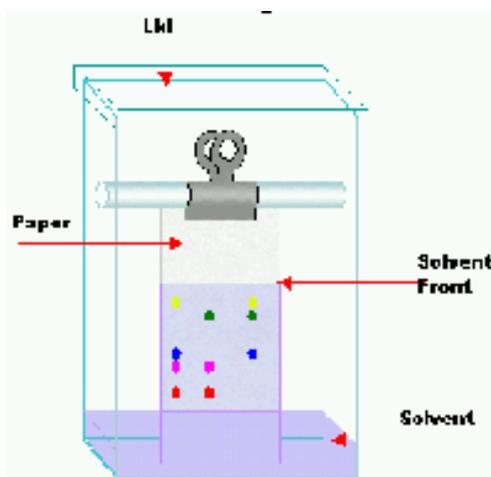


Figure 4.9. Chambre de développement du système

Le dépôt des différents solvants doit être effectué au-dessus du niveau de l'éluant. Pour avoir une idée sur les empreintes du véhicule et connaître sa nature, plusieurs systèmes d'éluion ont été préparés : 1- Chloroforme (Dichlorométhane), 2- Toluène/Ethanol, 3- Hexane/Toluène (2:3) et, 4- Hexane. Plusieurs références ont été prises, comme l'éthylène glycol, le terpinéol, le propanediol ; ce sont les solvants les plus utilisés dans la fabrication des pâtes sérigraphiques.

Pour l'analyse qualitative de la partie légère du véhicule extrait par l'hexane, on a utilisé un couplage GC/MS. Pour confirmer encore nos résultats, nous avons réalisé une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les analyses FTIR ont été effectuées à la température ambiante, dans le domaine du moyen infrarouge, la gamme 400-4000 cm^{-1} .

Le meilleur chromatogramme obtenu par analyse CCM est celui dont le système d'éluion été l'hexane. Il présenté sur la figure suivante (Figure 4.10).

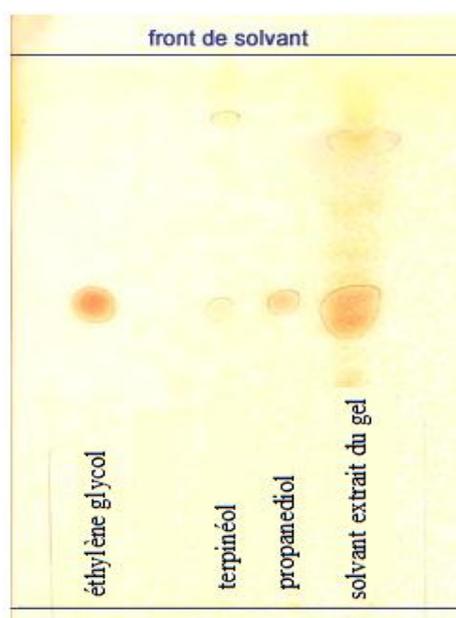


Figure 4.10. Chromatogramme CCM du solvant contenu dans le véhicule

La comparaison des différentes distances de rétention, a permis de constater la présence d'un spot ayant un même rapport frontal que celui de la référence (le terpinéol), ce qui nous donne déjà une information sur la composition de notre solvant.

L'identification des composés présents dans la partie volatile réalisée par analyse GC/MS est présentée sur le chromatogramme présenté sur la Figure 4.11. Ce dernier montre l'apparition de neuf composés (neuf pics).

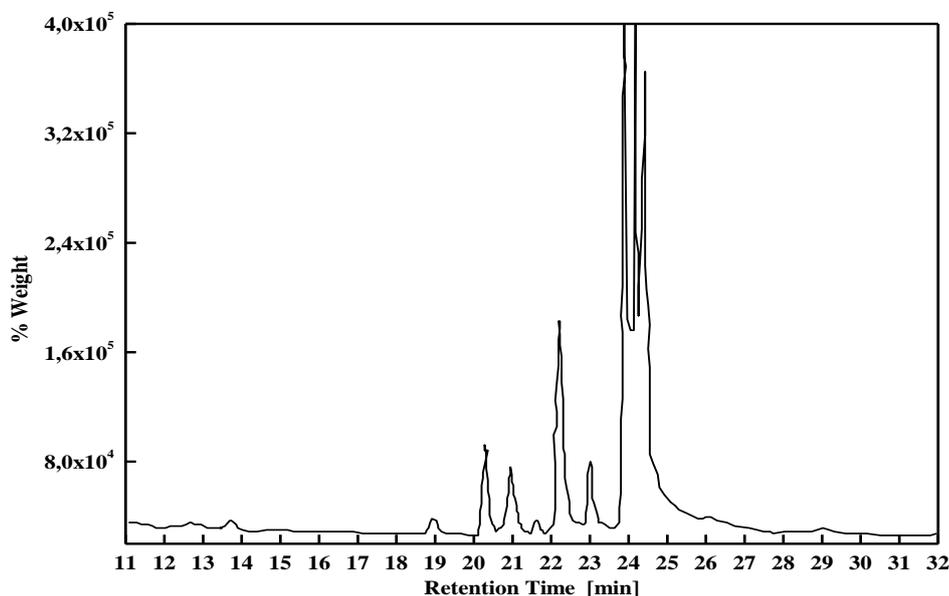


Figure 4.11. Chromatogramme (GC) de la partie solvant

La partie dominante du mélange est caractérisée par un pic ayant un temps de rétention de 23.87min représentant ainsi un pourcentage massique de 70% du mélange. La consultation des banques de données et l'interprétation des spectres de masses montrent qu'il s'agit de L'alpha terpinéol. Le pic à Rt= 24.27 min dont l'abondance est de 15.1 % correspond à un isomère de terpinéol, c'est le Gamma terpinéol.

Les autres pics sont représentés dans le Tableau 4.4, dans lequel sont illustrés les masses molaires, les temps de rétention et les abondances correspondantes à chaque composé.

Les spectres de masse obtenus ont été comparés avec ceux des témoins et des spectres de référence.

Une première lecture de ces résultats permet de conclure que le solvant utilisé dans le véhicule organique est une huile essentielle extraite des plantes naturelles, et d'après nos recherches bibliographiques, une forte probabilité que c'est une huile de pin (Pine oil), mais il reste à confirmer le type d'espèce de pin utilisé [227].

Tableau 4.4. Composés identifiés dans le solvant

N°	Composé	Masse	Tr (mn)	% massique
01	D-Limonène	136	13.47	0.51
02	Exo-Fenchole	154	18.70	0.62
03	3-Cyclohexen-1,ol, 1-methyl-4-(1-methyl) *Terpinène 1-ol	154	20.14	2.42
04	3-Cyclohexen-1,ol, 1-methyl-4-(1-methyl ethyl)	154	20.81	2.21
05	Iso bornéol *Bornéol	154	21.48	0.45
06	L-Bornéol	154	22.08	6.11
07	Terpène-4-ol	154	22.91	1.99
08	α Terpinéol	154	23.87	70.54
09	γ Terpinéol	154	24.27	15.12

On présente dans la Figure 4.12 les structures chimiques générales des sept composés identifiés.

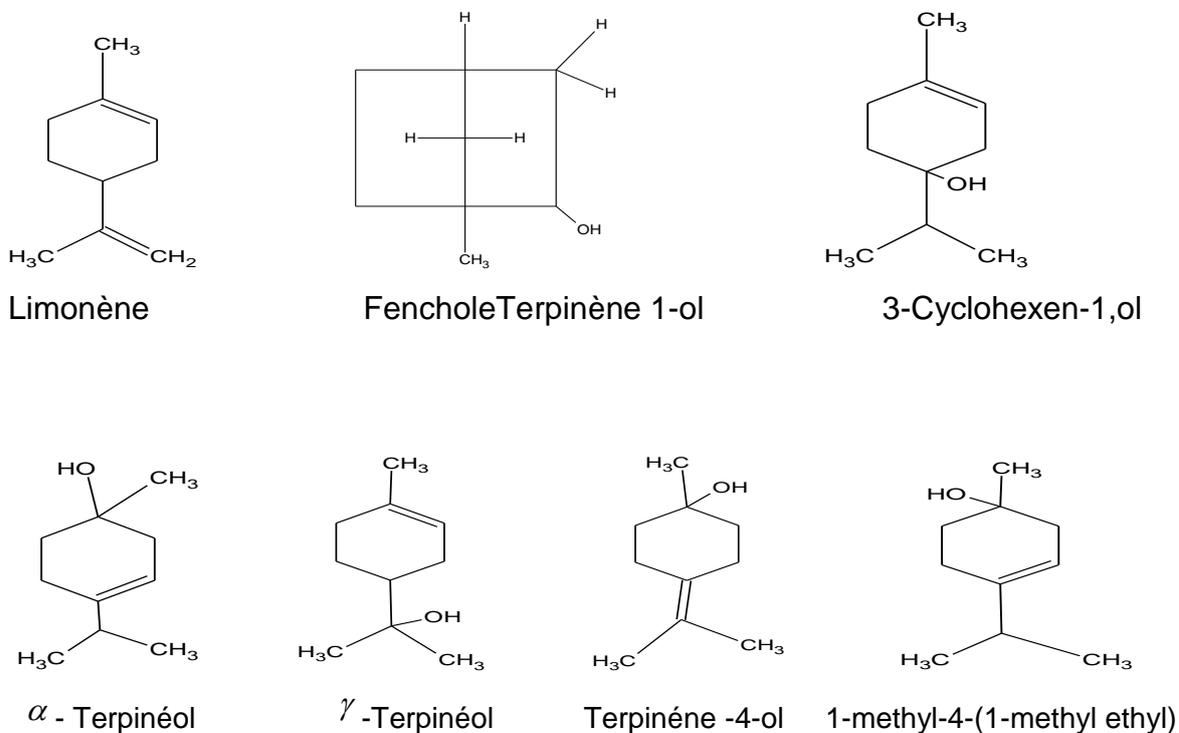


Figure 4.12. Structures chimiques générales des composés identifiés

La caractérisation par FTIR a montré que les spectres obtenus présentent plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des liaisons de terpinéol [228-230], comme le montre également la Figure 4.13.

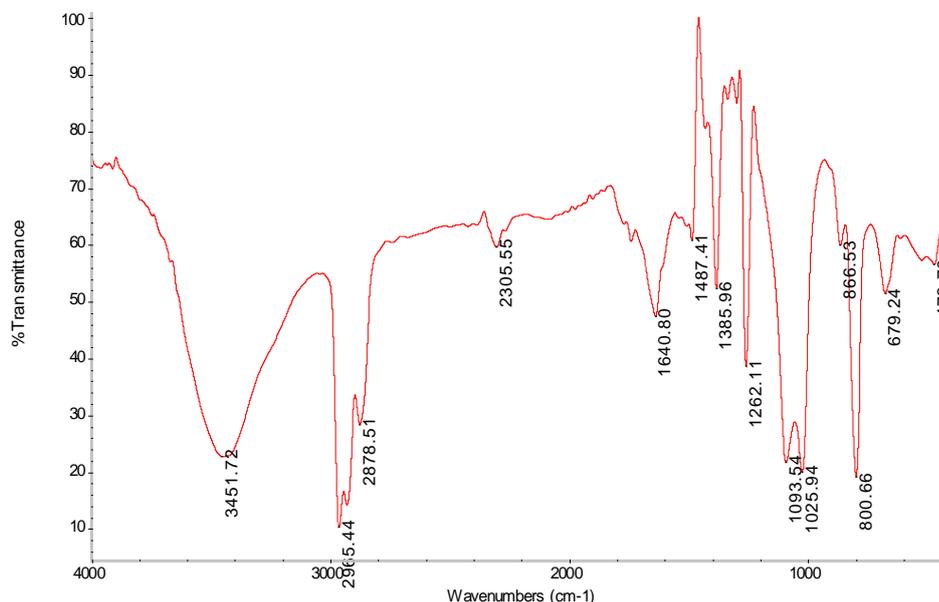


Figure 4.13. Spectre infrarouge de la partie solvant extrait du véhicule

Les bandes caractéristiques sont la bande à 3451.72 cm^{-1} qui représente l'élongation de la liaison O-H avec des liaisons hydrogénées. A 1025.94 cm^{-1} et à 1093.54 cm^{-1} (fortes) sont les absorptions caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-OH.

Les vibrations d'élongation des liaisons C-H, C-H₂, C-H₃, sont illustrées à 2878.51 et 2965.44 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques des vibrations de déformation des liaisons C-H sont apparues clairement de 1385.96 cm^{-1} et 1487.41 cm^{-1} .

Les vibrations de déformation angulaires C-H hors plan sont à 800.66 (forte) et 866.53 (faible).

La vibration d'élongation de la liaison C=C est apparue à 1640.80 cm^{-1} .

Nous avons constaté dans le spectre enregistré les bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels de terpinéol. Cependant, les autres bandes non interprétées sont dues aux liaisons des autres composées du mélange, aussi le décalage de quelques bandes d'absorption est dû aux couplages avec d'autres vibrations au sein de la molécule.

Les techniques d'analyse FTIR et GC/MS nous ont permis de confirmer nos soupçons sur la composition de la phase légère de véhicule organique. On confirme

que la partie solvant est une huile essentielle où les principaux constituants sont – d'après GC/MS - des isomères du Terpinéol (jusqu'à 85,66%).

4.3.2.2. Caractérisation des produits solides séparés

La deuxième partie extraite du véhicule est un solide de couleur blanche, d'après son aspect fibreux et d'après la littérature, c'est un polymère [227]. Vu que la quantité récupérée du procédé d'extraction était très faible (quelques mg), donc on a été très prudent pour pouvoir effectuer le maximum de caractérisations (FTIR, UV, DRX et GPC).

L'UV a été utilisée dans le but de comparer le polymère extrait du véhicule avec trois autres utilisés fréquemment dans ce domaine, comme l'éthyl cellulose (EC), le polyméthyl méthacrylate (PMMA) et le Polyvinyle butyral (PVB). Pour cela, on a préparé des solutions de 1mg/l de chaque polymère, chacun dans son solvant approprié.

Les spectres FTIR étaient réalisés à la température ambiante, dans le domaine du moyen infrarouge, la gamme 400-4000 cm^{-1} .

Après l'identification de polymère, on a procédé à la détermination de la distribution de sa masse moléculaire par Sephadex. Pour cette analyse, on a utilisé le polymère identifié et l'éthyle cellulose analytique comme référence, viscosité de 5%w:w/80 :20/Toluène:Ethanol en appliquant les conditions opératoires suivantes :

L'objectif de l'analyse DRX était de mettre en évidence la cristallinité du polymère inconnu, en faisant une comparaison entre le polymère séparé du véhicule et la référence.

Les spectres UV/Vis obtenus sont illustrés sur la Figure 4.14.

La superposition des différents spectres obtenus, montre une forte similitude entre celui de l'éthyle cellulose et le polymère extrait de véhicule. Ces derniers présentent des longueurs d'ondes pour lesquelles on a deux maximums d'absorption à $\lambda_{1\text{max}}$ =250 nm et $\lambda_{2\text{max}}$ compris entre 320 et 340 nm.

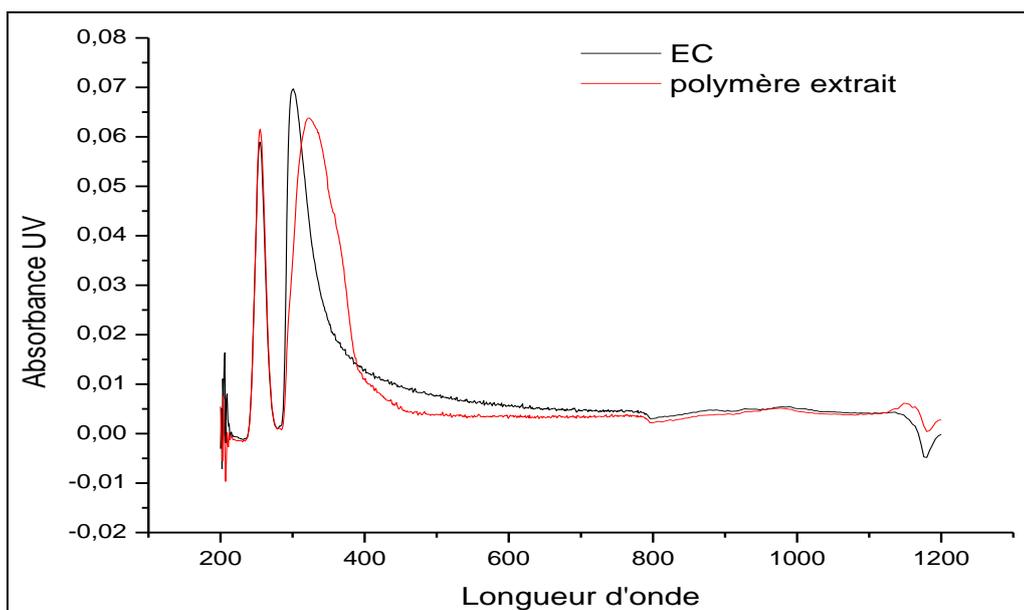


Figure 4.14. Spectres UV de la référence EC et du polymère extrait du véhicule

L'analyse spectroscopique de FTIR a été effectuée dans le but d'identifier les groupements fonctionnels de polymère séparée. Le spectre FTIR est illustré sur la Figure 4.15.

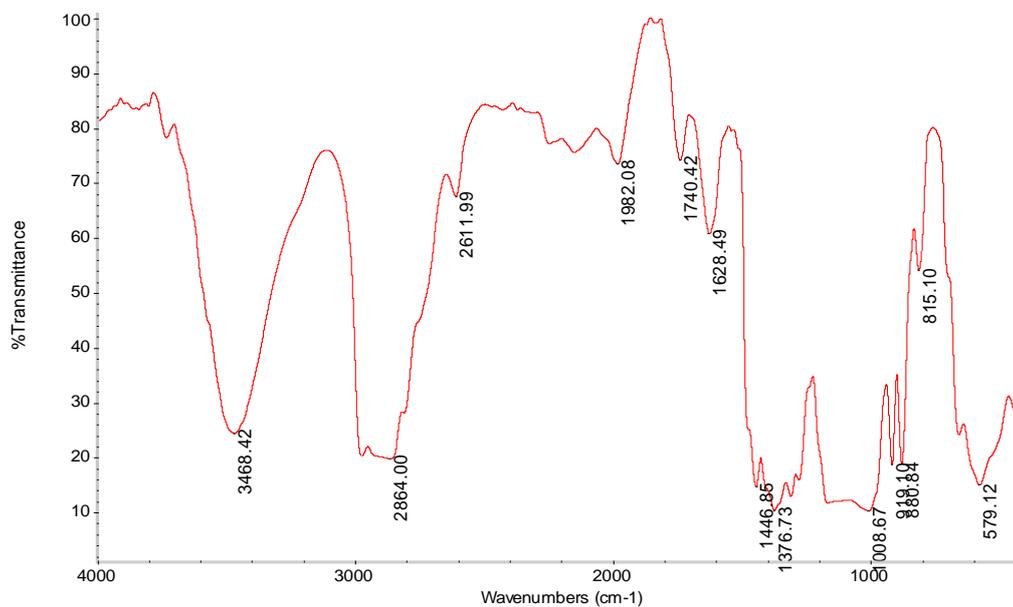


Figure 4.15. Spectre infrarouge de la partie lourde extrait du véhicule

Ces bandes d'absorption sont représentées dans le Tableau 4.5. Ce dernier représente plusieurs absorptions qui mettent en évidence les groupements fonctionnels spécifiques de la référence.

Tableau 4.5. Bandes d'absorption de l'éthyle cellulose

Groupements	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)		Type de vibration
	Habituels	Observés	
O-H	3600-3200	3468.42	Vibration d'élongation O-H (pond d'hydrogène intramoléculaire)
C-C	1600-1460	1628.00 1478,10	Bande de vibration d'élongation C-C
	670-540	579.12	Bande de vibration de déformation angulaire hors du plan C-C
C-O C-O-C	1330-1050 800 -975	1171.00 asymétrique 881,11- 919,14symétrique	Bande de vibration d'élongation C-O
C-OH	1250-1000	1008,67	
C-H	2960-2800	2976.00 asymétrique 2864.00 symétrique	Bande de vibration d'élongation C-H, C-H ₂ et C-H ₃
	1470-1375	1446.85 asymétrique 1376.73 symétrique	Bande de vibration de déformation de la liaison C-H dans les groupements C-H, C-H ₂ et C-H ₃
	840-790	815,10	Bande faible de vibration de déformation angulaire hors du plan C-H

Aussi - pour enrichir nos investigations - sur la base d'une recherche bibliographique, on a présenté respectivement dans les figures 4.16, 4.17 et 4.18 trois spectres : l'éthyle cellulose, le PMMA et le PVB, des polymères utilisés dans la fabrication des pâtes conductrices. Ces spectres extraits d'une banque de données standard montrent en les comparant à notre polymère que les bandes d'absorption essentielles de l'éthyle cellulose sont similaires à celles de notre polymère ce qui nous laisse à conclure que notre polymère est de l'éthyle cellulose.

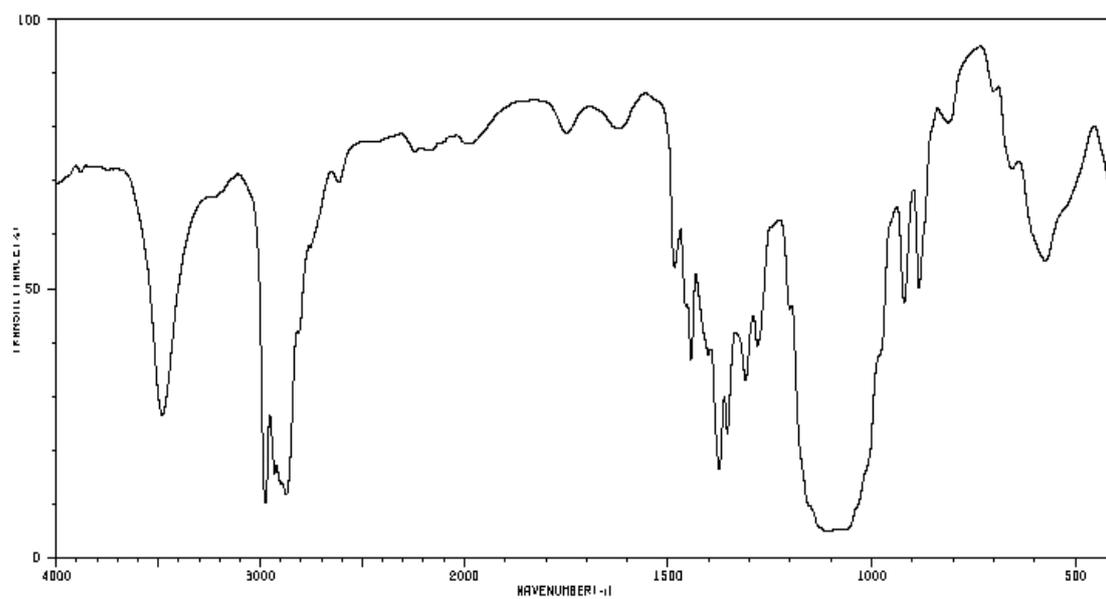


Figure 4.16. Spectre de référence de l'éthyle cellulose

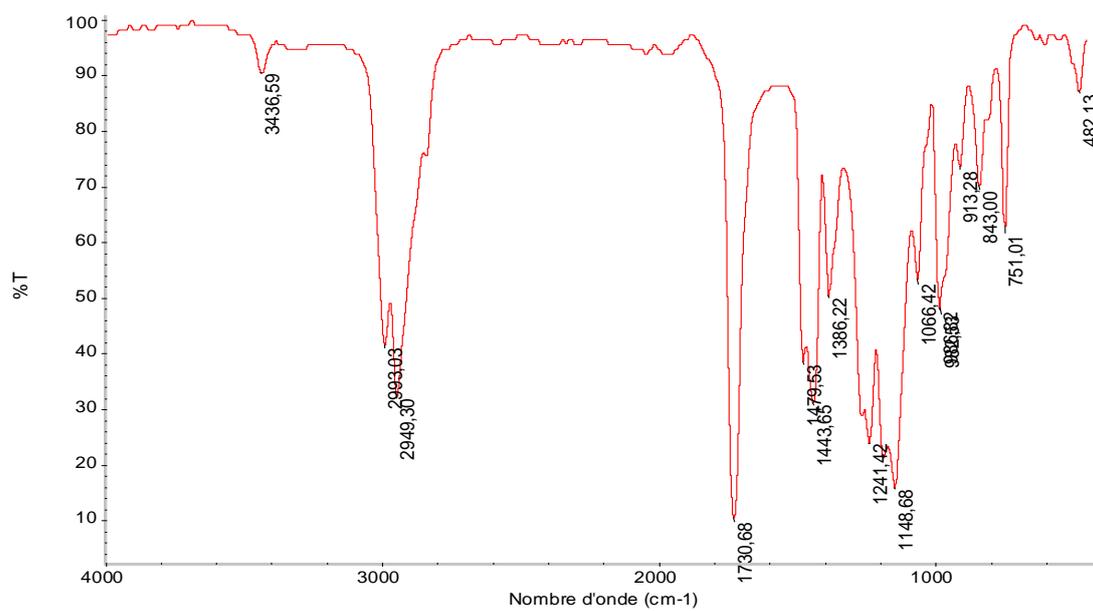


Figure 4.17. Spectre FTIR de PMMA

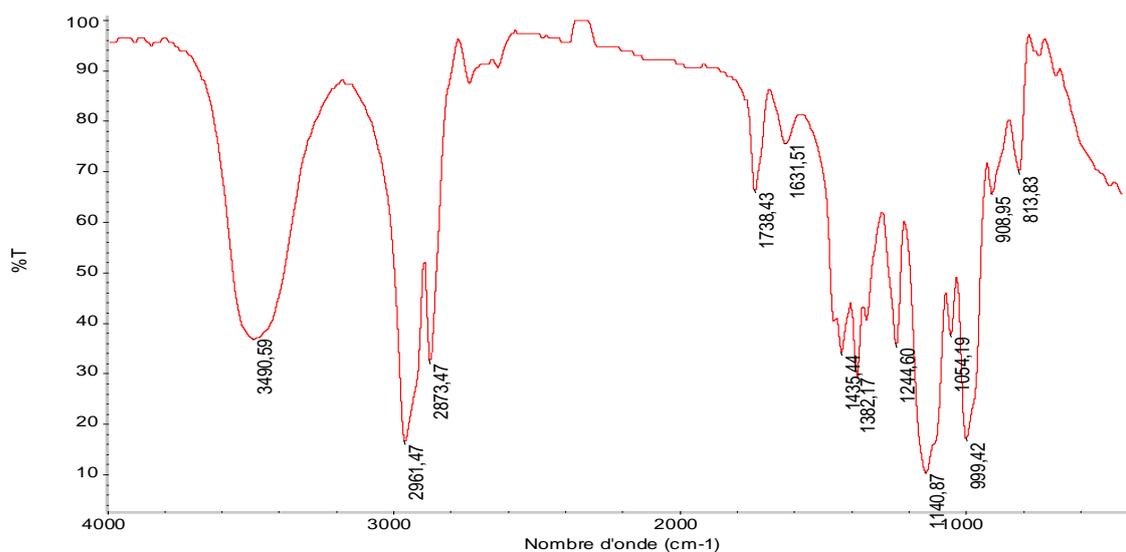


Figure 4.18. Spectre FTIR de PVB

L'identification par FTIR tire son avantage de fait que de nombreux groupements fonctionnels de polymère ont présenté des vibrations caractéristiques qui correspondent aux bandes d'absorption de la molécule de référence (EC). Grâce à cette technique, nous avons pu aussi comparer les bandes d'absorption des vibrations moléculaires des groupements fonctionnels, ceci nous a permis de constater l'existence des même groupements fonctionnels pour les deux polymères: celui séparé de véhicule et EC.

La Figure 4.19 représente l'analyse par GPC du polymère isolé. On obtient un chromatogramme à trois pics.

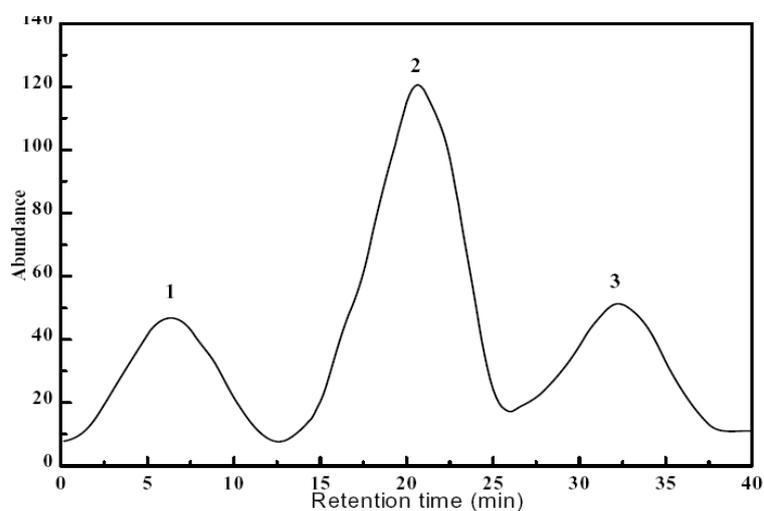


Figure 4.19. Chromatogramme de la distribution moléculaire polymère extrait de véhicule

Le calcul de surface des trois parties de spectre de distribution moléculaire de polymère identifié a été réalisé en utilisant les formules suivantes:

$$M_n = \frac{\sum Ni * Mi}{\sum Ni} ; \quad M_w = \frac{\sum Ni * Mi^2}{\sum Ni * Mi}$$

Le Tableau 4.6 présente les valeurs des masses moyennes en nombre et en poids de notre polymère.

Tableau 4.6. Distribution en masse de polymère extrait

Type	M_n	M_w
1	372 000	374 000
2	219 000	223 000
3	64 000	90 000
Mmoy	141 000	220 000
Mmoy EC	213 000	235 000

D'après les techniques de caractérisation effectuées, le polymère isolé est l'éthyle cellulose. La GPC a permis de calculer les valeurs moyennes de sa masse moléculaire qui sont très proches de celles de l'éthyle cellulose analytique.

L'analyse par DRX effectuée sur le polymère isolé a permis l'obtention du diffractogramme présenté sur la Figure 4.20.

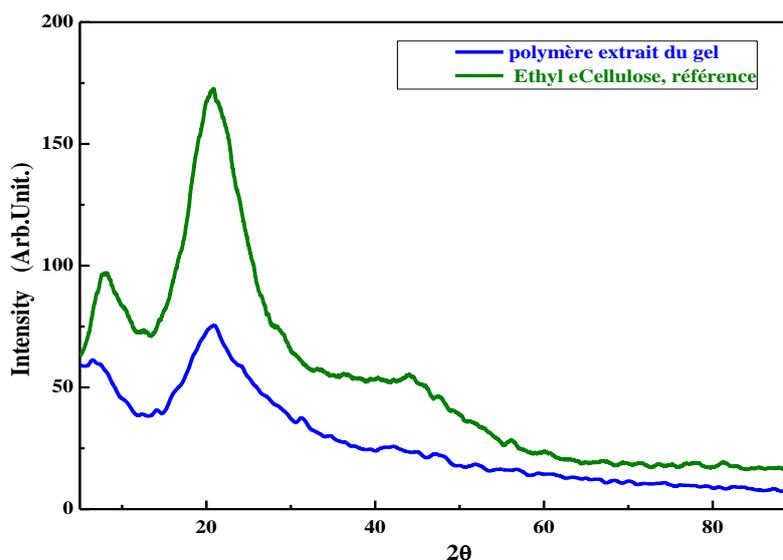


Figure 4.20. Diffractogramme d'une poudre polymère extraite du véhicule et de l'éthyle cellulose

Cette dernière présente l'allure des deux spectres RDX, qui nous informe que les deux produits étudiés (le polymère extrait et l'EC) ont la même structure cristallographique et sont des polymères semi cristallins, présentant un certain taux de cristallinité.

4.3.2.3. Conclusion

Les deux techniques d'analyse, FTIR et UV ont montré que le polymère extrait du véhicule est l'éthyle cellulose. La GPC a permis de calculer la masse moléculaire moyenne de l'éthyle cellulose identifié qui est proche de celle de l'EC pris comme référence. D'autre part, ce résultat montre plusieurs degrés de polymérisation ; cette dernière caractéristique est la propriété de la cellulose naturelle utilisée comme matière première pour la synthèse de l'éthyle cellulose qui est connu par la diversité de ses degrés de polymérisation.

4.3.3. Préparation du véhicule organique

Les résultats des différentes techniques de caractérisation ont permis d'identifier notre phase organique comme étant le terpinéol (comme solvant) et l'éthyle cellulose (comme polymère). Cette partie sera orientée sur l'élaboration d'un véhicule organique à base de terpinéol et de l'éthyle cellulose, en utilisant différents rapports (solvant/polymère) dans le but d'avoir un rendement optimum. Pour cela nous avons choisis les rapports suivants : 1/8, 1/5, 1/3 et 1/2.

Une détermination des caractéristiques physicochimiques des véhicules préparés, tel que la viscosité, la densité, l'indice de réfraction, le pH et la perte au feu, sont indispensables pour l'obtention du meilleur véhicule organique.

Quatre (4) préparations ont été réalisées nommées V.org1, V.org2, V.org3 et V.org4 correspondent respectivement aux rapports suivants : 1/8, 1/5, 1/3 et 1/2.

Tous les échantillons ont subi une étape de mise en solution par un léger chauffage (90-100 C°) et une agitation moyenne de l'ordre de 500trs/min.

Les véhicules obtenus avec des viscosités plus ou moins différentes les uns par rapport aux autres sont caractérisés par un pH \approx 5.

Leurs caractéristiques ont été déterminées selon leur importance et en fonction des moyens disponibles. On a déterminé la densité, la viscosité, l'indice de réfraction et la perte au feu (LOI).

Les densités mesurées sont présentées dans le Tableau 4.7. On remarque que la densité diminue avec l'augmentation du facteur de dilution (solvant/polymère). Donc on peut dire que l'augmentation du rapport polymère/solvant implique une augmentation des valeurs de la densité.

Tableau 4.7. Mesure des densités des véhicules préparés

Réf	Echantillon	Densité
V.org1	1/8	1.000
V.org2	1/5	1.200
V.org3	1/3	1.320
V.org4	1/2	1.35

L'étude rhéologique des quatre véhicules préparés au laboratoire a permis de tracer les courbes de la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte de cisaillement (Figure 4.21 à 24). Notre objectif de cette préparation du véhicule organique se vérifie par l'assurance de deux conditions, la première est d'avoir une viscosité élevée à faible contrainte de cisaillement (ou au repos) pour éviter la sédimentation des constituants de la pâte, la deuxième est d'avoir une faible viscosité à fort cisaillement, dans le but d'assurer un bon écoulement.

Les mesures rhéologiques ont été appliquées sur des véhicules frais préparés 24 heures avant l'analyse. Afin d'homogénéiser le contenu, chaque échantillon a été délicatement mélangé trois fois de bas en haut à l'aide d'une petite spatule. Ensuite une quantité de véhicule est disposée au centre du plan de rhéomètre.

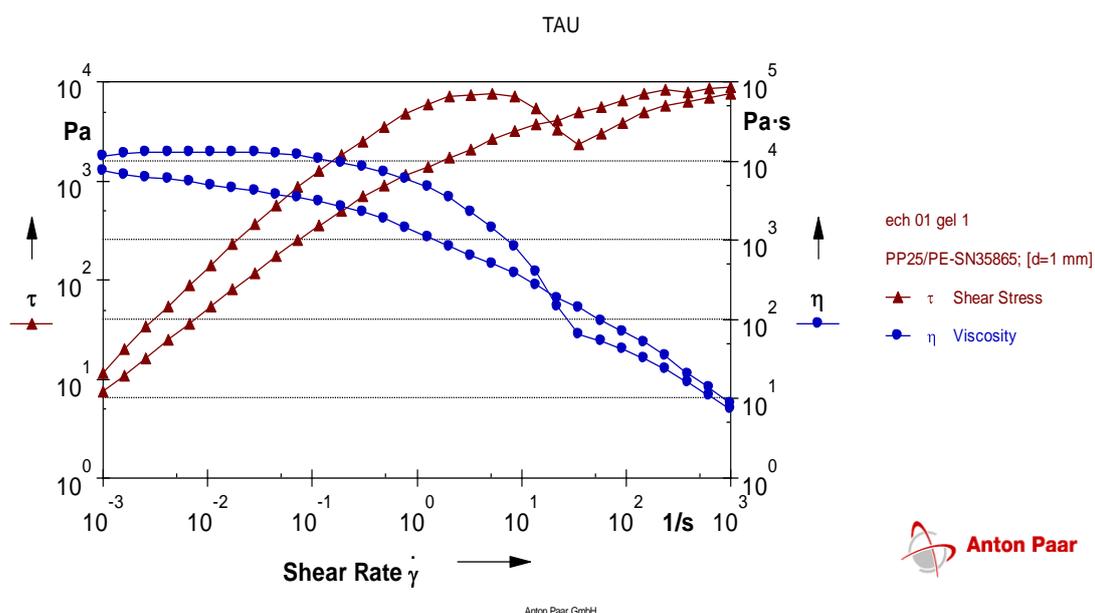


Figure 4.21. Courbes d'écoulement du V.org1

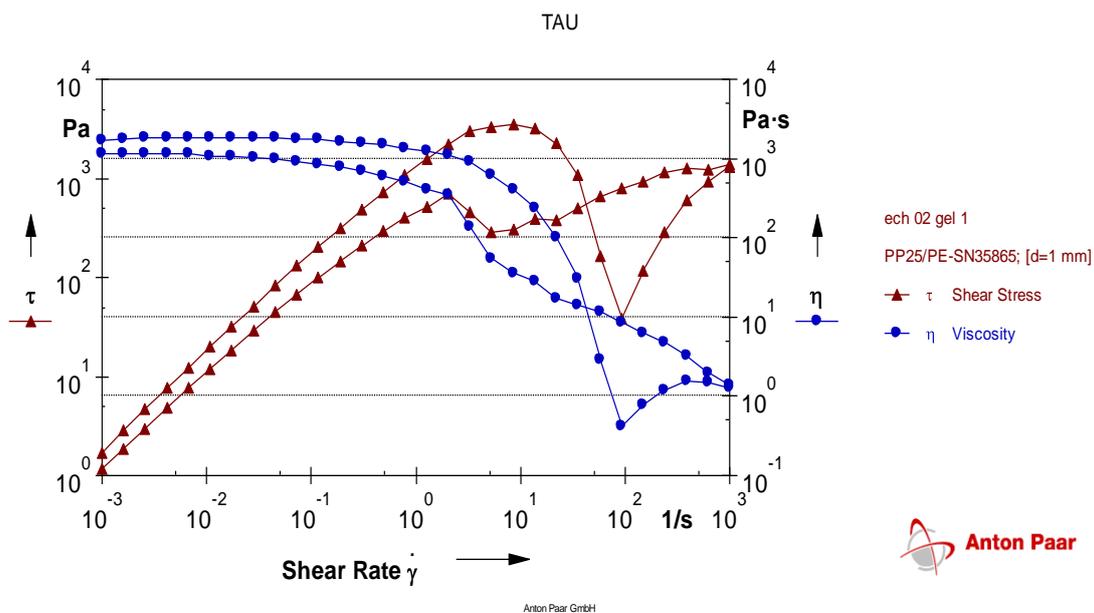


Figure 4.22. Courbes d'écoulement de V.org2

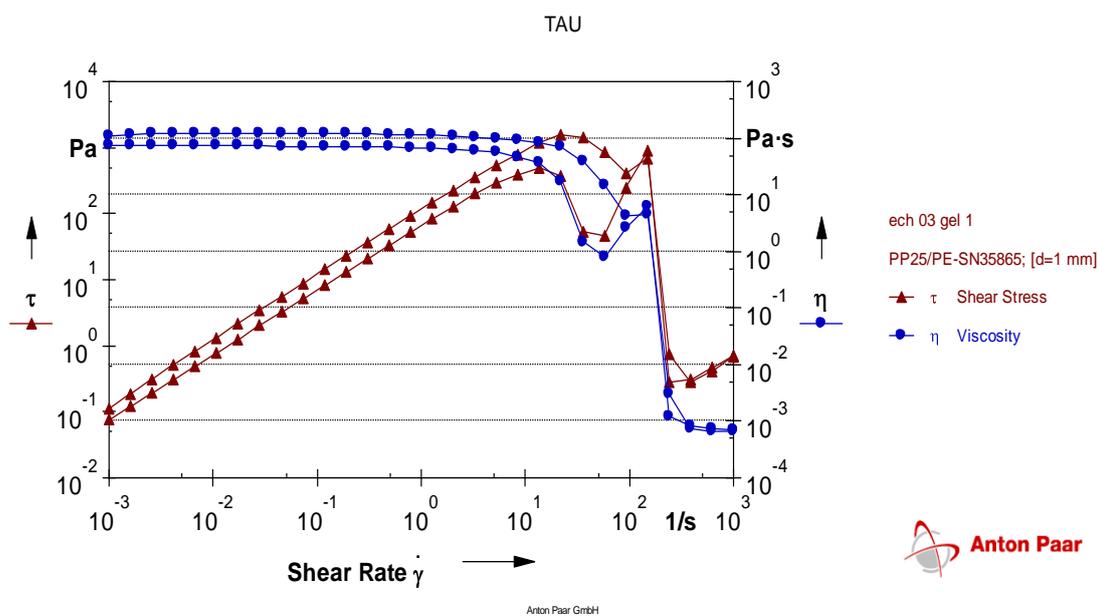


Figure 4.23. Courbes d'écoulement de V.org3

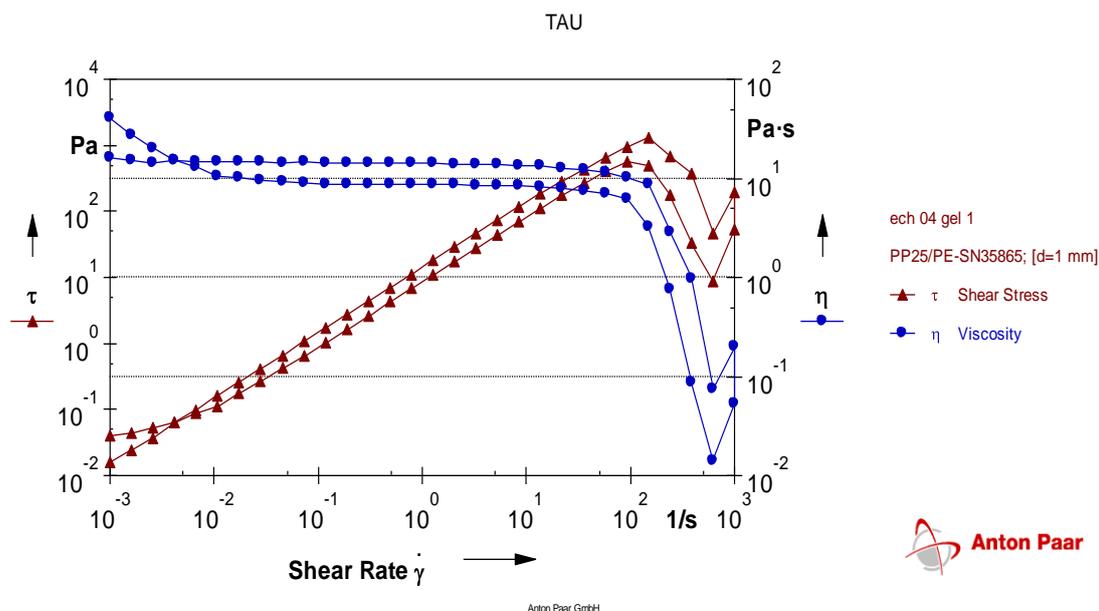


Figure 4.24. Courbes d'écoulement de V.org4

A faibles contraintes de cisaillement, les échantillons de véhicule organique se comportent comme un fluide newtonien, mis à part les échantillons 3 et 4 pour lesquels le comportement newtonien persiste jusqu'à des valeurs plus au moins élevées, au-delà de ces valeurs le fluide change de comportement qui devient rhéofluidifiant puis le véhicule organique reprend le comportement newtonien à fort cisaillement.

On remarque que la viscosité est inversement proportionnelle à la quantité de l'éthyle cellulose dans le véhicule c'est à dire que la viscosité croît avec l'augmentation du rapport de l'éthyle cellulose.

Pour le véhicule organique dont le rapport EC/ Terpinéol = 1/5, à grandes contraintes la courbe chute jusqu'à la viscosité de l'eau par contre pour le véhicule organique correspondant au rapport EC/ Terpinéol = 1/3, la viscosité descend jusqu'à 10^3 pa.s ce qui est recommandé pour l'étalement de la pâte.

Pour l'analyse relative à la perte au feu (LOI), des tests de cendre sont réalisés sur les différents véhicules. Une masse ($m = 4$ gr) du véhicule est mise dans un creuset en platine, chauffé à une température de $750\text{ }^\circ\text{C}$ dans un four (Carbolite furnace HF 1600) et pendant une durée de 10 minutes. Après l'application de la température de $750\text{ }^\circ\text{C}$ sur ces quantités considérables des véhicules, on a eu le même pourcentage de perte en masse pour tous les rapports qui tend vers 1 (5×10^{-4}

%) – valeur très négligeable. Cela prouve la propreté de l'éthyle cellulose, ce qui renforce son usage pour ce type de pâtes afin de jouer son rôle - temporaire - d'ajustement de viscosité et bien homogénéiser la partie solide des pâtes puis disparaître complètement sans laisser des traces après l'étape de la cuisson, afin de ne pas influencer (fausser) les propriétés électrique de la cellule solaire.

Les caractéristiques déterminées ont montré une ressemblance de résultats pour quelques propriétés à savoir le pH (pH = 5), la perte au feu (tend vers 100%), des valeurs plus au moins proches pour la densité et les indices de réfraction. L'ensemble de ces paramètres, ainsi que la viscosité sont proportionnels aux rapports solvant/polymère. Le choix d'un véhicule performant exige des tests de propriétés électriques de la pâte préparée et qui dépend de l'état de dépôt métallique obtenu. Notre choix préliminaire est axé sur les véhicules à des rapports (1/3, 1/5) qui d'après leurs caractéristiques et surtout celles de la viscosité peuvent assurer un bon étalement avec absence des fissures et des bulles d'air.

4.4. Conclusion

Notre étude confirme et argumente les résultats obtenus dans la plupart des investigations sur la constitution de véhicule organique des pâtes conductrices, concernant sa composition chimique en polymère (éthyle cellulose) et solvant organique (terpinéol) ainsi que son rôle pour l'ajustement de la viscosité de la pâte.

Cette étude a montré que le véhicule organique est composé de terpinéol comme solvant (confirmé par CCM, GC/ MS) et de l'éthyle cellulose comme polymère (confirmé par FTIR, RDX, GPC). Le choix de ce polymère dans ce type de préparation a été dicté par le fait que ce dernier possède les propriétés suivantes:

- solubilité dans une grande gamme de solvants organiques ;
- grande comptabilité avec les résines et les plastifiants ;
- possibilité de contrôle de la viscosité ainsi que la griffure (éraflure) ;
- favoriser l'adhésion et la consistance stable de la pâte.

Par ailleurs, ce polymère est considéré comme propre, il ne laisse aucune trace après l'étape de la cuisson. Il s'élimine complètement comme prouvé par le test des cendres (LOI).

Nous envisageons de faire une étude dans ce sens par la préparation de différents véhicules à base de d'autres polymères.

Les 04 échantillons préparés à différents ratios polymère/solvant ont été caractérisés par une série d'analyses. Finalement le choix a été pointé sur le rapport 1/5, car d'après ses caractéristiques et surtout celles de la viscosité, il peut assurer un bon étalement avec absence des fissures et des bulles d'air.

Nous pouvons espérer comme perspective une étude rhéologique de véhicule organique synthétisé pour la préparation des pâtes en optimisant les différents paramètres (vitesse et temps d'agitation ainsi que la température et le temps de chauffage) pour la préparation d'une pâte sérigraphique caractérisée par une dispersion homogène de ses différents constituants.

CHAPITRE 5

PATE CONDUCTRICE : APPLICATION AUX CELLULES SOLAIRES

5.1. Sélection de la composition de la pâte

Les contacts métalliques des cellules solaires sont réalisés par l'impression de pâtes conductrices à base de : fritte de verre, métal actif et liants organiques [35,40].

- Liant organique

Le choix du polymère et du solvant rajouté à la préparation des pâtes sont aussi primordiaux pour le contrôle de la viscosité que pour la passivité du polymère envers le matériau actif et la stabilité des pâtes.

Les polymères couramment utilisés sont composés de résine ou polymère tel que le méthacrylate, le méthyl méthacrylate, ou encore l'éthyle cellulose.

En ce qui concerne les solvants, on retrouve souvent l'emploi de propane diol, du terpinéol ou encore de l'acétate de carbitol.

Pour fabriquer notre pâte, nous avons utilisé notre véhicule organique synthétisé et caractérisé contenant les divers éléments qui disparaîtront au fur et à mesure des opérations :

- Un liant provisoire (L'éthyle cellulose EC) qui assure la cohésion de la couche après l'étape du dépôt et avant le traitement thermique ;

- Un solvant (le terpinéol) qui liquéfie le liant et permet un contrôle rhéologique de l'encre (paramètres important dans la préparation des encres) ;

Ce liant organique ne doit pas réagir avec le matériau actif ni avec le liant minéral.

- Liant minéral

C'est la fritte de verre qu'on nous avons synthétisée et caractérisée considérée comme un liant permanent car après traitement thermique et disparition du liant organique, c'est le liant minéral qui assure la cohésion de la couche.

Cette fritte qui est un verre fusible à hautes températures (600 à 900°C), possédant des propriétés d'adhérence à température ambiante. L'adhérence au

substrat et au matériau actif est de nature chimique et de nature physique avec des phénomènes d'ancrage mécanique dans la rugosité et la porosité du substrat et de la couche déposée.

Cette fritte de verre qui au lieu d'agir comme une « colle » utilise des oxydes pour assurer la cohésion avec le substrat et le matériau actif.

L'avantage du liant permanent est qu'une faible quantité est nécessaire. Les inconvénients sont, les températures de traitement thermique très élevée, et d'autre part ils interfèrent sur la conductance électrique des couches épaisses. Malheureusement, ils restent très flous sur les compositions utilisées car le liant permanent est une des clés de la réussite des couches épaisses et qui s'acquiert par un savoir-faire empirique. Dans notre application nous avons sélectionné la FV3 que nous avons synthétisé.

- Matériau actif (phase active)

Comme il a été montré, pour réaliser tous les éléments passifs des circuits électriques, les connexions métalliques, les fabricants utilisent des différents matériaux actifs tels que des poudres d'or, d'argent et de platine. Pour notre application, la matière de remplissage est constituée de grains très fin d'argent métallique dont les dimensions peuvent aller jusqu'à 10 μm . Les métaux ici utilisés sont l'argent pour la pâte de type n de la face avant et l'argent plus aluminium en face arrière. Quels que soient les matériaux utilisés, afin que la couche épaisse conserve les mêmes propriétés que le matériau initial, il faut respecter un certain nombre de conditions pour que la pâte traverse l'écran et pour que la couche épaisse conserve les mêmes propriétés que le matériau initial:

- Les particules doivent être très fines (inférieures à 10 μm) ;
- Les formes sphériques ou sphéroïdales lisses favorisent une bonne rhéologie;
- La distribution granulaire doit être étroite et homogène.

Dupont de Nemour [231] a trouvé que le maximum de compacité après cuisson obtenue pour une granulométrie centrée sur 1 μm . C'est pour cela qu'on nous avons utilisé les poudres dont la granulométrie est inférieure de 10 μm .

La métallisation par sérigraphie dans notre application est réalisée sur la face avec la pâte d'argent que nous avons préparé à base des constituants que nous avons synthétisé. Quant à la face notre arrière, nous avons utilisé une pâte Ag/Al commerciale.

5.2. Formulation de la pâte

L'adhérence sur le silicium et l'homogénéité du film conducteur sont les principales préoccupations pour la formulation de la pâte.

Après avoir défini la composition de la pâte, nous précisons son comportement suivant :

- La concentration de la poudre dans la pâte ;
- la manière dont la poudre est dispersée (manuellement ou mécaniquement).

Nous étudierons ensuite l'influence de la taille et la dispersité des poudres dans la pâte sur les propriétés électriques du film. Il faut souligner que la formulation des pâtes est complexe et fait intervenir beaucoup de savoir-faire. Les fabricants jouent énormément sur certains paramètres pour ajuster leurs pâtes [231], en particulier la nature du matériau actif, la taille des particules du matériau et du liant minérale, les proportions de matériau actif, de liant organique et de solvant, la nature du liant minéral et, l'ajout du dopant. La poudre intervient dans la formulation de la pâte non seulement par sa concentration, mais aussi par sa nature physique. Nous étudierons l'influence de la nature des poudres à travers l'analyse de leurs granulométries de différents films épais préparés à partir de ces poudres,

L'étude bibliographique, les tables de comptabilité, l'expérience antérieure au CRTSE ainsi que de nombreux essais ont conduit à une formulation figurant dans le tableau 5.1. Quatre échantillons de pâtes de différentes tailles des poudres ont été testés. Ces proportions répondent aux bonnes conditions de mouillage de la poudre et de viscosité des pâtes. Différentes tailles des poudres ont été testées.

Tableau 5.1. Composition des pâtes

Ingrédients	[%] Massique
Poudre Ag	70
Terpinéol + Ethyle -cellulose	25
Fritte de verre	5

Chaque échantillon de pâte d'argent a été préparé manuellement. La fritte de verre a été mixée avec le véhicule organique dans les mêmes pourcentages massiques.

La quantité de véhicule est fixée pour l'ensemble des préparations. La fritte de verre choisie pour nos expériences (FV3) contient 75% en poids d'oxyde de plomb, 20% d'oxyde de bore, 3.5% de dioxyde de silicium et 1.5% de l'alumine Al_2O_3 .

Le mélange des ingrédients étant manuel, plus il est soigné moins la pâte sédimente. Si on laisse les pâtes sédimenter, on remarque que la remise en suspension de la poudre est difficile; donc une formulation optimisée avec un bon mélange présentent des critères d'étalement convenables.

Un mélange continu grâce au roll mill évite la sédimentation des pâtes et les bulles d'air. Si la pâte est suffisamment fluide pour une bonne manipulation, alors la trame du tamis ne sera pas visible après séchage.

Afin de densifier les couches le plus possible, les poudres supportent un mouillage convenable des particules jusqu'à 75% en masse, car au-delà elles se dispersent très mal à cause de la présence de plus s particules très agglomérées. De plus, la taille des poudres obtenues par le protocole NaOH et celui des glycols sont moins importantes que celles des autres protocoles (NH_4OH , de glycérol, Carbitol et carbitol acétate). Pour cela nous avons sélectionné deux poudres ayant des granularités extrêmes et une autre dont la taille granulométrique se trouve entre les deux dernières: nommée respectivement P1- NH_4OH dont la taille des grains est $67\mu m$, P4-NaOH ($D_{50}= 16\mu m$) et P7-EG dont $D_{50} = 3.216\mu m$; proche de la poudre commerciale. La poudre P17 nous a servi de référence.

Après avoir bien mélangé et ajusté les constituants, nous passons à la caractérisation des pâtes. Les échantillons des pâtes préparées avec les poudres citées sont nommés respectivement : PP1- NH_4OH , PP4-NaOH, PP7-EG et PP17ref.

5.3. Analyse rhéologique des pâtes conductrices

La rhéologie des pâtes est une des caractéristiques les plus importantes, car c'est elle qui permet de contrôler l'aptitude de la pâte à être sérigraphiée [232,233]. Au cours de l'impression, la pâte est soumise à différentes contraintes suivant l'étape dans laquelle elle se trouve.

Dans un premier temps, la pâte est agitée dans son récipient à température ambiante et pour abaisser sa viscosité. Ensuite au cours de l'impression la pâte subit

une pression sous le passage de la raclette qui entraîne une seconde diminution de sa viscosité. Une fois que la pâte rentre en contact avec le substrat, celle-ci atteint son maximum de viscosité ce qui permet d'obtenir un motif de bonne définition. Lorsque l'écran se décolle du substrat, la viscosité de l'encre augmente jusqu'à revenir à sa valeur initiale qui fige le dépôt et évite l'écoulement de la pâte.

La caractérisation rhéologique (viscosité) des pâtes conductrices synthétisées a été réalisée par un rhéomètre de type Anton Paar. Les figures 5.1 et 5.2 présentent le comportement rhéologique des pâtes des poudres PP1-NH₄OH et PP4-NaOH correspondantes successivement aux tailles des grains de 67 μ m et 16 μ m.

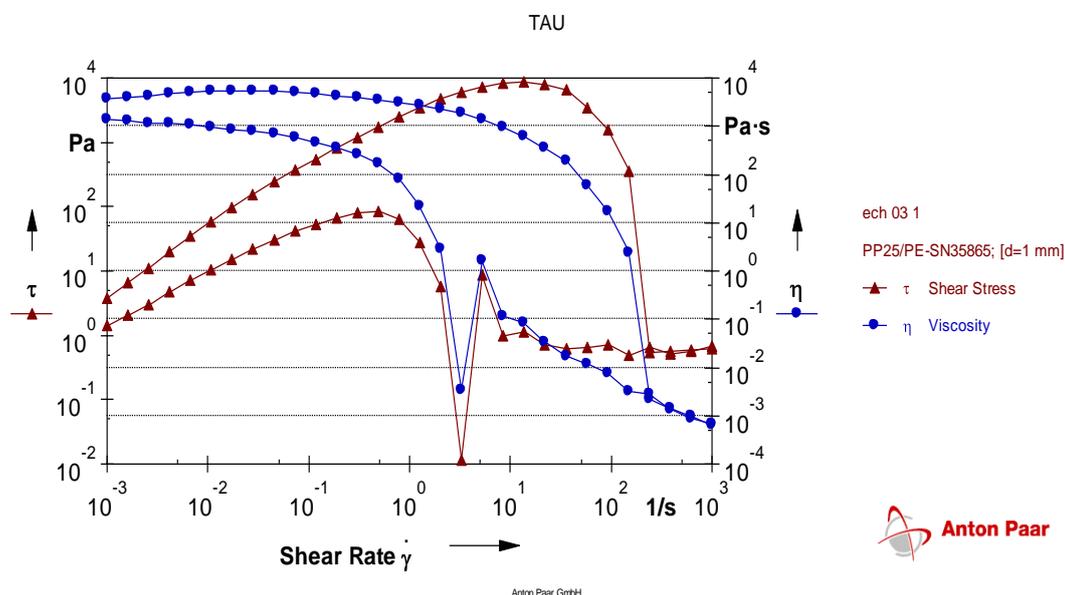


Figure 5.1. Cycle de montée et de descente à différents gradients de cisaillement- Tension de cisaillement en fonction du gradient de vitesse- Gradient de vitesse en fonction de la viscosité de la pâte PP1-NH₄OH

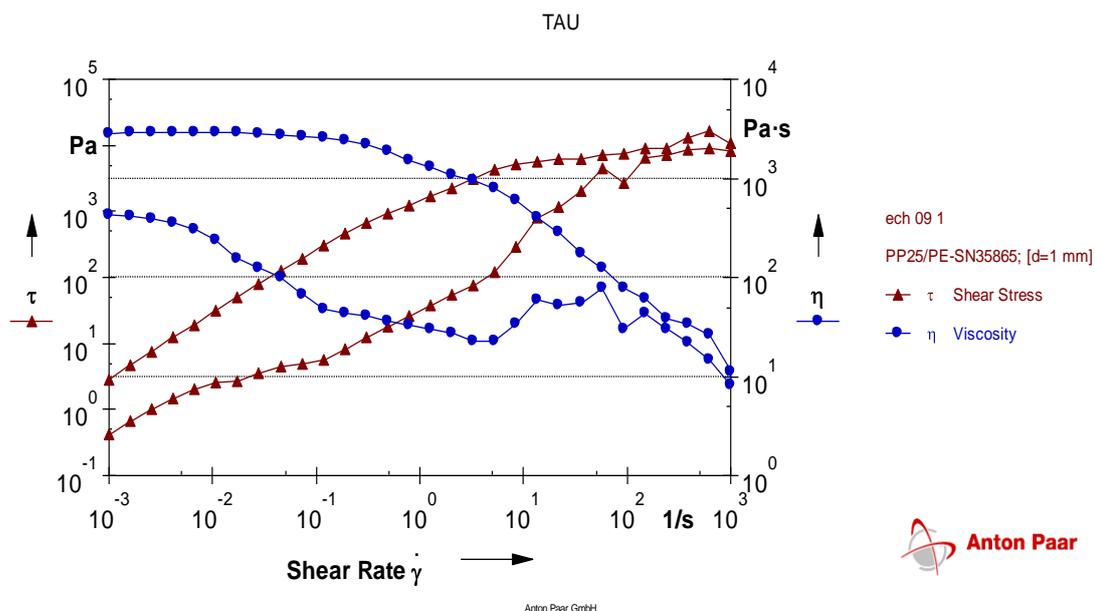


Figure 5.2. Cycle de montée et de descente à différents gradients de cisaillement- Tension de cisaillement en fonction du gradient de vitesse- Gradient de vitesse en fonction de la viscosité de la pâte PP4-NaOH

Les pâtes synthétisées avec les poudres de grande taille ont une viscosité supérieure par rapport à celle des poudres fines. Les différences granulométriques sont responsables de cette variation.

Quand la poudre possède des particules plus petite alors le nombre de particules est donc plus important dans les suspensions fabriquées à partir de cette poudre; ce qui explique un écoulement plus difficile des particules lorsqu'on applique un cisaillement sur ces pâtes.

Lorsque le tri cylindre écrase les agrégats, la proportion des particules unitaires augmente légèrement. C'est pourquoi la viscosité des pâtes réalisées à l'aide de tri cylindre est légèrement plus faibles que la viscosité de la suspension fabriquées par mélange manuel, donc la manière dont on mélange les poudres influe sur la viscosité des pâtes.

Certains fabricants préfèrent travailler avec des pâtes à comportement plastique ou pseudo plastiques (dont la viscosité varie avec le cisaillement et le temps de contrainte).

Les figures 5.3 et 5.4 présentent le comportement rhéologique des pâtes des poudres PP7-EG et PP17ref correspondantes successivement aux tailles des grains de $3.216\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$.

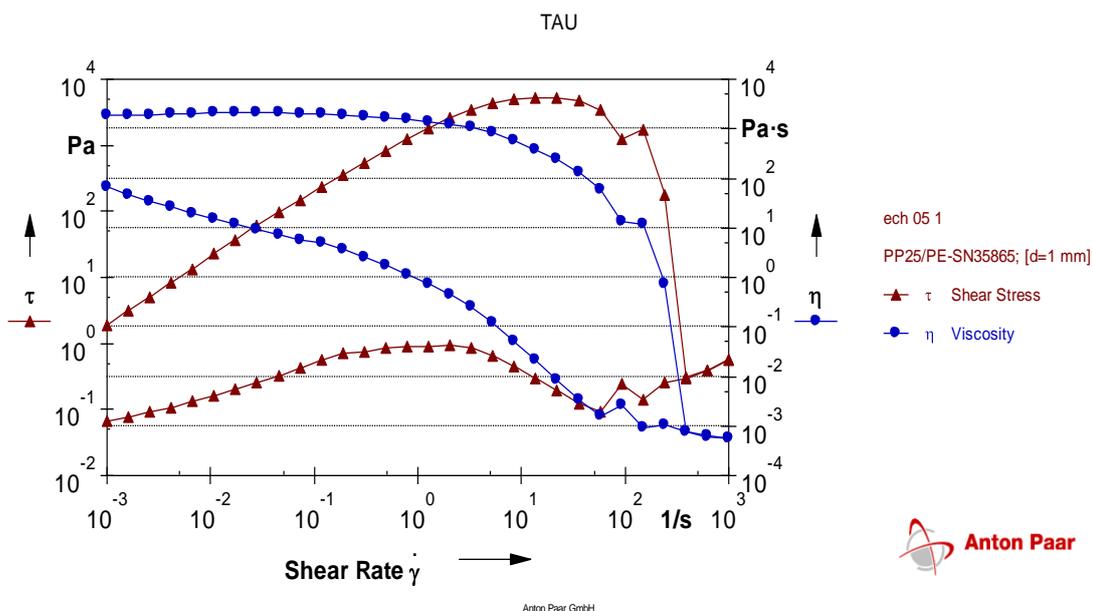


Figure 5.3. Cycle de montée et de descente à différents gradients de cisaillement- Tension de cisaillement en fonction du gradient de vitesse- Gradient de vitesse en fonction de la viscosité de la pâte PP7-EG

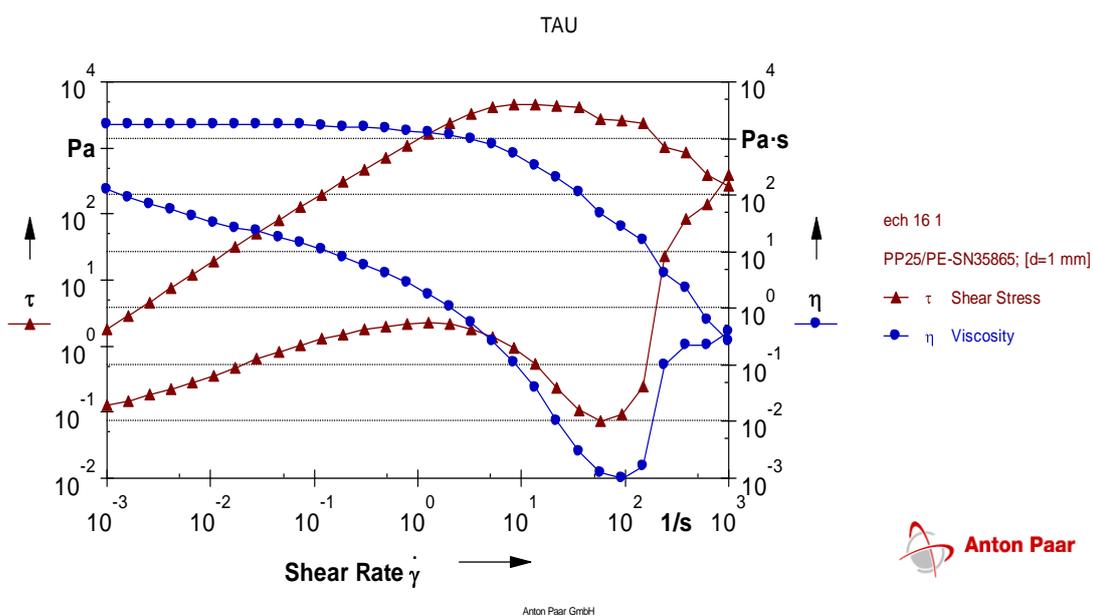


Figure 5.4. Cycle de montée et de descente à différents gradients de cisaillement- Tension de cisaillement en fonction du gradient de vitesse- Gradient de vitesse en fonction de la viscosité de la pâte PP17ref

A faible cisaillement, les courbes des deux formulations sont identiques: les suspensions sont presque de type Newtonien et ont le même ordre de grandeur de viscosité. A fort cisaillement, la formulation devient légèrement rhéofluidifiante. Ces pâtes ont toutes un comportement thixotropique.

Par ailleurs, de manière qualitative et pour une concentration de poudres donnée, le comportement rhéologique des suspensions contenant des particules de faible diamètre est meilleur que celui des pâtes contenant des particules de grandes tailles.

Voyons à présent l'influence de la taille de la poudre et de son mode de dispersion sur la viscosité d'une pâte. Quel que soit le comportement rhéologique de la pâte, sa viscosité influence certaines caractéristiques telles que, la tenue dimensionnelle des dépôts, l'état de surface de la couche l'apparition de manque de pâtes aux bordures de motifs. Quand la viscosité de la pâte est élevée, la reproduction exacte des dimensions du motif est bonne, mais l'état de surface est mauvais car lorsque l'écran se retire, on aperçoit plus au moins l'empreinte de la trame à la surface de la couche. Il s'est avéré aussi que ces pâtes ont une viscosité dépendante fortement de la manière dont on réalise le mélange.

5.4. Fabrication de la cellule solaire

La technologie des cellules solaires met en œuvre un grand nombre d'étapes élémentaires interdépendantes. Les étapes de réalisation des échantillons permettent de faire évoluer la plaquette depuis son état naturel (as-cut) vers un dispositif photovoltaïque. Dans cette partie, nous rappellerons brièvement la méthodologie suivie pour la fabrication des cellules solaires et nous mettrons l'accent sur la métallisation avec les pâtes que nous aurons synthétisées. Pour la réalisation des cellules solaires, nous avons utilisé comme matériau de base des plaquettes de silicium mono cristallin as-cut, de 4 inch de diamètre, d'une résistivité de 0.5 à 2.5 Ω -cm, d'orientation cristallographique <100> et de 450 μ m d'épaisseur.

Les principales étapes de fabrication des cellules solaires sont schématisées dans la Figure 5.5 [234].

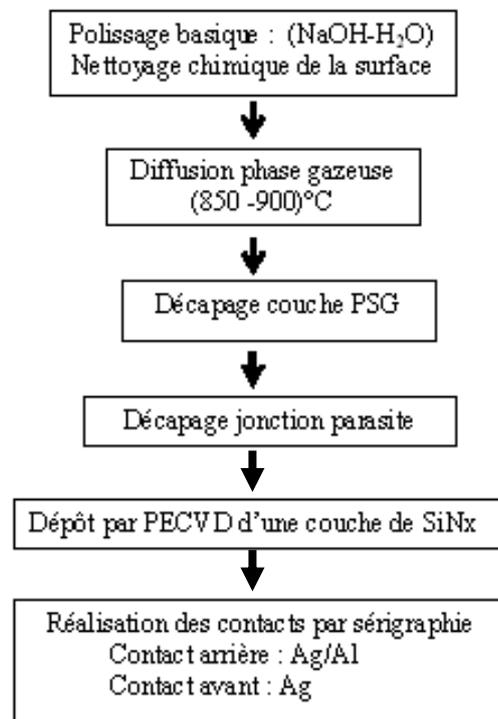


Figure 5.5. Schéma du procédé de fabrication de la cellule solaire

5.5. Sérigraphie et techniques de caractérisations des dépôts réalisés

Après la première opération de préparation de la pâte qui nécessite un maximum de prudence concernant son préparation et son homogénéisation, puis l'étude rhéologique et la mesure de la viscosité des pâtes qui doit être bien ajustée ainsi que son influence sur la qualité des dépôts ont été déjà présenté, nous entamons la partie métallisation. Cette deuxième partie consiste à optimiser le dépôt par sérigraphie pour une bonne adhérence et une faible résistance de contact sans détruire l'émetteur.

5.5.1. Métallisation par sérigraphie

La technique de sérigraphie est utilisée par l'industrie photovoltaïque dans plusieurs étapes du procédé de fabrication des cellules solaires à base de silicium, telles que la formation de jonctions [235,236]. C'est la technique utilisée au CRTSE pour le dépôt des contacts métalliques des cellules solaires, la métallisation [237] et les couches antireflets [238]. Pour cela un projet d'équipe a été initié concernant la

préparation et le comportement rhéologique des pâtes conductrices, objet de cette étude.

La technique consiste à imprimer une pâte sur la surface de la plaquette à travers des ouvertures fines dans un écran fait d'une toile de fils horizontaux et verticaux d'acier inoxydable. L'impression à travers l'écran se fait à l'aide d'une raclette pour accomplir le processus illustré dans la figure 1.4 (Chapitre 1). La pâte est alors séchée et traitée à haute température dans un four convoyeur.

Les contacts ohmiques sont réalisés afin de procéder à la collection des paires électron-trou photogénérés, sur les deux faces de la plaquette avant et arrière. Dans le domaine photovoltaïque, ces contacts sont réalisés exclusivement en utilisant des pâtes métalliques possédant des propriétés spécifiques, l'Argent (Ag) pour la face avant et Argent/Aluminium (Ag/Al) sur la face arrière. Cette réalisation permet la collecte du courant photogénéré et notre structure devient un générateur photovoltaïque (PV).

Concernant la face avant, du point de vue optique, le taux de couverture doit être faible car la surface cachée par la métallisation est inactive. Néanmoins, la face arrière ne présente pas de difficultés majeures. Du point de vue électrique, le drainage des photo porteurs doit se faire avec le minimum de chute de tension dans le semiconducteur comme dans le métal. Cette démonstration nous montre l'importance de réalisation de très fines mais épaisses lignes de contact pour offrir une surface libre maximale avec une résistance série acceptable. La résistance série introduite affecte le facteur de forme, et par suite le rendement de conversion de la cellule solaire. C'est pour cela qu'il faut améliorer considérablement la géométrie des grilles de prise de contact sur la face avant.

5.5.2. Le recuit

Les dépôts sont suivis d'un recuit simultané dans un four à tapis roulant (BTU). Au cours de frittage, la présence de cette fritte provoque l'apparition d'une phase liquide. Les performances des films réalisés ont été donc comparées. Il est donc possible de sélectionner indifféremment l'une ou l'autre des formulations.

Pour le régime de recuit, nous choisissons la plupart du temps des rampes de montée et de descente de l'ordre 30 à 20°C/min (Figure 5.6). Cela permet au liant organique de s'évaporer doucement sans fissurer la couche et au liant minéral de se solidifier sans trop de contrainte mécanique. En ce qui concerne la descente en

température, celle-ci est également importante car elle permet d'éviter des chocs thermiques néfastes pour les propriétés finales de la couche épaisses telles que son adhésion au substrat. Le résultat de ces phénomènes est que la température et le temps de palier passent par un optimum que l'on cerne bien souvent expérimentalement. En général les paramètres critiques du profil de recuit sont les débits de l'atmosphère (N_2), les vitesses de rampe, la température de pic et la vitesse de refroidissement. La durée totale du recuit s'effectue généralement en moins de 2 min.

Le choix du traitement thermique est très délicat et dépend aussi d'autres critères [37, 239], tels que les constituants de la pâte et il influe sur les réponses électriques recherchées pour des films conducteurs: (forte ou faible résistance, adhérence de la couche au substrat...). Par exemple d'après Béatrice RIVIERE, l'augmentation de la proportion de la poudre métallique améliore l'ensemble des propriétés des films épais de 10 à 15%, c'est pour cela qu'elle a étudié une formulation contenant 85% de poudre [40].

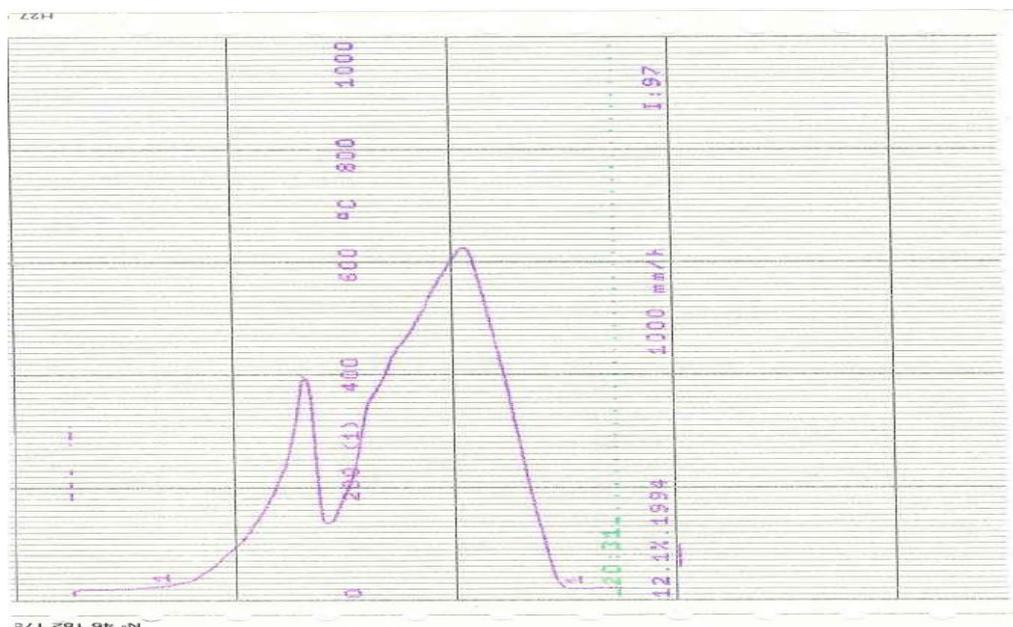


Figure 5.6. Profils de température de recuit dans le four BTU

La volonté d'avoir à la fois une bonne continuité entre le substrat et la couche conductrice (tenue mécanique de la couche) et une bonne continuité entre le matériau actif et le silicium (faible résistivité de la couche) est bien souvent contradictoire. D'une part quand l'interface substrat-argent s'améliore avec la

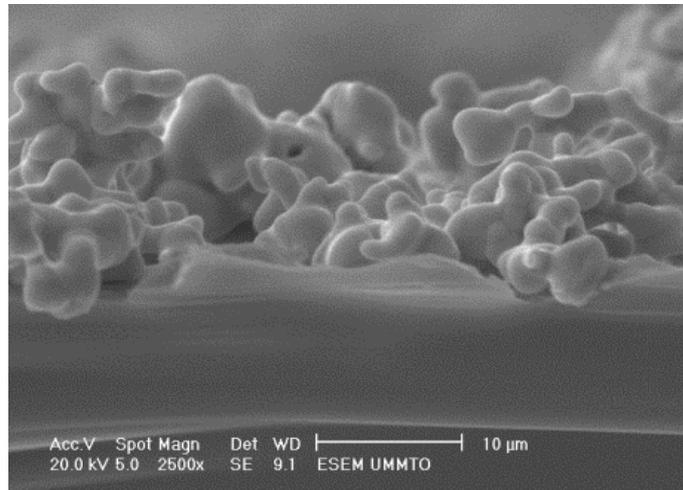
température et le temps de frittage, d'autre part l'argent continue de se coller au substrat, à ce moment l'interface matériau actif-silicium se détruit progressivement, puisque il y aura réaction entre les deux et donc disparition de l'interface et changement de propriétés pour le matériau actif.

Un même profil de température peut avoir des effets très différents suivant le choix :

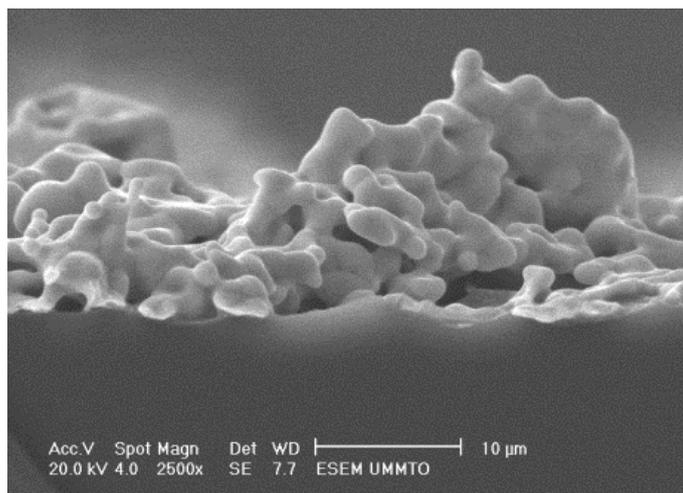
- > du liant organique (température et rapidité de décomposition),
- > du liant minéral (température de ramollissement et coefficient de dilatation),
- > du matériau actif (temps de frittage).

5.5.4. Morphologie des contacts métalliques

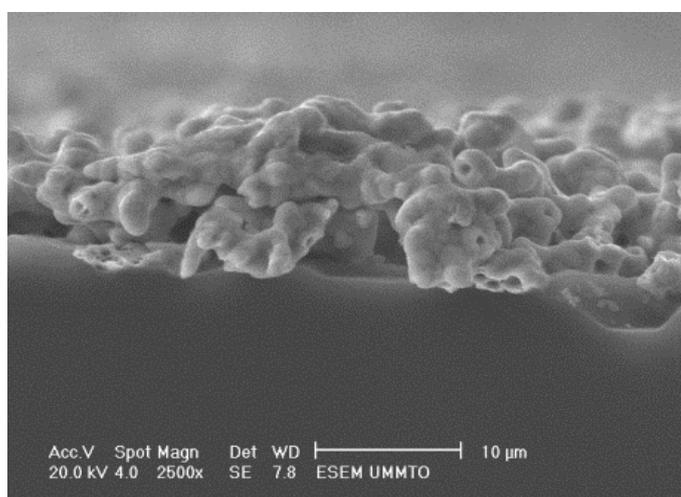
Nous interprétons brièvement les techniques de caractérisations utilisées spécifiquement pour les dépôts réalisés à savoir les mesures de continuité du film conducteur déposé: leur rugosité et leur compacité (porosité) par MEB qui nous renseignent sur l'état de surface des films d'argent déposés des cellules préparées à partir de ces pâtes : CS.PP1-NH₄OH, CS.PP4-NaOH, CS.PP7-EG et CS. PP17ref, comme le montre la Figure 5.7.



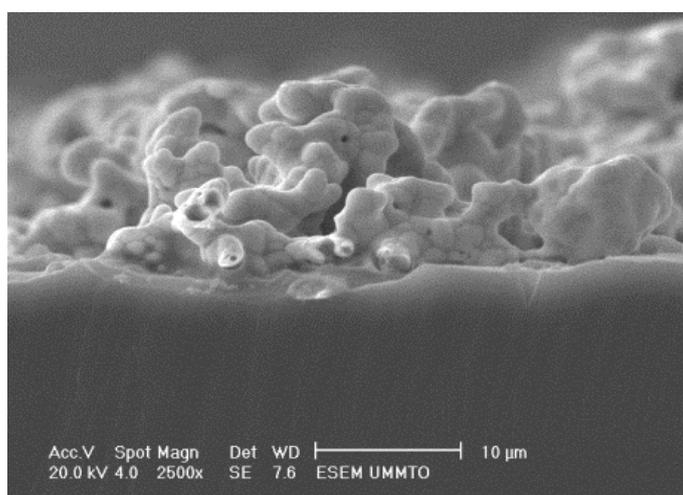
CS.PP₄NaOH



CS.PPNH₄OH



CS.Réf PP17



CS.PP7-EG

Figure 5.7. Photos MEB des contacts métalliques

Comme nous pouvons le voir, il existe beaucoup de paramètres dans la réalisation d'une couche conductrice d'argent, et bien souvent ils sont des effets contradictoires, pour l'obtention de dépôts de qualité. De nombreux fabricants (Du Pont de Nemours, Héraeus, ESL) ont réalisé des études de compréhension et d'optimisation du procédé, mais qui restent un savoir-faire industriel non publié.

5.6. Etude de l'influence de la taille des grains d'argent sur les performances des cellules

Afin d'étudier l'influence de la taille des grains d'Ag sur les performances de la cellule, nous avons fabriqué 4 cellules solaires avec les pâtes préparées contenant des poudres de taille distinctes en maintenant les pourcentages de la fritte de verre et le véhicule organique constants comme le récapitule le Tableau 5.2. La dénomination de ces cellules est la suivante : CS.PP1-NH4OH, CS.PP4-NaOH, CS.PP7-EG et CS. PP17ref.

Tableau 5.2. Pourcentages massiques des constituants

Référence	Ag [%]	FV [%]	VO [%]	Taille moy. [μm]
CS. PP1-NH4OH	70	5	25	67
CS. PP4-NaOH	70	5	25	16
CS. PP7-EG	70	5	25	3.216
CS. PP17ref	70	5	25	3

5.6.1. Caractérisation I(V)

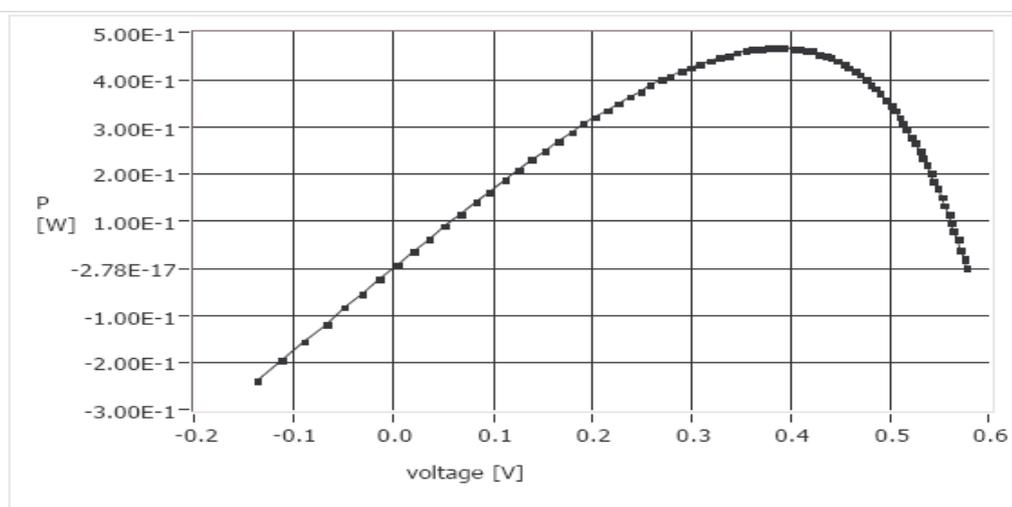
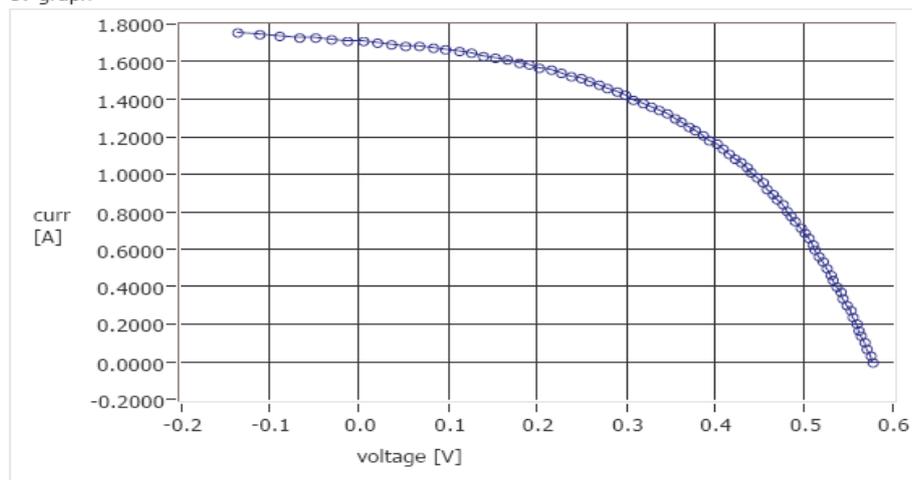
Les caractérisations I(V) sous éclairage ont été effectuées dans les conditions standards : AM 1.5 à 25°C et 1000W/m² en utilisant le simulateur solaire Fraunhofer.

La caractérisation I(V) de l'échantillon CS. PP7-EG est présentée ci-dessous par la Figure 5.8. Les performances électriques de toutes les cellules caractérisées sous conditions standards sont présentées dans le Tableau 5.3 qui regroupe les performances des 4 cellules préparées.

Tableau 5.3. Performances des 4 cellules préparées

Réf/ pâte	Isc (A)	Voc (mv)	Im (A)	Vm (mv)	FF (%)	η (%)
CS. PP1-NH ₄ OH	1.200	578	0.732	394	38	3.4
CS. PP4-NaOH	1.532	577	0.937	338	35.7	4.1
CS. PP7-EG	1.709	578	1.201	389	47.2	6.0
CS. PP17ref	1.829	580	1.309	372	45.9	6.2

IV graph

**Results:**

Efficiency [%]	Isc	Impp	FF	Irradiance
6.0	1.7094 A	1.201 A	47.2 %	1000.0 w/ m ²
Pmax	Voc	Vmpp	Mean Temperature of DUT	Mismatch
0.467 W	0.578 V	0.389 V	25.0 °C	1.0000

Figure 5.8. Caractérisation I(V) de l'échantillon

5.6.2. Caractérisation par TLM (Transmission Line Method)

La caractérisation TLM a été réalisée sur les cellules fabriquées avec le motif incrusté dans la grille collectrice. Des mesures de résistance pour chaque distance sont effectuées à partir des caractéristiques I(V) pour chaque distance TLM.

La résistance de contact est déduite par le tracé de la résistance en fonction de la distance dont la relation théorique est donnée par l'équation :

$$R = R_{sq} \frac{d}{Z} + 2R_c$$

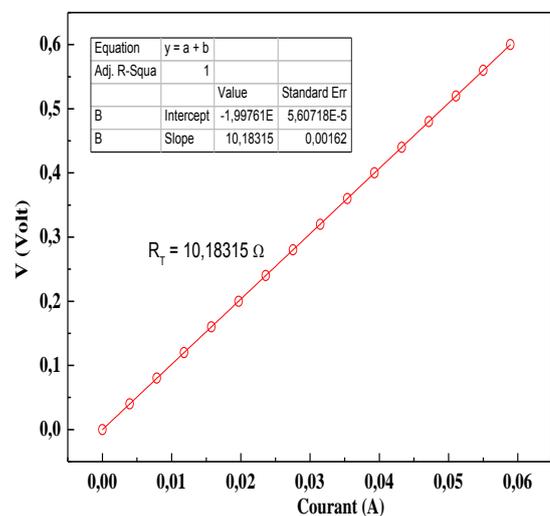
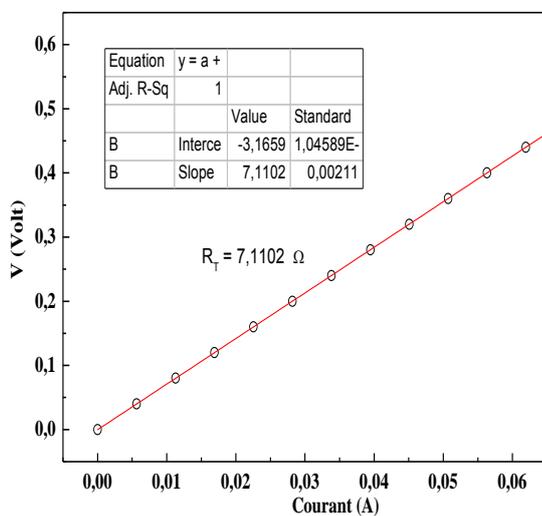
Où R est la résistance mesurée entre deux contacts, d est la distance entre deux contacts, R_{sq} est la résistance carrée de la couche, Z est la longueur des contacts et, R_c est la résistance de contact.

La résistance de contact est la moitié de la valeur à l'intersection de la pente R(d) avec l'axe des ordonnées.

La résistivité spécifique de contact est déterminée par la relation :

$$\rho_c = R_c \times L_T \times Z$$

Les Figures 5.9 et 5.10 présentent les caractéristiques I(V) pour 4 distances du motif TLM et le tracé des résistances en fonction des distances TLM, respectivement.



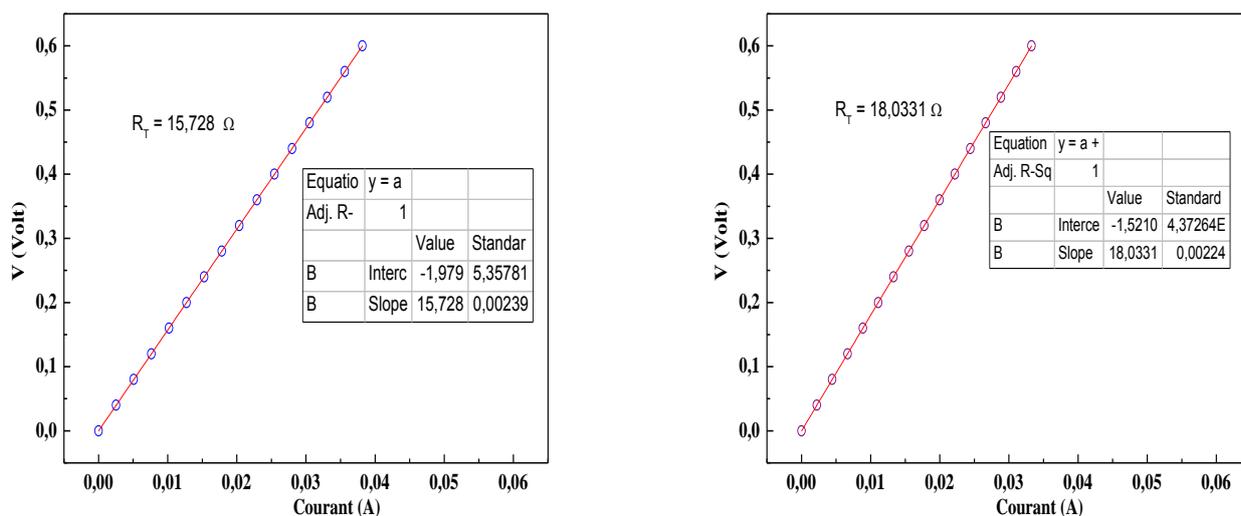


Figure 5.9. Caractéristiques I(V) pour 4 distances du motif TLM

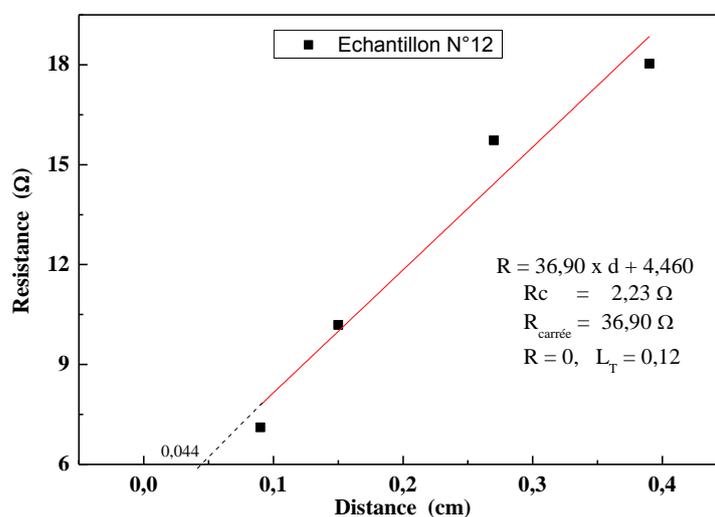


Figure 5.10. Tracé des résistances en fonction des distances TLM

Les valeurs des résistances de contact, les résistances par carrée, les résistivités spécifiques ainsi que les LT sont données dans le Tableau 5.4.

La même procédure a été suivie pour toutes les pâtes préparées (CS.PP1-NaOH ; CS. PP4-NaOH ; CS. PP7-EG ; CS. PP17ref). Les résultats de cette caractérisation sont résumés dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4. Résistances de contact, résistances par carrée, résistivités spécifiques et L_T

Réf pâtes	Résistance de contact $R_c(\Omega)$	Résistance par carrée $R_{carré}(\Omega/carré)$	L_T (cm)	Résistivité spécifique $\rho_c(\Omega.cm^2)$
CS. PP1-NH₄OH	4.94	19.65	0.330	0.43
CS. PP4-NaOH	3.70	12.55	0.175	0.39
CS. PP7-EG	2.35	12.15	0.154	0.35
CS. PP17ref	2.31	11.98	0.182	0.41

5.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en œuvre les techniques de caractérisations structurales et électriques $I(v)$ et TLM pour l'analyse des cellules photovoltaïques en nous basant sur les contacts déposés par les pâtes que nous avons fabriquées à partir de nos poudres sélectionnées: PP1-NH₄OH, PP4-NaOH, PP7-EG et PP17 ref.

Ces caractérisations (MEB, $I(V)$, TLM) effectuées ont permis d'étudier la qualité du dépôt métallique. Les mesures sous éclaircissement donneront accès au rendement, au facteur de forme, à la tension de circuit ouvert et au courant de court-circuit. Ces propriétés nous ont permis d'analyser les performances des 4 cellules.

En effet, pour le film déposé avec le procédé de sérigraphie sur le substrat de silicium de la cellule CS. PP4-NaOH, un rendement de (4.1%) a été obtenu. En diminuant la taille des particules d'argent de l'ordre 16 μ m pour cette poudre, on remarque que le rendement a augmenté pour passer de 4.1 à 6.0%, valeur proche de celle obtenue avec la poudre commerciale CS.PP17 ref.

La cellule photovoltaïque CS.PP1-NH₄OH préparée avec PP1-NH₄OH ayant une granulométrie de 67 μ m a donné un rendement faible de 3.4%, ce qui est logique par rapport aux propriétés indésirables du film métallique déposé que peut causer cette forte taille. A l'instar des rendements publiés dans la littérature [240-242] qui annoncent des rendements élevés, nos résultats restent faibles. Il est évident que ceci ne peut être attribué uniquement à la préparation des pâtes, car le process de

fabrication des cellules passe par plusieurs étapes interdépendantes, si l'une dévie tout le dispositif en subira les conséquences.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Aujourd'hui le photovoltaïque représente une sérieuse alternative aux énergies non-renouvelables qui sont imposées à disparaître. Il faut cependant continuer à investir dans la recherche photovoltaïque pour aller dans le sens d'un développement durable accompagné d'une moindre pollution et surtout à faible coût.

L'objectif de ce travail était d'optimiser la préparation de la pâte conductrice destinée à la métallisation de la grille de collecte des cellules solaires conventionnelles à base de silicium multicristallin. En particulier, il s'agissait d'une mise en évidence d'un compromis entre les poudres d'argent synthétisées dans le cadre de notre étude et les autres constituants de la pâte en l'occurrence la fritte de verre et le véhicule organique.

Pour mener ce travail de la synthèse des poudres d'argent, deux volets ont été explorés dans la réduction chimique du sel d'argent AgNO_3 .

- Dans une première phase, nous avons, étudié les effets des paramètres influençant les caractéristiques structurales des poudres d'argent; pour cela on s'est basé sur la basicité du milieu basique en optimisant les concentrations de deux bases : NH_4OH et NaOH , en modifiant à chaque fois le rapport massique ($[\text{AgNO}_3]/ [\text{Base}]$).

Dans cette étude la caractérisation des poudres obtenues a montré que la cristallinité et la morphologie est très influencée par la concentration de la base dans le milieu réactionnel.

- En deuxième lieu, la synthèse est effectuée avec les polyols. Ce procédé a été également utilisé avec succès et a abouti au métal d'argent réduit en poudre dans une forme finement dispersée. Les polyols ont été testés à proximité de leurs points d'ébullition avec AgNO_3 dissous sous agitation dans le polyol. La température de réaction a été fixée entre 10 et 20°C sous le point d'ébullition du polyol. Le rapport molaire du précurseur de polyol a été fixé à 0.1, pour chaque polyol.

Les produits chimiques utilisés sont des réactifs du commerce en l'occurrence: l'éthylène glycol (EG), le di-éthylène glycol (DEG), le propylène glycol (PG). Les

particules d'argent sont synthétisées dans les mêmes conditions pour les 3 glycols. D'autre part, les poudres fines d'argent ayant une forme sphérique et taille uniforme de l'ordre nanométrique avec une distribution de taille étroite sont obtenues en parallèle. Les résultats montrent que les glycols en présence du PVP conduit à une réduction d'AgNO₃ en suspension stables de nanoparticules d'argent ayant une meilleure distribution.

Dans le glycérol deux expériences ont été réalisées en absence et présence du PVP à une température proche du point d'ébullition de ce polyol. La conversion du sel d'argent en particules d'argent a été effectuée à un rendement aux alentours de 44%. Les résultats obtenus montrent ce polyol a un grand contrôle sur la taille des particules; confirmé par la poudre fine avec une pureté élevée, la taille uniforme, la morphologie sphérique, la bonne cristallinité des poudres obtenues par l'addition du PVP. Dans tout le processus polyol appliqué, le PVP démontre une réduction de la taille des particules de l'ordre micrométrique vers l'ordre nanométrique. Ce résultat est considéré très intéressant.

Concernant le véhicule organique utilisé pour ajuster la viscosité de la pâte. Sa composition chimique en polymère et solvant organique utilisés dans un rapport spécifique a ont été confirmés.

Notre étude a montré que le véhicule organique est composé de terpinéol comme solvant (confirmé par CCM, GC/ MS) et de l'éthyle cellulose comme polymère (confirmé par FTIR, DRX et GPC).

- Le choix de ce polymère dans ce type de préparation a été dicté par le fait que ce dernier possède des propriétés :
- De solubilité dans une grande gamme de solvants organiques ;
- Une grande comptabilité avec les résines et les plastifiants ;
- Possibilité de contrôle de la viscosité ;
- Favoriser l'adhésion temporaire et la consistance stable de la pâte ;
- Ce polymère considéré propre, ne laisse aucune trace après l'étape de la cuisson. Il s'élimine complètement comme prouvé par le test des cendres (LOI).

Une sélection des poudres fines de la série synthétisée a été effectuée dont le but de préparer des pâtes conductrices, en vue d'une application ultérieure de la métallisation de la grille métallique des cellules solaires.

A faible cisaillement, le comportement rhéologique des pâtes est identique, elles se comportent comme un fluide Newtonien. A fort cisaillement, le comportement devient rhéofluidifiant puis elles reprennent le comportement Newtonien. Ces pâtes ont toutes un comportement thixotropique.

Par ailleurs, de manière qualitative et pour une concentration de poudres donnée, le comportement rhéologique des suspensions contenant des particules de faible diamètre est meilleure que celui des pâtes contenant des particules de grandes tailles.

L'influence de la taille des poudres et de son mode de dispersion sur la viscosité d'une pâte a été étudiée.

Les résultats obtenus dans la plus part de nos investigations sur la rhéologie des pâtes montrent que sa viscosité influence certaines caractéristiques telles que, la tenue dimensionnelle des dépôts, l'état de surface de la couche l'apparition de manque de pâtes aux bordures de motifs.

Les propriétés électriques et structurale de la couche conductrice ont été déterminées par les techniques de: I(v), TLM et MEB.

Avant le frittage les résultats ont montré que les pâtes déposées sur le Silicium par la technique de sérigraphie présentaient des propriétés macroscopiques proches de la commerciale, à savoir une structure et un comportement rhéologique presque identique. Par contre, après le frittage la morphologie du film conducteur correspondant aux poudres ayant une taille granulométrique plus au moins important ($> 10\mu\text{m}$) est différente : le dépôt est granulaire ce qui traduit que la couche déposée manque de compacité, d'uniformité et planéité. Cela est interprété par le phénomène de décantation de la partie lourde (ou la phase solide de la pâte) pour les poudres dont la taille est importante (élevée) ; c'est-à-dire que le mélange des différents constituants ne sont pas maintenus homogène. Cela est dû au manque d'agent d'homogénéisation (Plastifiant) nécessaire pour les poudres non fines.

Comme perspectives dans le process expérimental, nous comptons :

- Améliorer les protocoles de synthèse des différents constituants de la pâte : la poudre d'argent, le véhicule organique et la fritte de verre, en jouant sur les autres variables expérimentales comme la vitesse et le temps d'agitation, la température et le temps de chauffage, la synergie entre différent agents réducteurs.

- Optimiser les différents paramètres de préparation de la pâte : le temps d'agitation, la manière de mixtion des différents constituants de la pâte et l'utilisation des plastifiants et des agents dispersants.

Ce travail de recherche a ouvert la voie à de nombreuses pistes d'investigations prometteuses permettant d'améliorer d'avantage le rendement de conversion, cela sera possible en corrigeant les différentes étapes de fabrications des cellules solaires en commençant par la fabrication du lingot et son découpage.

Une étude technico-commerciale pour l'industrialisation de ce process de préparation des pâtes est souhaitée et la projetée sur l'échelle industrielle

APPENDICE A**LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES**

AgNO₃ : Nitrate d'argent

Al₂O₃ : Oxyde d'aluminium

BSF : Back Surface Field (Champ arrière)

B₂O₃ : Anhydride borique (Trioxyde de dibore)

CAR: anti reflecting coating (couche antireflet)

CCM: Chromatographie sur couche mince

CH₂O : Formaldéhyde

DSC / TGA: Balayage Calorimétrique Différentiel couplé avec la Thermogravimétrie

DRX : Diffraction des Rayons X

ECV : Electrochemical capacitance voltage

EC : Ethyle Cellulose

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

FF : Facteur de forme

GC : Chromatographie phase gazeuse

GC/MS : Chromatographie phase gazeuse couplée avec la spectroscopie de masse

GPC : Gel perméation chromatography

HPLC : Chromatographie phase liquide haute performance

I_{sc} (A) : Courant de court-circuit

I(V) : caractérisation courant/tension

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

NH₄OH : Ammonium hydroxide (ammoniac)

PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

RTP : Rapid Thermal Annealing

SEC: Chromatographie d'exclusion stérique

SiO₂ : Dioxyde de silicium

SM : Spectroscopie de masse

TLM: Transmission Line Method

PEG: Poly éthylène glycol

PbO : Oxyde de plomb

PV : Photovoltaïque

Xj(μm) : Profondeur de jonction

Voc (V) : Tension de circuit ouvert

η : Rendement de conversion de la cellule

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Stopic, S, Friedrich, B, Dvorak, P., "Synthesis of nanosized spherical silver powder by ultrasonic spray pyrolysis", *Metall*, V. 60, n° 6, (2006), 377-382.
2. Starowicz, M., Stypuła, B., Banas, J., "Electrochemical synthesis of silver nanoparticles", *Electrochemistry Communications*, V. 8, n° 2, (February 2006), 227–230.
3. Chau, J. L. H., Hsu, M.K., Hsieh, C.C., Kao, C.C., "Microwave plasma synthesis of silver nanopowders", *Materials Letters*, V. 59, n° 8-9, (April 2005), 905–908.
4. Nersisyan, H.H., Lee, J.H., Son, H.T., Won, C.W., Maeng, D.Y., "A new and effective chemical reduction method for preparation of nanosized silver powder and colloid dispersion", *Materials Research Bulletin*, V.38, n°6, (May 2003), 949–956.
5. Wang, H., Qiao, X., Chen, J., Ding, S., "Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.256, n°2-3, (April 2005), 111–115.
6. Sharma, V. K., Yngard, R. A., Lin, Y., "Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities", *Advances in Colloid and Interface Science*, V.145, n°1-2, (January 2009), 83–96.
7. Jackson, J. B., and Halas, N. J., "Silver Nanoshells: Variations in Morphologies and Optical Properties", *The Journal of Physical Chemistry B*, V.105, n°14, (March 2001), 2743–2746.
8. Pillai, Z. S., Kamat, P. V., "What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method?" *The Journal of Physical Chemistry B*, V.108, n°3, (December 2003), 945–951.
9. Leopold, N., and Lendl, B., "A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride", *The Journal of Physical Chemistry B*, V.107, n°24, (May 2003), 5723–5727.
10. Chen, J.P., Lim, L.L., "Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals", *Chemosphere*, V.49, n°4, (October 2002), 363–370.
11. Kim, K. D., Han, D. N., Kim, H. T., "Optimization of experimental conditions based on the Taguchi robust design for the formation of nano-sized silver particles by chemical reduction method", *Chemical Engineering Journal*, V.104, n°1–3, (November 2004), 55–61.

12. Nickel , U., Castell , A. Z., Pöpl , K., and Schneider, S., “A Silver Colloid Produced by Reduction with Hydrazine as Support for Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, *Langmuir* , V.16, n°23, (November 2000), 9087–9091.
13. Fukuyo, T., Imai, H., “Morphological evolution of silver crystals produced by reduction with ascorbic acid”, *Journal of Crystal Growth*, V.241, n°1–2, (May 2002), 193–199.
14. Qin, Y., Ji, X., Jing, J., Liu, H., Wu, H., Yang, W., “ Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.372, n°1–3, (December 2010), 172–176.
15. Chou , K.S., Ren, C. Y., “Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method”, *Materials Chemistry and Physics*, V.64, n°3, (May 2000), 241–246.
16. Kvítek, L., Pucek, R., Panacek, A., Novotny, R., Hrbac, J., and Zboril, R., “The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis ”, *Journal of Materials Chemistry* , V.15, n°10, (Jan 2005), 1099-1105.
17. Moudir, N., Boukennous, Y., Moulai-Mostefa, N., Bozetine, I., Maoudj, M., Kamel, N., Kamel, Z., Moudir, D., “Preparation of Silver Powder used for Solar Cell Paste by Reduction Process”, *Energy Procedia*, V.36, (August 2013), 1184–1191.
18. Sinha, A., Sharma, B.P., “Preparation of silver powder through glycerol process”, *Bulletin of Materials Science*, V.28, n° 3, (June 2005), 213–217.
19. Mafune, F., Kohno, J.Y., Takeda ,Y., and Kondow, T., “Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution”, *The Journal of Physical Chemistry B*, V.104, n° 39, (September 2000), 9111–9117.
20. Dong, X., Ji, X., Jing, J., Li, M., Li, J., and Yang, W., “Synthesis of Triangular Silver Nanoprisms by Stepwise Reduction of Sodium Borohydride and Trisodium Citrate”, *The Journal of Physical Chemistry C*, V.114, n° 5, (January 2010), 2070–2074.
21. Rivas , L., Sanchez-Cortes , S., García-Ramos , J. V., and Morcillo, G., “Growth of Silver Colloidal Particles Obtained by Citrate Reduction To Increase the Raman Enhancement Factor”, *Langmuir*, V.17, n° 3, (January 2001), 574–577.

22. Gils, P. S., Ray, D., Sahoo, P. K., "Designing of silver nanoparticles in gum arabic based semi-IPN hydrogel ", International Journal of Biological Macromolecules, V.46, n°2, (March 2010), 237–244.
23. Darroudi, M., Ahmad, M. B., Zak, A. K., Zamiri, R. and Hakimi, M., "Fabrication and Characterization of Gelatin Stabilized Silver Nanoparticles under UV-Light", International Journal of Molecular Sciences, V.12, n°9, (September 2011), 6346-6356.
24. Claverie, A., "Etat de l'Art Mondial de la Technique Photovoltaïque et Politiques de Promotion". Séminaire sur l'Electricité Photovoltaïque, Nice, (1994), 13 p.
25. Mathieu, H., "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", Ed Masson, Paris, (1990), 473p.
26. Orgeret, M., "Les piles solaires, le composant et ses applications", Ed Masson, Paris (1985), 247 p.
27. Lelievre, J-f., " Elaboration de SiNx : H par PECVD : Optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïque ", thèse de Doctorat, INSAL, Lyon, (2007).
28. Ricaud, A., "Photodiode à semi-conducteur dans : Photopiles solaires - De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés", Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1997), 51 p.
29. Green, M.A., "Solar cells ", Ed .University of new Sought Wales, (1992), 336p.
30. Maoudj, M., Tayour, F., Amrani, A. E., Boukennous, Y., Kaddour, R. S., Bekhtari, A., et Moussi, A., " Influence du pic de température des recuits RTP sur les propriétés électriques des cellules solaires au Si-mc ", 2nd International Conference on Renewable Energy. Bejaia, Algeria, (15-16 April,2012).
31. Marlow, G.S., Das, M.B., "The effects of contact size and non-zero metal resistance on the determination of specific contact resistance," Solid-State Electronics, V. 25, n° 2, (February 1982), 91-94.
32. M. Grau, Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres. Thèse de Doctorat de Lyon, (2012).
33. Ghannam, M., Sivoththaman, S., Poortmans, J., Szlufcik, J., Nijs, J., Mertens, R., and Overstraeten, R. V., " Trends In Industrial Silicon Solar Cell Processes", Solar Energy, V. 59, n°, 1-3, (January–March 1997), 101-110.

34. Lalauze, R., Pijolat, C., Tournier, G., Breuil, P., "Tin dioxide sensor a very complex device: physico-chemical and technological approach", *Electron Technology* 33 ½ (1999), 31-39.
35. S.Le Dren, *Elaboration de couches épaisses piézoélectriques déposées sur substrats pour des applications microtechniques*. PhD de l'INSA de Lyon, (2000).
36. M. Ferrato, Chartier T., Baumard G.F., Coudamy G. *Le déliantage des céramiques L'industrie Céramique*, 1999, n° 864, p 656-661.
37. Chable, Y., "Circuits hybrides à couches épaisses Monographies d'électronique", Ed Masson, Paris, (1993), 271p.
38. Monneraye, M., "Les encres sérigraphiables en microélectronique hybrides", *Acta Electronica* , V. 21, n°, 4, (1978), 263-281.
39. Grandou P., Pastour P., *Peintures et vernis, vol. I : Les constituants, liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants*, Paris, Hermann, 1966, XIX-944 p.
40. B. Rivière, *Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse. Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique*", Thèse de doctorat de Saint-Etienne, (2004).
41. B. Thuillier, *Caractérisation structurale des contacts ohmiques réalisés à partir d'encres métalliques sur cellules photovoltaïques en silicium multicristallin*. Thèse de doctorat de Lyon, (2001).
42. Khanna, P.K., Subbarao, V.V.V.S., "Nanosized silver powder via reduction of silver nitrate by sodium formaldehyde sulfoxylate in acidic pH medium", *Materials Letters*. V. 57 n° 15, (April 2003) 2242–2245.
43. Dai, Y., Deng, T., Jia, S., Jin, L., Lu, F., "Preparation and characterization of fine silver powder with colloidal emulsion aphrons", *Journal of Membrane Science*, V. 281, n° 1-2, (September 2006), 685-691.
44. Bray, J.L., *Non ferrous Production Metallurgy*. J. Wiley and Son, New York, (1947). p457.
45. Egleston, T., "The Metallurgy of Silver, Gold and Mercury in the United States", vol. 2, (New York: John Wiley & Sons, 1890, London, Office of Engineering), 458-459.
46. Pascal. P., "Nouveau traité de chimie minéral", V.3. Ed Masson et Cie, (1957), p 822.

47. Park, S., Seo, D., Lee, J., "Preparation of Pb-free silver paste containing nanoparticles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 313–314 (1 February 2008) 197–201.
48. Park, K., Seo, D., Lee, J., "Conductivity of silver paste prepared from nanoparticles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 313–314 (1 February 2008), 351-354.
49. Songping, W., Shuyuan, M., "Preparation of ultrafine silver powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCI", *Materials Chemistry and Physics*, V 89, n° 2–3, (February 2005), 423–427.
50. Songping, W., "Preparation of micron size flake silver powders for conductive thick films", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, V18, n° 4 (April 2007) 447–452.
51. Abdel-Aal, E.A., Farghaly, F.E., "Preparation of silver powders in micron size from used photographic films via leaching-cementation technique", *Powder Technology*, V 178, n° 1, 5 (September 2007), 51-55.
52. Jose, M., Sakthivel, M., "Synthesis and characterization of silver nanospheres in mixed surfactant solution", *Materials Letters*, V 117, (February 2014), 78–81.
53. Linderoth, S., and Morup, S., "Chemically prepared amorphous Fe-B particles: Influence of pH on the composition", *Journal of Applied Physics*, V. 67, n° 9, (1990), 4472
54. Yiping, L., Hadjipanayis, G.C., Sorensen, C.M. and Klabunde, K.J., "Magnetic properties of fine cobalt particles prepared by metal atom reduction", *Journal of Applied Physics*, V. 67, n° 9, (1990), 4502.
55. Mamun Ur Rashid, Md. Khairul Hassan Bhuiyan and M. Emran Quayum Dhaka., "Synthesis of Silver Nano Particles (Ag-NPs) and their uses for Quantitative Analysis of Vitamin C Tablets", *Univ. J. Pharm, Sci.* 12(1), (June 2013), 29-33.
56. Pauling, L., "General Chemistry", Dover Publications, ED Courier, Corporation, 2014, 992p.
57. N. Valim, Mechanistic study of silver nitrate during the selective catalytic reduction of NOX with ammonia over Ag/Al₂O₃. Thèse de Master en Science de Göteborg, Sweden, (2011).
58. Le, M.T., Kim, D.J., Kim, C.G., Sohn J.S., and Lee, J., "Nanoparticles of silver powder obtained by mechano-chemical process", *Journal of Experimental Nanoscience*, V. 3, n° 3, (September 2008), 223–228.

59. Pluym, T.C., Powell, Q.H., Gurav, A.S., Ward, T.L., Kodas, T.T., Wang, L.M., Glicksman, H.D., "Solid silver particle production by spray pyrolysis", *Journal of Aerosol Science*, V. 24, n° 3, (May 1993), 83-392.
60. Pingali, K.C., Rockstraw, D. A., and Deng, S., "Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate", *Aerosol Science and Technology*, V. 39, n° 10, (October 2005), 1010–1014.
61. Stopic, S., Dvorak, P., Friedrich, B., "Synthesis of nanopowder of copper by ultrasonic spray pyrolysis method", *World of Metallurgy Erzmetall* V.58, n° 4, (2005), 191-197.
62. Stopic, S., Gürmen, S., Friedrich, B., "Mechanism of synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis", *Journal of Metallurgy* V.11, (2005), 65-73.
63. Marinkovic, Z., Mancic, L., Maric, R, Milosevic, O., "Preparation of nanostructured Zn-Cr-O spinel powder by ultrasonic spray pyrolysis", *Journal of the European Ceramic Society*, V.21 n° 10-11 (August 2001), 2051-2055.
64. Xia, B., Lengorro, I. W. and Okyama, K., "Preparation of nickel powders by of nickel formate", *Journal of the American Ceramic Society*. V.84. n° 7, (July 2001), 1425-1432.
65. Peskin, R.L, Raco, R.J., "Ultrasonic atomization of Liquids, *Journal of the Acoustical Society of America*, V35, (1963), 1378-1381.
66. Messing, J.G., Zhang, S.C., Jayanthi, G. V., "Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis", *Journal American Ceramic Society* V 76, n° 11, (November 1993), 2707-2726.
67. Yang, S. Y., Kim, S. G., "Characterization of silver and silver/nickel composite particles prepared by spray pyrolysis", *Powder Technology*, (September 2004) V.146, n° 3, 8, 185-192.
68. Khan. Z., Al-Thabaiti, S. A., Obaid. A.Y., Al-Youbi A.O., "Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, V.82, n° 2, (February 2011), 513-517.
69. Nauta , W. J. H., Gyax, P.A., "Silver Impregnation of Degenerating Axon Terminals in the Central Nervous System: (1) Technic. (2) Chemical Notes", *Stain Technology*, V.26, n° 1, 8, (1951) 5-11.
70. Nasanen.R., "equilibrium in ammoniacal solution of silver nitrate", *Acta Chemica Scandinavica*, (1947), 763-769.

71. Wiley, B.J., Wang, Z., Wei, J., Yin, Y., Cobden, D.H., Xia, Y., "Synthesis and Electrical Characterization of Silver Nanobeams", *Nano Letters*, V.6, n° 10, (October 2006), 2273–2278.
72. Kasture, A. V., Wadodkar, S. G., Gokhale, S. B., "Practical Pharmaceutical Chemistry – I", Editeur: Nirali Prakashan, (2008), 63 p.
73. Ogihara, T., Aikiyo, H., Ogata, N. and Mizutani, N., "Synthesis and Sintering of Barium Titanate Fine Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *Advanced Powder Technology*, V. 10, n° 1, (1999), 37-50.
74. Fiévet, F., Lagier, J.P., Blin, B., Beaudoin, B., and Figlarz, M., "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles", *Solid State Ionic*. V. 32-33, n° 1, (February–March 1989), 198-205.
75. Fiévet, F., Fiévet-Vincent, F., Lagier, J.P., Dumont, N.B., and Figlarz, M., "Controlled Nucleation and Growth of Micrometre-size Copper Particles Prepared by the Polyol Process", *Journal of Materials Chemistry*, V.3, n° 6, (1993), 627–632.
76. Hess, P.H., and Parker, P.H., "Polymers for stabilization of colloidal cobalt particles", *Journal of Applied Polymer Science*, V.10, n° 12, (December 1966), 1915–1927.
77. Papiper, E., Horny, P., Balard, H., Anthore, R., Petipas, C., and Martinet, A., "The preparation of a ferrofluid by decomposition of dicobalt octacarbonyl: I. Experimental Parameters", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.94, n° 1, (July 1983), 207-219.
78. Nakatani, I., Hijikata, M., Ozawa, K., "Iron-nitride magnetic fluids prepared by vapor-liquid reaction and their magnetic properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.122, n° 1-3, (April 1993), 10-14.
79. Cros. B., Zeroual. A., Pintard. M., Phlipot. E., Ribes.M. "Structural properties of Ag₇GeSe₅I", *European journal of solid state and inorganic chemistry* , V.25, n°5-6, (1988), 541-549.
80. A. MEZNI. Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules Métalliques Vers la Nanomédecine. Doctorat de L'université de Toulouse ,(2003).
81. Silvert, P. Y., Urbina, R.H., Duchauvelle, N., Vrijayakrishnam, V., Tekaiia-Elhsissen, K., "Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1- Synthesis and characterization", *Journal of Materials Chemistry*. V. 6, n° 4, (1996) 573-577.

82. Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzan, L.M., "Synthesis of Silver Nanoprisms in DMF", *Nano Letters*. V. 2, n° 8, (August 2002), 903–905.
83. Zeng, H., Li, J., Wang, Z.L., Liu, J.P., Sun, S., "Bimagnetic Core/Shell FePt/Fe₃O₄ Nanoparticles", *Nano Letters*. V. 4, n° 1, (January 2004), 187–190.
84. Sun, Y., Gate, B., Mayers, B., Xia, Y., "Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing", V.2, n° 2, (February 2002), 165–168.
85. Ducamp-Sanguesa, C., Herrera-Urbina, R., Figlarz, M., "Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 100, n° 2, (October 1992), 272-280.
86. Duff, D.G., Baiker, A., Edwards, P. P., "A New Hydrosol of Gold Clusters .1. Formation and Particle-Size Variation", *Langmuir*, V.9, n° 9, (1993), 2301-2309.
87. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J., Whyman, R., "Synthesis of Thiol derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, V.7, (1994), 801–802.
88. Rao, C.N.R., "Chemical approaches to the synthesis of inorganic materials", (New York: John Wiley and Sons), 1994
89. Pastoriza-Santos, I., and M. Liz-Marzán, L., "Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by N, N-Dimethyl formamide", *Langmuir*, V.15, n° 4, (January 1999), 948–951.
90. Bonet, F., Tekaiia-Elhsissen, K., Sarathy K. V., "Study of interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by polyol process", *Bulletin of Materials Science*, V.23, n° 3, (June 2000), 165-168.
91. Lofton, C.; Sigmund, W., "Mechanisms Controlling Crystal Habits of Gold and Silver Colloids", *Advanced Functional Materials*, V. 15, n° 7, (July 2005), 1197–1208.
92. Chimentao, R. J., Kirm, I., Medina, F., Rodriguez, X., Cesteros, Y., Salagre, P., Sueiras, E., "Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase", *Chemical Communications*, n° 7, (February 2004), 846-847.
93. Gelves, G. A., Lin, B., Sundararaj, U., Haber, J. A., "Low Electrical Percolation Threshold of Silver and Copper Nanowires in Polystyrene Composites", *Advanced Functional Materials*, V.16, n° 18, (November 2006), 2423-2430.
94. Lee, J.M., Kim, D.W., Lee, Y.H., Oh, S.G., "New approach for preparation of silver-polystyrene heterogeneous nanocomposite by polyol process", *Chemistry Letters*, V. 34, n° 7, (2005), 928–929.

95. Kim, D.W., Lee, J.M., Oh, C., Kim, D.S., Oh, S.G., "A novel preparation route for platinum–polystyrene heterogeneous nanocomposite particles using alcohol-reduction method", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 297, n° 1, (May 2006), 365-369.
96. Lee, J.M., Kim, D.W., Jun, Y.D., Oh, S.G., "Preparation of silica–silver heterogeneous nanocomposite particles by one-pot preparation strategy using polyol process: Size-controlled immobilization of silver nanoparticles", *Materials Research Bulletin*, V. 41, n° 8, (August 2006), 1407-1416.
97. Nisaratanaporn, E., Wongsuwan, K., "Preparation of Ultrafine Silver Powder Using Glycerol as Reducing Agent", *Journal of Metals Materials and Minerals*, V. 18, n° 2, (2008), 1 - 5.
98. Malina, D., Sobczak-Kupiec, A., Wzorek, Z., "Silver Nanoparticles Synthesis with Different Concentrations of Polyvinyl Pyrrolidone", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, V. 7, n° 4, (October-December 2012), 1527-1534.
99. Zhang, Z., Zhao, B., Hu L., "PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes", *Journal of Solid State Chemistry*, V.121, n° 1, (January 1996), 105-110.
100. Wang, H., Qiao, X., Chen, J., Wang, X., Ding S., "Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, V. 94, n°2-3, (December 2005), 449-453.
101. Jin, W. J., Lee, H. K., Jeong, E. H., Park, W. H., Youk, J. H., "Preparation of Polymer Nanofibers Containing Silver Nanoparticles by Using Poly(N-vinylpyrrolidone)", *Macromolecular Rapid Communications*, V. 26, n° 24, (December 2005), 1903–1907.
102. Kittler, S., Greulich, C., Köller, M., Epple, M., "Synthesis of PVP coated silver nanoparticles and their biological activity towards human mesenchymal stem cells", *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, V. 40, n° 4, (2009), 258-264.
103. Kan, C., Wang, C., Zhu, J., Li,H., "Formation of gold and silver nanostructures within polyvinylpyrrolidone (PVP) gel", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 183, n° 4, (April 2010), 858-865.
104. G. Carotenuto., "Synthesis and characterization of poly (N-vinylpyrrolidone) filled by monodispersed silver clusters with controlled size", *Applied Organometallic Chemistry*, V. 15, n° 5, (May 2001), 344–351.

105. Bera, T., Ramachandrarao, P., "Morphological changes in biomimetically synthesized hydroxyapatite and silver nanoparticles for medical applications", *Journal of Materials Science*, V.44, n° 9, (May 2009), 2264-2270.
106. Choo, H.P., Liew, K.Y., Liu, H.F., Seng, C.E., "Hydrogenation of palm olein catalyzed by polymer stabilized Pt colloids", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 165, n° 1-2, (January 2001), 127-134.
107. Shin, H.S., Yang, H.J., Kim, S.B., Lee, M.S., "Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles stabilized by polyvinyl pyrrolidone in γ -irradiated silver nitrate solution", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 274, n° 1, (June 2004,), 89-94.
108. Hoppe, C. E., Lazzari, M., Pardinias-Blanco, I., and Lopez-Quintela, M. A., "One-Step Synthesis of Gold and Silver Hydrosols Using Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) as a Reducing Agent", *Langmuir* V. 22, n° 16, (August 2006), 7027-7034.
109. Debnath, D., Kim, C., Kim, S.H., Geckeler, K. E., "Solid-State Synthesis of Silver Nanoparticles at Room Temperature: Poly (vinylpyrrolidone) as a Tool", *Macromolecular Rapid Communications*, V. 31, n° 6, (March 2010), 549–553.
110. Xu, X., Wang, Q., Choi, H. C., Kim, Y. H., "Encapsulation of iron nanoparticles with PVP nanofibrous membranes to maintain their catalytic activity", *Journal of Membrane Science*, V. 348, n°1-2, (February 2010), 231-237.
111. Raveendran, P., Fu, J., Wallen, S.L., "Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, V. 125, n° 46, (October 2003), 13940–13941.
112. Tyliczszak, B., Pielichowski, K., *Technical Transactions: Chemistry*, V. 1, n° 159 (2007).
113. Maiyalagan, T., "Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of silver nanorods towards the reduction of benzyl chloride", *Applied Catalysis A: General*, V. 340, n° 2, (June 2008), 191-195.
114. Jana, N.R., Sau, T.K., Pal, T., " Growing small silver particle as redox catalyst", *The Journal of Physical Chemistry*, V. 103, n° 1, (January 7, 1999), 115–121.
115. Ghosh, S.K., Kundu, S., Madal, M., Pal, T., "silver and Gold Nanocluster Catalyzed Reduction of Methylene Blue by Arsine in a Micellar Medium", *Langmuir*, V. 18, n° 23, (November 2002), 8719-9110.
116. Moudir, N., Moulai-Mostefa, N., Boukennous Y., "Effects of Operating Parameters on the Structural Properties of Silver Particles Synthesized by Chemical Reduction

- Using Poly(NVinylpyrrolidone)", *Particulate Science and Technology*, V. 33, n° 5, (Mar 2015.), 482-487,
117. Sun, Y., Xia, Y., "Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process", *Advanced Materials*, V. 14, n°11, (June 2002), 833–837.
118. Sun, Y., Yin, Y., Mayers, B.T., Herricks, T., Xia, Y., " Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone) ", *Chemistry of Materials* , V. 14, n° 11, (November 2002), 4481-4880.
119. Tang, S., Meng, X., Lu, H., Zhu, S., "PVP-assisted sono electrochemical growth of silver nanostructures with various shapes", *Materials Chemistry and Physics*, V.116, n° 2-3, (August 2009), 464-468.
120. Umar, A. A., Oyama, M., "Formation of Gold Nanoplates on Indium Tin Oxide Surface: Two-Dimensional Crystal Growth from Gold Nanoseed Particles in the Presence of Poly (vinylpyrrolidone) ", *Crystal Growth and Design*, V. 6, n° 4, (April 2006), 818–821.
121. Zhou, M., Chen, S., Zhao, S., "Synthesis of Icosahedral Gold Nanocrystals: A Thermal Process Strategy", *The Journal of Physical Chemistry B*, V. 110, n° 10, (March 2006), 4510–4513.
122. Deivaraj, T. C. , Lala, N. L. , Lee, J. Y., "Solvent-induced shape evolution of PVP protected spherical silver nanoparticles into triangular nanoplates and nanorods", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 289, n° 2, (September 2005), 402-409.
123. Kumar, R.V., Mastai, Y., Diamant, Y., Gedanken A., "Sonochemical synthesis of amorphous Cu andnanocrystalline Cu₂O embedded in a polyaniline matrix",*Journal of Materials Chemistry*, V. 11, n° 4, (February 2001), 1209-1213.
124. Luo, C., Zhang, Y., Zeng, X., Zeng, Y., Wang, Y., "The role of poly (ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 288, n° 2, (August 2005), 444-448.
125. Papa, F., Negri, C., Miyazaki, A., Balint, I., "Morphology and chemical state of PVP-protected Pt, Pt–Cu, and Pt–Ag nanoparticles prepared by alkaline polyol method",
Journal of Nanoparticle Research, V.13, n° 10, (October 2011), 5057–5064
126. Wang, Y., Wang, X., "Solvent and simple ion-stabilized metal nanoclusters: chemical synthesis and applications", Toshima, T., (Eds) *Metal nanoclusters in*

- catalysis and material science: the issue of size control. Elsevier, Amsterdam, (2008), pp 327–340.
127. Rao, K. J., Structural Chemistry of Glasses, Elsevier Science & Technology , Amsterdam, (2002), 584p.
 128. Rouessac, F. and Rouessac, A. “Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes”, Ed. Masson, Paris, (1995), 295 p.
 129. Thiry, M., Forette N., and Schmitt, J.M., “Techniques de diffraction des rayons X et interprétation des diagrammes”, Notes Techniques, Ed. E.N.S.M.P., Paris, (1983) ,51p.
 130. Jenkins, R., Snyder, R. L., Introduction to X-ray Powder Diffraction, Ed. Wiley Interscience, New York, USA, (1996), 432 p.
 131. (PDF) Mireille Parent, Université de Montréal, Diffraction des rayons X.
 132. JCPDS, PCPD win, Diffraction data CD-ROM, Ed. of the International Centre of Diffraction Data, Newtown Square P.A. (2000).
 133. Eberthart, J.P., Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Ed. Doin, Paris, (1976), 507 p.
 134. Wright, A. C., Clare, A. G., Grimley, D. I., and Sinclair, R. N., “Neutron scattering studies of network glasses”, Journal of Non-Crystalline Solids, V.112, n° 1-3, (October 1989), 33-47.
 135. Wright, A. J., “Neutron scattering from vitreous silica V. The structure of vitreous silica: what have we learnt from 60 years of diffraction studies? ”, Journal of Non-Crystalline Solids, V.179, (November 1994), 84-115.
 136. Isnard, O., “A review of in situ and/or time resolved neutron scattering”, Comptes Rendus Physique, V.8, n° 7-8, (September–October 2007), 789-805.
 137. Jouffrey, B., “Méthodes et technologies nouvelles d'observation en métallurgie physique”, Société françaises de microscopie électronique, (Slodzian G.), Paris, (1972) ,38 p.
 138. Benoit, D., “Pratique du microscope électronique à balayage”, Ed. ANRT, Paris (1985).
 139. Leveque, P., “Caractérisation des matériaux et composants”, Revue Université de Louis Pasteur, France, (2007).
 140. Grangeon. T, Etude multi-échelle de la granulométrie des particules fines générées par érosion hydrique : apports pour la modélisation, Thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble, (2012).

141. Gutierrez. S, Introduction aux méthodes d'analyse thermique. Thèse de Doctorat, Professionnel en caractérisation des matériaux, LCG/CCM/IMSI/UDES. (2004).
142. M. Debure, Etude de la dissolution de verres borosilicates en présence de minéraux magnésiens modèles représentatifs des minéraux de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Thèse de doctorat de l'École nationale supérieure des mines de Tech, (2012).
143. Kefouss, A, Croissance et études des propriétés électriques, optiques et structurales de couches minces de Carbures de Silicium. Application à la formation de SiC poreux. Thèse de Doctorat, de l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene, Alger Algérie, (2009).
144. Darnault, S., Pineda, C., Lamy, C., Andre, P., Cantagrel, R., International Symposium for Thin Layer Chromatography; (2006).
145. Bouchonnet, S., Libong, D., Le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse. L'Actualité Chimique, 2004, 275, pp. 7-14.
146. Arpino P., Prévôt A., Serpinet J., Tranchant J., Vergnol A., Wittier P., " Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse", Ed. Masson, Paris, (1995), 700 p.
147. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. 1981. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley and Sons, U.S.A, (1981), 442p.
148. Rosset R, Caude M, Jardy A., " Chromatographie en phase liquide et supercritique", Ed. Masson, Paris, (1991), 936 p.
149. Rouessac, F., ". Analyse chimique : Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes", Masson, Paris, (1992), 295p.
150. Caude, M., Jardy, A., ".Chromatographie en phase liquide—Appareillage et applications", In Techniques de l'Ingénieur, Paris, (1995), 1456p.
151. Xie, J., "Viscometric constants for small polystyrenes and poly isobutene by gel permeation chromatography", Polymer, V.35, n° 11, (May 1994), 2385-2389.
152. Coussot, P., Ancy, C., " Rhéophysique des pâtes et des suspensions", Les Ullis: EDP Sciences, Paris, (1999), 264p.
153. Reed, J S., "Principles of Ceramics Processing", John Wiley and Sons, New York, (1995), 688p.
154. Stading, M., "Rheological behaviour of biopolymer gels in relation to structure", Thèse PhD de Chalmers University of Technology: Göteborg , Sweden, (1993).

155. Sze, S. M., Kwok, K.N., "Physics of Semiconductor Devices", 3rd Edition Wiley Interscience, New Jersey, (2006), 832p.
156. Labouret, A., Viloz, M., "Energie Solaire Photovoltaïque", 3rd Edition DUNOD, Paris, (2006), 388p.
157. Schröder, D., and Meier, D.L., "Solar cells contact resistance: A review," IEEE Transactions on electron devices, V.31, n° 5, (Mai 1984), 637 – 647.
158. Meier, D. L., Schroder, D. K., "Contact resistance: Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell," IEEE Trans. Electron. Devices, V. 31, n° 5, (May 1984), 647–653.
159. Diffraction des rayons X, " Formule de Scherrer et méthode de Reitveld", (SECURED), (2007).
160. Cullity, B.D., Elements of X-ray diffraction, Second edition, Addison- Wesley Publishing, (1978).
161. Z, Liu., X, Qi., H, Wang., "Synthesis and characterization of spherical and mono-disperse micro-silver powder used for silicon solar cell electronic paste", Advanced Powder Technology, V.23, n° 2, (March 2012), 250-255.
162. Bigg, D.M., "Properties and processing characteristics of open-celled foams produced by loading NaCl from high density polyethylene," Polymer Engineering and Science, V.21, (1981), 76-79.
163. Scher, H ., Zallen, R., "Critical density in percolation processes," Journal of Chemical Physics, V.53, (1970),3759.
164. Chang, D.D., Crawford, P.A., Fulton, J.A., McBride, R., Schmidt, M.B., Simtski, R.E., and Wong, C.P., "An overview and evaluation of anisotropically conductive adhesive films for fine pitch electronic assembly," IEEE Transactions on Components, Hybrids, Manufacturing, and Technology, V.16, n°8, (1993) .828-835.
165. Whalley, D.C., Williams, D.J., Ogunjimi, Y., Boyle, O.A., and Goward, M., "A comparison of the behavior of isotropic and anisotropic conducting adhesives," ASME Winter Annual Meeting, New Orleans, Louisiana, (December 1993), 81-91.
166. Jost, E. M., Mc Neilly, K., "Silver flake production and optimization for use in conductive polymers," Proc. ISHM, 1987, 548–553.
167. Pandiri, S.M. ., "The behavior of silver flakes in conductive epoxy adhesives. Adhesives Age"(1987), 31– 35.

168. Li, Q., Zhang, J., "Effects fo Nano Fillers on the Conductivity and Reliability of Isotropic Conductive Adhesives (ICAs)", *Key Engineering Materials* V.353-358, (2007), 2789-2882
169. Kim, J.H., Min, B.R., Won, J., Kang, Y.S., "Anomalous temperature dependence of facilitated propylene transport in silver polymer electrolyte membranes", *Journal of Membrane Science*, V.227, n° 1-2, (December 2003), 197-206.
170. Kang, S.W., Char, K., Kim, J.H., Kang, Y.S., "Ionic liquid as a solvent and the long-term separation performance in a polymer/silver salt complex membrane", *Macromolecular Research*, V.15, n° 2, (January 2007), 167-172.
171. Chiang, T. H., Yeh, H. C., "Synthesis of Silver Particle onto Bamboo Charcoal by Tripropylene Glycol and the Composites Characterization", *Materials*, V.7, n° 2, (January 2007), 742-750.
172. Max, J. J., Chapados, C., "Aqueous ammonia and ammonium chloride hydrates: Principal infrared spectra", *Journal of Molecular Structure*, V.1046, (August 2013), 124–135.
173. Huang, H., Liu, J., Xu. C., Gao, F., "Recycling struvite pyrolysate obtained at negative pressure for ammonia nitrogen removal from landfill leachate", *Chemical Engineering Journal*, V.284, (January 2016), 1204-1211.
174. Rao. C. N. R., "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York, NY, USA, (1963). 681pp.
175. Russel, J.D., "Infrared spectroscopy study of the dehydration of montmorillonite and saponite", *Clay Min. Bull*, V. 5, (1965), 443-464.
176. Avram, M. and G.H.D. Mateescu ., "Spectroscopie infrarouge", Editions Dunod, Paris, (1970), 642 pp.
177. Sun, Y., Yin, Y., Mayers, B.T., Herricks, T., Xia, Y., " Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly (Vinyl Pyrrolidone) ", *Chemistry of Materials*, V. 14, n° 11, (November 2002), 4481-4880.
178. Sohn, J.H., Pham, L.Q., Kang, H.S., Park, J.H., Lee, B.C., Kang, Y.S., "Preparation of conducting silver paste with Ag nanoparticles prepared by e-beam irradiation", *Radiation Physics and Chemistry* V. 79, n°11, (November 2010), 1149-1153.
179. Gao, Y., Song, L., Jiang, P., Liu, L.F., Yan, X.Q., Zhou, Z.P., Liu, D.F., Wang, J.X., Yuan, H.J., Zhang, Z.X., Zhao, X.W., Dou, X.Y., Zhou, W.Y., Wang, G., Xie, S.S.,

- Chen, H.Y., Li, J.Q., "Silver nanowires with five-fold symmetric cross-section", *Journal of Crystal Growth*, V. 276, n°3-4, (April 2005), 606-612.
180. Elechiguerra, J.L., Larios-Lopez, L., Liu, C., Garcia-Gutierrez, D., Camacho-Bragado, A., Yacaman, M.J., "Corrosion at the Nanoscale: The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles", *Chemistry of Materials*, V. 17, n°24, (November 2005), 6042–6052.
181. Dzido, G., Jarzebski, A.B., "Fabrication of silver nanoparticles in a continuous flow, low temperature microwave-assisted polyol process", *Journal of Nanoparticle Research*, V. 13, n°6, (June 2011), 2533-2541.
182. Byeon, J.H., Kim, Y.W., "A novel polyol method to synthesize colloidal silver nanoparticles by ultrasonic irradiation ", *Ultrasonics Sonochemistry*, V.19, n° 1, (January 2012), 209-215.
183. Zhang, Y., Zhang, R., Liu, N., Yuan, Z., Yang, J., Zhu, Y., Cao, Y., Zhang, A., Yang, P., "Synthesis of Silver Particles with Various Morphologies", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, V. 22, n°2, (March 2012), 514-518.
184. Darmanin, T., Nativio, P., Gilliland, D., Ceccone, G., Pascual, C., Berardis, B.D., Guittard, F., Rossi, F., " Microwave-assisted synthesis of silver nanoprisms/nanoplates using a modified polyol process", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.395, (February 2012) 145-151.
185. Dung Dang, T.M., Le, T.T.T., Fribourg-Blanc, E., Chien Dang, M., "Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method" *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, V. 3, n°3, (June 2012), 514-518.
186. Chou, K. S., Lai, Y.S., " Effect of polyvinyl pyrrolidone molecular weights on the formation of nanosized silver colloids " *Materials Chemistry and Physics*, V. 83, n°1, (January 2004), 82-88.
187. Kim, J.S., "Reduction of silver nitrate in ethanol by poly(n-vinylpyrrolidone) ", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 13, n°4, (2007), 566–570.
188. Zhu, J., Liu, S., Palchik, O., Koltypin, Y., Gedanken, A., "Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles by Pulse Sonoelectrochemical Methods", *Langmuir*, V. 16, n°16, (August 8, 2000), 6367-6758.

189. Li, Z., Li, Y., Qian, X-F., Yin, J., Zhu, Z.K., "A simple method for selective immobilization of silver nanoparticles ", *Applied Surface Science*, V. 250, n°1-4, (August 2005), 109-116.
190. Yu, D-G., Lin, W-C., Lin, C-H., Chang, L-M., Yang, M-C., "An in situ reduction method for preparing silver/poly(vinyl alcohol) nanocomposite as surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active substrates", *Materials Chemistry and Physics*, V. 101, n°1, (January 2007), 93-98.
191. Gasaymeh, S-S., Radiman, S., Heng, L-Y., Saion, E., Mohamed Saeed, G.H., "Synthesis and Characterization of Silver/Polyvinilpirrolidone (Ag/PVP) Nanoparticles Using Gamma Irradiation Techniques", *American Journal of Applied Sciences*, V. 7, n°7, (July 2010), 892-901.
192. Slistan -Grijalva, A., Herrera-Urbina, R., Rivas-Silva, J.F., Avalos-Boria, M., Castillon-Barraza, F.F., Posada-Amarillas, A., "Assessment of growth of silver nanoparticles synthesized from an ethylene glycol–silver nitrate–polyvinylpyrrolidone solution", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, V. 25, n°4, (January 2005), 438-448.
193. Dung Dang, T.M., Le, T.T.T., Fribourg-Blanc, E., Chien Dang, M., "Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, V. 3, n°3, (September 2012), 035004.
194. Kim, D., Jeong, S., Moon, J., "Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection", *Nanotechnology*, V 17, n°16, (July 2006), 4019-4024.
195. Chen, Y. F., Wang, X.M., D, Li., Hong, R.J., Shen, H., "Parameters extraction from commercial solar cells I–V characteristics and shunt analysis", *Applied Energy*, V. 88, n° 6,(June 2011), 2239-2244.
196. Chen, D.M., Liang Z.C., Zhuang, L., Lin, Y.H., Shen , H., "A novel method to achieve selective emitter for silicon solar cell using low cost pattern-able a-Si thin films as the semi-transparent phosphorus diffusion barrier", *Applied Energy*, V. 92,(April 2012), 315-321.
197. Sarhaddi, F., Farahat, S., Ajam, H., Behzadmehr, A., Mahdavi Adeli, M., "An improved thermal and electrical model for a solar photovoltaic thermal (PV/T) air collector", *Applied Energy*, V. 87, n° 7, (July 2010), 2328-2339.

198. Hossain, M.J., Saha, T.K., Mithulananthan, N., Pota, H. R., “Robust control strategy for PV system integration in distribution systems”, *Applied Energy*, V. 99, (November 2012), 355-362.
199. Hong KK, Cho. S.B., You, J.S., Jeong, J.W., Bea, S. M., Huh, J.Y., “Mechanism for the formation of Ag crystallites in the Ag thick-film contacts of crystalline Si solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 93, n° 6–7, (June 2009), 898-904.
200. Schubert, G., Huster, F., Fath P., “Physical understanding of printed thick-film front contacts of crystalline Si solar cells – Review of existing models and recent developments”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V.90, n° 18–19,(November 2006), 3399-3406.
201. Hilali, M.M., Sridharan ,S., Khadilkar, C., Shaikh , A.,Rohatig , A., Kim, S., “ Effect of glass frit chemistry on the physical and electrical properties of thick-film Ag contacts for silicon solar cells”, *Journal of Electronic Materials*, V.35, n° 11, (November 2006), 2041-2047.
202. Park, S., Seo, D.S., Lee, J.K., “Preparation of Pb-free silver paste containing nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.313–314, (February 2008), 197-201.
203. Park, K.J., Seo, D.S., Lee, J.K., “Conductivity of silver paste prepared from nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 313–314, (February 2008), 351-354.
204. Liu, Z., and Chung, D.D.L., “Comparative study of electrically conductive thick films with and without glass”, *Journal of Electronic Materials*, V. 33, n° 3, (March 2004), 194-202..
205. Ballif, C., Huljic, D.M., Willeke, G., Hessler-Wyser, A., “Silver thick-film contacts on highly doped n-type silicon emitters: structural and electronic properties of the interface”, *Appl Phys Lett*, V. 82, n° 12,(March 2003), 1878 - 1880.
206. Rane, S., Puri, V., Amalnerkar, D., “A study on sintering and microstructure development of fritless silver thick film conductors”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, V. 11, n° 9, (December 2000), 667-674.
207. Chang, C.R., Jean, J.H., “Effects of silver-paste formulation on camber development during the cofiring of a silver-based, low-temperature-cofired ceramic package”, *Journal of the American Ceramic Society*, V. 81, n°11, (November 1998), 2805–2814.

208. Kim, J.H., Koo, H.Y., Ko, Y.N., Kang, Y.C., “ Characteristics of Bi-based glass frit having similar mean size and morphology to those of silver powders at high firing temperatures”, *Journal of Alloys and Compounds*, V. 497, n° 1–2,(May 2010), 259-266.
209. Jeon, S.J., Koo, S.M., Hwang, S.A., “ Optimization of lead- and cadmium-free front contact silver paste formulation to achieve high fill factors for industrial screen-printed Si solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 93, n° 6–7, (June 2009), 1103-1109.
210. Seo, D.S., Park, S.H., Lee, J.K., “Sinterability and conductivity of silver paste with Pb free frit”, *Current Applied Physics*, V. 9, n° 1, (January 2009), S72-S74.
211. H. T. Kim, J. W. Lim, D. Y. Jung, C. S. Park, J. H. Nam, D. H. Yeo, H. S. Shin, T. Masaki and J. H. Kim, “Embedded Passives Fabricated on LTCC and Application of Photo-imageable Thick Film Technology”, *Proc. IMAPS/Acers 3rd CICMT, Denver*, 23, IMAPS (2007).
212. Tsai, J.T., Lin, S.T., “Silver powder effectiveness and mechanism of silver paste on silicon solar cells”, *Journal of Alloys and Compounds*, V. 548, (January 2013), 105-109.
213. Hong, K.K., Cho, S.B., You, J.S., Jeong, J.W., Bea, S.M., Huh, J.Y., “Mechanism for the formation of Ag crystallites in the Ag thick-film contacts of crystalline Si solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* , V. 93, n°6-7, (June 2009), 898–904.
214. Li, Y., Gan, W., Zhou, J., Li, B., “Glass frits coated with silver nanoparticles for silicon solar cells”, *Applied Surface Science*, V. 341, (March 2015), 127–133.
215. Jung, D.S., Koo, H.Y., Kang, Y.C., “The effects of glass powders prepared by spray pyrolysis on the structures and conductivities of silver electrode”, *Materials Chemistry and Physics*, V. 118, n°1 (November 2009), 25–31.
216. Logunov, S., Marjanovic, S., Balakrishnan, J., “Laser Assisted Frit Sealing for High Thermal Expansion Glasses”, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* , 326 , V. 7, n°. 3 (2012), 326.
217. Powder glass, glass paste, Asahi Glass Co., LTD. AGC Electronics, 1-5-1 Marunouchi Chiyoda-Ku, Tokyo 100-8405 Japan, 1-8 Machiikedai Koriyama, Fukushima 963-0215, URL <http://www.agcel.co.jp/> URL <http://www.agc.com/fritpaste/> (September 2015),
218. Hoornstra, J., Schubert, G., Broek, K., Granek, F., and LePrince, C., “Lead free metallization paste for crystalline silicon solar cells from model to result,”

- Proceedings of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (January 2005), 1293 – 1296.
219. Lee, E. H., Heo, Y.J., Kim, H. T., Kim, J. H., “Effect of Glass Additions on the Adhesion and Electrical Conductivity of Photoimageable Silver Paste”, *Journal of the Microelectronics and Packaging Society*, V. 18, n°4, (December 2011), 63-70.
220. Mohan, Y.M., Raju, K.M., Sambasivudu, K., Singh, S., Sreedhar, B., “Preparation of Acacia-stabilized silver nanoparticles: a green approach”, *Journal of Applied Polymer Science*, V.106, n° 5, (2007) 3375–3381.
221. Balantrapu, K., Goia, D.V., “Silver nanoparticles for printable electronics and biological applications”, *Journal of Materials Research*, V.24, (2009) 2828–2836.
222. Bray, P. J., “. Borate Glass, Structure, Properties, Applications”, ed.I. D. Pye, V. D. Frechette, N. J. Kreidle (Eds), Plenum, New York, (1978).
223. Silim .H. A., “Structure and Properties of BaO -B₂O₃ -Al₂O₃ –NaCl Glass System”, *Egyptian Journal of Solids*, V. 26, n° 1, (2003), 15-24.
224. Thomazini, D., Lanciotti Jr, F., Sombra, A. S. B., “ Structural properties of lithium borate glasses doped with rare earth ions”, *Cerâmica*, V. 47, n° 302, (2001), 88-93.
225. Tawansi, A., Gohar, I. A., Holland, D., and El-Shishtawi, N. A., “Some physical properties of lead borate glasses. I. Influences of heat treatment and PbO content”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, V. 21, n° 4, (April 1988), 607-613.
226. Che, Q.D., Yang, H.X., Lu, L., Wang, Y.H., “Nanoparticles-aided silver front contact paste for crystalline silicon solar cells”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, V. 24, and n ° 2, (February 2013), 524-528.
227. Dow. ETHOCEL: Ethyl cellulose Polymers Technical Handbook. Dow Cellulosics Midland, MI, USA.(2005).
228. Liang, M., Chen, M., Cai, C.P., Weng, R. R., “Analysis of terpineol and improvement of technology process in terpineol production”, *Chinese Journal of Chromatographie*, V. 20, n° 6, (November 2002), 577.
229. Pathak , S., Srivastava, A.K., “Interpenetrating polymer networks of poly(butyl methacrylate) and poly(α -terpineol-co-styrene): Synthesis and characterization”, *Journal of Applied Polymer Science*, V. 100, n°1, (April 2006), 343-352.
230. Li, Y.Q., Kong, D. X., Hong,W., “Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC–MS and FTIR spectroscopy”, *Industrial Crops and Products*, V. 41, (2013), 269– 278.

231. Monneraye, M., "Les encres sérigraphiables en microélectronique hybrides", *Acta Electronica*, V. 21, n° 4, (1978), 263-281.
232. Baudry, H., Franconville, F., "Encres sérigraphiables pour haute définition. Rhéologie et impression", *Acta Electronica*, V. 21, n° 4, (1978), 283-295.
233. Baudry, H., "Rhéologie des encres : leur aptitude à la sérigraphie Electron et Micro-électron", *Ind*, 226 (1976), 38-41.
234. D. Bouhafs. Contribution au Développement de Cellules Solaires au Silicium Multicristallin par Gettering au Phosphore et Atomisation d'Emulsions Dopantes. Thèse de Doctorat de l'université de Boumerdes,(2009).
235. De Clercq, K., Frisson, L., Szlufcik, J., Dupas, L., Nijs, J., Mertens, R., Eurosun, (1996), p 608.
236. Biro, D., Chultz, O., Preu, R., Ballif, C., Zieckermann, D., Lüdemann, R., 17th EU-PVSEC, Munich, Germany, (2001).
237. Nijs, J. F., Szlufcik, J., Poortmans, J., *IEEE Transactions on electron devices*, V. 46, (1999), p.1948.
238. Tanaka, S., Okamoto, S., Nakajima, K., Shibuya, K., Okamoto, K., Nammori, T., Nunoi, T., Tsuji, T., *Proceedings of the 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-5)*, (November 1990), Kyoto, Japan, pp.315-318
239. Miller, F., "Glaze resistor paste preparation", 20th Proceeding Electron Components Conference, Washington, (1970) 92-101.
240. Hoornstra, J., Schubert, G., LePrince, C., Wahl, G., Broek, K., Granek, F., Lenkeit, B., Horzel, J., "Lead free metallisation for silicon solar cells: results from the EC2Contact project ", *The 20th Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Barcelona, Spain, (6-10 June 2005).
241. Je Jeon, S., Man Koo, S., Am Hwang, S., "Optimization of lead- and cadmium-free front contact silver paste formulation to achieve high fill factors for industrial screen-printed Si solar cells" ,*Solar Energy Materials and Solar Cells*, V.93, n° 6-7, (June 2009), 1103-1109.
242. Khadilkar, C., Kim, S., Pham, T., Shaikh, A., Sridharan, S., "Characterization of silver front contact in a silicon solar cell", *Technical Digest of the International PVSEC-14*, Bangkok, Thailand, (2004).