

UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR



UFR SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Département de Physique

Mention : Physique et Applications

Mémoire de MASTER

Spécialité : Énergies Renouvelables et Efficacité Énergétique

Option : Énergie Solaire et Biomasse

Etude des propriétés optiques, diélectriques et électriques d'une cellule solaire silicium nanotexturé.

Présenté et soutenu publiquement par

Famara BODIAN

Le 18/08/2025 devant la commission d'examen

Jury

Nom Prénom	Grade	Qualité	Établissement
NDIAYE Lat Grand	Professeur Titulaire	Président de jury	UASZ
FAYE Issa	Assistant	Rapporteur	UASZ
THIAO Serigne	Maître Assistant	Examinateur	UASZ
NDIOUKANE Rémi	Docteur/ Invité	Examinateur	UASZ
KOBOR Diouma	Professeur Titulaire	Directeur de recherches	UASZ

Année académique 2024-2025

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma chère mère,

A mon cher père,

Merci pour vos prières quotidiennes, votre soutien indéfectible et votre aide précieuse qui m'ont permis d'avancer

Que Dieu vous offre santé éclatante, bonheur profond et de nombreuses et de nombreuses à nos côtés.

Un immense merci à mes frères adorés, Yankouba Bodian, Cheikh Tidiane Bodian et à Sœurs chéries, Oumy Bodian, Sokhna Bodian, Maimouna Bodian

Votre soutien sans faille et vos avisés ont été ma force pendant toutes mes années d'études

A mon tuteur et sa famille,

Merci infiniment pour votre soutien plus que précieux. Merci pour votre grand cœur, toutes vos qualités qui seraient longues à énumérer.

Je tiens à remercier chaleureusement ma famille, mes amis et tous ceux qui ont participé, directement ou indirectement à l'aboutissement de ce mémoire.

Remerciements

Ce travail a pu être accompli grâce au soutien des personnes qui ont manifesté un intérêt à l'égard de mon travail. Je rends grâce à Dieu pour le don de la vie et de la santé qui m'ont permis de mener à bien ce travail. C'est par Sa grâce qu'il a vu le jour.

Les travaux de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM) de l'Université Assane Seck de Ziguinchor (UASZ).

Je tiens à témoigner ma sincère reconnaissance au Professeur **Diouma KOBOR**, mon directeur de mémoire, de m'avoir encadré et accueillie au sein de son équipe. Je lui suis réellement reconnaissant pour le partage, durant mon mémoire et encore aujourd'hui, de ses savoirs pluridisciplinaires, de son dynamisme, de sa rigueur scientifique et de sa profusion d'idées.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur **Lat Grand NDIAYE**, qui a accepté de présider le jury de soutenance du mémoire et ainsi qu'à Docteur **Issa FAYE**, qui m'a fait l'honneur d'être le rapporteur de ce mémoire. J'adresse également ma gratitude au Docteur **Serigne THIAO** et au Docteur **Rémi NDIUKANE**, membres du jury ayant examiné ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements aux docteurs Moussa CAMARA, Philippe B. HIMBANE et à tous les doctorants pour leurs conseils éclairés, qui ont guidé chaque étape de ce travail. Ma gratitude leur est entière. Je tiens également à saluer l'apport précieux des enseignants-chercheurs des départements de Physique, Chimie et Mathématiques de l'UASZ. Mille mercis du fond du cœur à mes parents, mes sœurs et mes frères sans oublier ma famille pour leur présence, leur soutien et leur amour.

Table de matières

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Table de matières	iii
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	viii
Nomenclature	ix
Résumé	x
Abstract	xi
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etude Bibliographique	4
Introduction	5
1.1 Les cellules photovoltaïques.....	5
1.1.1 Évolution historique de l'effet photovoltaïque.....	5
1.1.2 La jonction PN	6
1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire PV	7
1.1.4 Caractéristique courant-tension et paramètres des cellules solaires.....	9
1.1.5 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.....	10
1.2 Facteurs influençant le comportement électrique d'une cellule	10
1.3 Différentes générations de cellules.....	12
1.3.1 Première génération.....	12
1.3.2 Deuxième génération.....	13
1.3.3 Troisième génération.....	14
1.4 Nanostructuration du silicium	14
1.4.1 Le silicium comme matériau de base pour les nanostructures	14
1.4.1.1 Propriétés électroniques du silicium.....	14
1.4.1.2 Propriétés optiques du silicium.....	15
1.4.2 Les nanostructures de silicium	20

1.4.3	Intérêt des nanostructures de silicium pour le photovoltaïque	20
1.4.3.1	Propriétés optiques des nanofils	21
1.4.3.2	Propriétés électriques des nanofils	21
1.4.4	Elaboration des nanostructures de silicium	24
1.4.4.1	Approche ascendante ou « bottom-up »	24
1.4.4.2	Approche descendante ou « top-down »	24
	Conclusion	27
	Chapitre 2 : Matériels et Méthodes	28
	Introduction	29
2.1	Techniques d'élaboration des nanostructures de silicium	30
2.1.1	Le nettoyage du substrat de silicium	30
2.1.2	Préparation des solutions et gravures	31
2.1.2.1	Solution de gravure HF/AgNO ₃	31
2.1.2.2	Solution de gravure HF/H ₂ O ₂	32
2.1.2.3	Nettoyage des échantillons par la solution HNO ₃ /H ₂ O	32
2.1.2.4	Nettoyage des échantillons par la solution HNO ₃ /HCl/H ₂ O	32
2.2	Elaboration des cellules solaires par voie sol-gel	36
2.2.1	Synthèse du gel dopant à base de P ₂ O ₅	37
2.2.2	Dépôt du gel sur le substrat	38
2.2.3	Traitement des échantillons	38
2.2.4	Métallisation des échantillons	39
2.3	Techniques de caractérisations des échantillons	41
2.3.1	Spectroscopie de photoluminescence	41
2.3.2	Caractérisations diélectrique et électrique	42
	Conclusion	43
	Chapitre 3 : Résultats et Discussions	44
	Introduction	45

3.1	Les propriétés optiques des échantillons : la photoluminescence	45
3.2	Les caractéristiques diélectriques et électriques des échantillons	47
3.2.1	Caractérisation diélectrique.....	47
3.2.2	Mesures électriques	49
	Conclusion.....	51
	Conclusion générale et perspectives.....	52
	Bibliographie.....	54

Liste des figures

Figure 1: Mix énergétique mondial en 2023	2
Figure 2 : Semi-conducteur de type N	6
Figure 3 : Semi-conducteur de type P	7
Figure 4 : Jonction P-N d'une cellule solaire	7
Figure 5 : a) Structure et b) diagramme de bande d'une cellule solaire Erreur ! Signet non défini.	
Figure 6: Caractéristique courant-tension et paramètres électriques d'une cellule solaire	9
Figure 7: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	10
Figure 8: Influence de la température sur la courbe courant-tension d'un module	11
Figure 9: Influence de l'éclairement sur la caractéristique courant-tension d'une cellule	11
Figure 10: Diagramme de bande du silicium et absorption de photons	12
Figure 11: Structure cristallographique du silicium	Erreur ! Signet non défini.
Figure 12: Variation du coefficient d'absorption du silicium et de la profondeur de pénétration des photons en fonction la longueur d'onde.....	16
Figure 13: Interface entre deux matériaux d'indice différents	17
Figure 14: Réflectance du Si plat de 400 nm à 1000 nm	18
Figure 15 : Schéma d'une couche antireflet d'une cellule solaire	19
Figure 16 : Réduction de la réflexion et le piégeage de lumière dans la géométrie texturée ..	20
Figure 17 : (a) Courbes I-V non éclairées et éclairées (AM1.5) de SiNW gravés dans une couche de mc-p+nn+-Si sur verre ,(b) assemblée de nanofils à jonction axiale par l'Institut Max Planck	22
Figure 18 : a) Image MEB des nanofils d'InP obtenus par une méthode de croissance ascendante, b) Caractéristique courant-tension (I-V) des couches de nanofils élaborées selon cette approche.....	23
Figure 19 : Résultats obtenus par l'équipe de Harvard sur une cellule à nanofil unique dotée d'une jonction radiale.....	23
Figure 20 : a) Image MEB des NFs d'InP synthétisés par l'approche descendante ; b) Caractéristique I (V) correspondant aux couches NFs par approche descendante.....	24
Figure 21: Différentes étapes de réalisation d'un masque	25
Figure 22 :Processus de réalisation de nanofils verticaux de silicium.....	25
Figure 23: a) Images FESEM des nanofils de Si, b) Photoreflectance des nanofils de Si pour différents temps en fonction de la longueur d'onde	27

Figure 24 : Images MEB obtenus par gravure chimique assistée par le catalyseur métallique (Ag) des échantillons de Si pour un temps de gravure (a) 30 minutes, (b) 45 minutes et (c) 60 minutes dans la solution HF/AgNO ₃	27
Figure 25: Découpage du wafer pour obtenir des échantillons de silicium	30
Figure 26 : Appareil de nettoyage à ultrasons	31
Figure 27 : dépôt de la mousse d'argent à la surface des échantillons	32
Figure 28 : Elimination totale de la mousse d'argent par la solution HNO ₃ /HCl/H ₂ O sur la surface des échantillons.....	33
Figure 29 : Processus d'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique	33
Figure 30: Mécanisme de fabrication des nanofils de silicium par gravure chimique assistée assisté par Ag dans une solution d'HF/AgNO ₃	34
Figure 31 : Effets électrocinétiques induits par l'activité catalytique des nanoparticules d'argent (Ag) dans le silicium, (a) champ électrique autogénéré à partir d'un gradient de protons hydratés à travers la particule d'Ag, (b) mouvement d'autoélectrophorèse axée sur les particules d'Ag, (c) déplacement collectif de type tunnel au sein de la matrice de Si, aboutissant à la formation de nanofils de silicium.....	36
Figure 32: Echantillons de silicium ,a) avant gravure, b) après gravure.....	36
Figure 33 : gel de P ₂ O ₅ préparée par agitation magnétique	38
Figure 34 : Dépôt de la solution dopante par raclage.....	38
Figure 35 : Etuve pour séchage de type VL 115	39
Figure 36 : Four thermolyne pour le recuit des échantillons.....	39
Figure 37 : Echantillons de Si métallisés avec de la laque d'argent, a) Echantillon 1,b) Echantillon 2	40
Figure 38 : Processus de nanotexturation et d'élaboration d'une cellule solaire	40
Figure 39 : spectrofluorimètre SAFAS Xenius XC	41
Figure 40: LCR Meter	42
Figure 41 : Schémé simplifié du banc de caractérisation I(V)	43
Figure 42: Spectre d'émission en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon 1 nanotexturé dopé, l'échantillon 1 de Si nanotexturé non dopé et le wafer de si.....	46
Figure 43 : Spectre d'émission en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon 2 nanotexturé dopé, l'échantillon nanotexturé non dopé et le wafer de si.....	47
Figure 44 : Etude de la variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour l'échantillon de silicium nanotexturé non dopé ,l'échantillon de silicium nanotexturé dopé et le wafer de Si.....	48

Figure 45 : Variation des pertes diélectriques (D) en fonction de la fréquence pour l'échantillon de silicium nanotexturés non dopé et l'échantillon de silicium nanotexturé non dopé..... 49

Figure 46 : Banc de caractérisation électrique de la cellule solaire. 49

Figure 47 : Courbes I-V des échantillons de silicium ,(a) échantillon 1 , (b) l'échantillon 2. . 50

Liste des tableaux

Tableau 1: Simulation analytique de la réflectance du Si plat de 400 nm à 1000 nm 17

Tableau 2 :Composition des différents échantillons 45

Tableau 3: Paramètres électriques de l'échantillon 1 et l'échantillon 2..... 51

Nomenclature

Symboles	Désignations	Unités
V_{oc}	Phototension en circuit ouvert	V
P_{max}	Puissance maximale	W
I_{max}	Courant maximal	A
V_{max}	Tension maximale	V
P_{in}	Puissance incidente	W/m
R_{Sh}	Résistance shunt	$\Omega.cm^{-3}$
R_S	Résistance série	$\Omega.cm^{-2}$
L_D	Longueur de diffusion des porteurs	cm
I_{cc}	Courant de court-circuit	A
τ	Durée de vie moyenne des porteurs minoritaires dans la base	s
J_{cc}	Densité de courant de court-circuit	A/cm ²
t	Temps	s
V_{Ph}	Phototension	V
J_{Ph}	Densité de photocourant	A/cm ²
G (z,t)	Taux de génération en fonction de la profondeur de la base z et du temps	cm ⁻³ .s ⁻¹
CdTe	Tellurure de Cadmium	
CIGS	Cuivre Indium Gallium Sélénium	
a-S	Silicium amorphe	
VLS	Vapeur Liquide Solide	
CVD	Deposit Chemical Vapor	
MACE	Metal Assisted Chemical Etching	
RIE	Reactive Ion Etching	
PN	Dopage de type P et dopage de type N	
AgNO ₃	Nitrate d'argent	
HCl	Acide chlorhydrique	
HF	Acide fluorhydrique	
HNO ₃	Acide nitrique	
H ₂ O	Molécule d'eau (monoxyde dihydrogène)	
H ₂ O ₂	Eau oxygénée	
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique	
PL	Photoluminescence	
PV	Photovoltaïque	
FF	Facteur forme	
CAR	Couche anti-reflet	
nCAR	Indice de refraction de la couche anti-reflet	
dCAR	Epaisseur de la couche anti-reflet	

Résumé

Ce mémoire explore l'étude des propriétés optiques, diélectriques et électriques d'une cellule solaire silicium nanotexturée, afin d'obtenir un rendement de production élevé tout en utilisant des matériaux à bas coût. La nanostructuration du silicium est réalisée par gravure chimique assistée par métal (MACE), créant des nanofils capables de piéger efficacement la lumière et de minimiser les pertes par réflexion. Le dopage des nanostructures est effectué via une méthode sol-gel, une approche simple et économique comparée aux techniques traditionnelles.

Les résultats de la caractérisation optiques démontrent une intensité accrue dans le visible (400-650 nm) pour les échantillons de silicium nanotexturé dopés. Les caractérisations diélectriques révèlent une permittivité élevée en basses fréquences pour le silicium nanotexturé non dopé, réduite par dopage grâce à la mobilité des porteurs. Les rendements de conversion de 1,35 et 2,74 % obtenus avec des échantillons dopés à partir des mesures électriques confirment le fonctionnement photovoltaïque. Bien que modestes, ces rendements valident la faisabilité de l'approche et ouvrent des perspectives d'optimisation via l'ajustement des paramètres de gravure, l'amélioration des techniques de dopage et l'intégration de couches antireflets supplémentaires.

Ce travail souligne le potentiel des nanostructures de silicium pour concilier performance et réduction des coûts. Les pistes d'amélioration incluent l'exploration de jonctions radiales, l'utilisation de matériaux tandem (pérovskites/silicium) et l'adaptation des procédés à une production industrielle. À long terme, cette technologie pourrait contribuer à une énergie solaire plus compétitive et durable.

Mots-clés : Nanofils de silicium, photovoltaïque, MACE, dopage, sol-gel, piégeage de la lumière.

Abstract

This thesis explores the study of the optical, dielectric, and electrical properties of a nanotextured silicon solar cell, aiming to enhance power conversion efficiency while reducing production costs. The silicon nanostructuring is achieved via metal-assisted chemical etching (MACE), creating nanowires capable of efficiently trapping light and minimizing reflection losses. Doping of the nanostructures is performed using a sol-gel method, a simple and low-cost approach compared to traditional techniques.

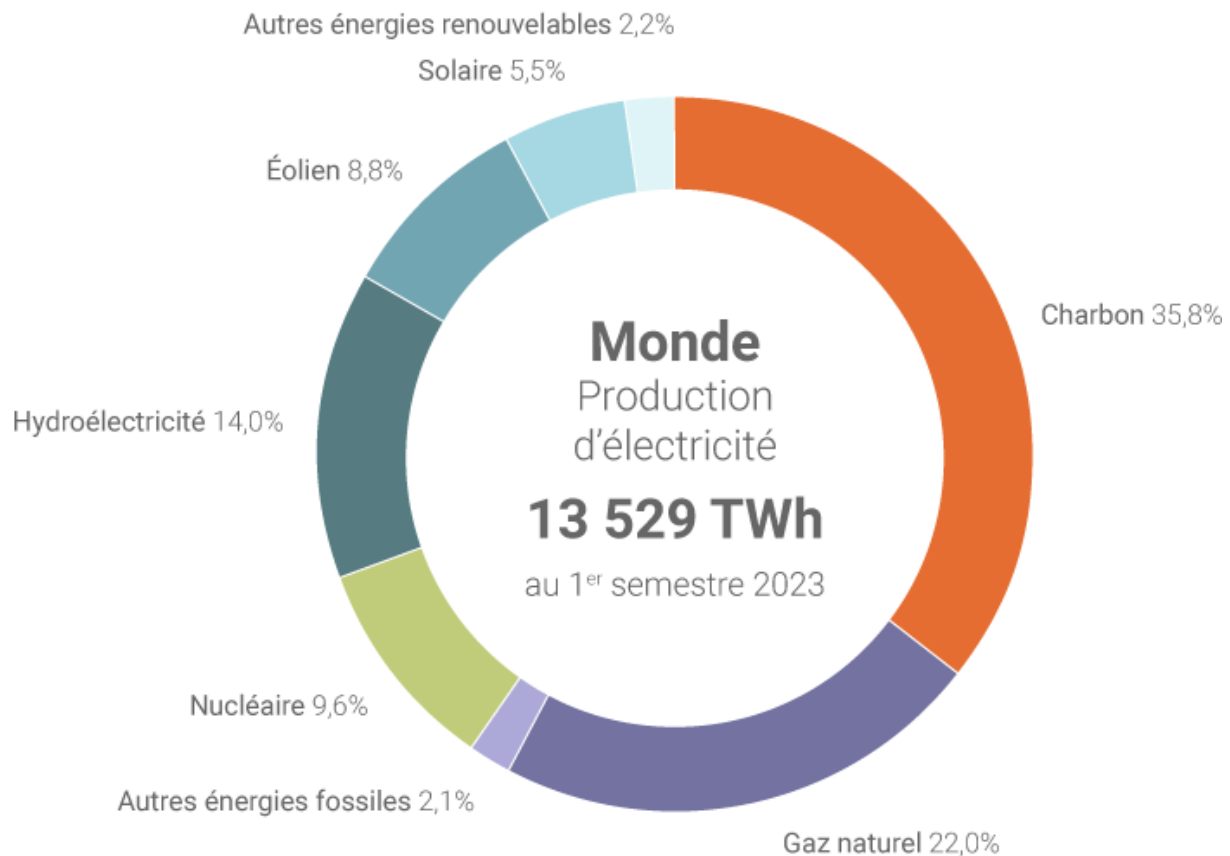
Optical characterization results demonstrate increased intensity in the visible range (400-650 nm) for doped nanotextured silicon samples. Dielectric characterizations reveal high permittivity at low frequencies for undoped nanotextured silicon, reduced by doping due to carrier mobility. Electrical measurements confirm photovoltaic operation, with power conversion efficiencies of 1,35 and 2,74% for the doped samples. Although modest, these efficiencies validate the feasibility of the approach and open avenues for optimization through adjustments of etching parameters, improvement of doping techniques, and integration of additional anti-reflection layers.

This work highlights the potential of silicon nanostructures to reconcile performance and cost reduction. Improvement pathways include exploring radial junctions, using tandem materials (perovskites/silicon), and adapting the processes for industrial-scale production. In the long term, this technology could contribute to more competitive and sustainable solar energy.

Keywords: Silicon nanowires, photovoltaics, MACE, doping, sol-gel, light trapping.

Introduction générale

Le développement continu de l'industrie et l'accroissement de la population au niveau mondial entraînent une augmentation de la consommation en énergie. L'énergie électrique consommée est majoritairement produite à partir de ressources fossiles (pétrole, gaz, nucléaire, charbon). L'utilisation de ces sources non renouvelables pour la production d'énergie électrique est cependant accompagnée d'un rejet considérable de dioxyde carbone dans l'atmosphère. Ce qui contribue à l'effet de serre qui est responsable du réchauffement climatique dont souffre actuellement notre planète. Un autre danger est que la surconsommation des ressources naturelles réduise dangereusement les réserves de ce type d'énergie pour les générations futures. Face à ces défis, les énergies propres (comme le solaire, la géothermique, la biomasse, l'éolienne, l'hydraulique, etc.) constituent une réponse technologique clé qui, contrairement aux énergies fossiles, sont illimitées. Parmi les énergies renouvelables figure la plus répandue, l'énergie solaire photovoltaïque. Cette dernière est une énergie non polluante, inépuisable et disponible gratuitement en grande quantité. Elle consiste en la transformation directe des rayons lumineux en électricité par le biais d'une cellule solaire. Cette technologie repose sur des matériaux semi-conducteurs. La technologie à base du silicium est la plus dominante et représente plus de 90% du marché mondial [1]. Après de nombreuses années de développement, cette technologie a atteint sa maturité. Utilisée dans les panneaux solaires, elle offre désormais une durée de vie moyenne d'au moins vingt ans. Le rendement de conversion moyenne des modules solaires commercialisés pour cette technologie s'élève entre 16 à 22 %. En laboratoire, le rendement record des cellules solaires au silicium cristallin est de 27,3 % [2]. Bien que le silicium cristallin reste la technologie leader dans le photovoltaïque, il présente un inconvénient majeur : il a un coefficient d'absorption faible. Il nécessite de grandes épaisseurs de matériaux de l'ordre de 100 à 200 μm pour pouvoir absorber suffisamment la lumière du soleil et ceci se fait par des techniques de purification extrêmement coûteuses et énergivores [3]. Ce qui rend coûteux les panneaux solaires et donc le manque de compétitivité de l'énergie solaire vis-à-vis des énergies fossiles. En effet, le solaire peine toujours à s'imposer dans le mix énergétique mondial, sa part dans la production mondiale d'électricité en 2023 était de 5,5 % très loin de celle du gaz (35,8 %) et celle du charbon (22 %) (figure 1) [4].



Source : Ember.

Figure 1 : Mix énergétique mondial en 2023 [4]

Pour assurer une croissance continue de l'énergie solaire, les technologies doivent certes améliorer le rendement de conversion des cellules solaires mais réduire également le coût du processus de fabrication. Pour répondre à ces deux problématiques, de nouvelles technologies innovantes bien adaptées à la conversion photovoltaïque sont aujourd'hui explorées. Parmi ces technologies figure la nanotechnologie. Cette dernière est une approche prometteuse pour développer de nouveaux matériaux nanostructurés contenant dans leur structure des nanoparticules et des couches nanométriques pouvant ainsi permettre une meilleure conversion photovoltaïque à moindre coût.

Ces matériaux permettent d'avoir des rendements au-delà de la limite de Shockley-Queisser (30 %) pour une cellule mono jonction. Dans cette étude, nous allons élaborer des nanostructures de silicium et plus particulièrement des nanofils de silicium. Ces nanofils peuvent être imaginés comme une brosse à dents dont chaque fil aurait un diamètre inférieur à 1000 fois celui d'un cheveu humain. Ces nanofils ont pour particularité de piéger la lumière solaire jusqu'à l'absorption totale des rayons lumineux. Grâce à cette dernière propriété, rien qu'une couche très fine de silicium pourrait permettre d'absorber la lumière.

Il faut préciser que le matériau utilisé dans les cellules solaires conventionnelles reste le même : le silicium. Mais la seule différence se situe sur la géométrie des structures (cylindrique pour les cellules à base de nanofils et planaire pour les cellules solaires conventionnelles). Ce qui permettrait d'augmenter drastiquement ses propriétés d'absorption de la lumière. Il faut savoir que, le silicium à l'état naturel est de couleur gris clair, mais lorsqu'il se présente sous forme de nanofils, il est de couleur noir très sombre, signe que toute la lumière sera absorbée au sein du réseau de nanofils. L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés optiques, diélectriques et électriques d'une cellule solaire à base de silicium nanotexturé, afin d'obtenir un rendement de conversion élevé tout en diminuant les coûts de production grâce à une méthode de dopage simplifiée (procédé sol-gel).

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres.

Le **premier chapitre** aborde l'historique de l'effet photovoltaïque ainsi que les notions fondamentales régissant les mécanismes de fonctionnement d'une cellule solaire.

Dans le **deuxième chapitre**, nous nous focaliserons sur l'élaboration d'une cellule solaire photovoltaïque.

Le **dernier chapitre** portera sur l'interprétation des résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale résumera l'essentiel de notre travail et les résultats obtenus.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

Introduction

L'énergie solaire disponible représente 10 000 fois la consommation énergétique globale des 7 milliards d'habitants, et cette ressource restera abondante pendant 5 milliards d'années [5]. Il est donc nécessaire d'en tirer profit. L'énergie solaire est une source d'énergie renouvelable importante qui peut remplacer d'autres sources conventionnelles pour répondre aux besoins énergétiques importants à l'avenir. Le principe qui est à l'origine de la naissance de l'énergie électrique via l'énergie lumineuse sera illustré. Les cellules solaires commercialisées sont généralement faites de silicium mono ou polycristallin. Ce matériau a depuis longtemps fait l'objet de recherches dans le domaine photovoltaïque, rendant cette technologie solaire toujours plus abordable. Toutefois, le silicium présente des inconvénients qui seront détaillés dans ce chapitre. Un état d'art sur la nanostructuration du silicium mettra fin à ce chapitre.

1.1 Les cellules photovoltaïques

1.1.1 Évolution historique de l'effet photovoltaïque

La découverte de l'effet photovoltaïque est attribuée à Edmond Becquerel en 1839, mais il faudra près d'un siècle aux scientifiques pour creuser plus profondément et exploiter ce phénomène physique.

En 1905, Albert Einstein démontra que l'énergie des particules de lumière (quanta) dépend directement de la fréquence de l'onde électromagnétique. Ce n'est qu'en 1954, que la première cellule photovoltaïque en silicium a été mise au point par les chercheurs américains Chapin, Person et Prince que fut née une véritable révolution photovoltaïque. Ainsi dans les années 1960 les tout premiers satellites alimentés par les cellules photovoltaïques sont envoyés dans l'espace. Puis, à partir des années 1970, les premières applications terrestres ont été utilisées pour électrifier les zones isolées. Ainsi, au cours des années 1980, la technologie photovoltaïque s'est développée régulièrement grâce à l'installation de centrales électriques d'une capacité de quelques mégawatts. La croissance de l'industrie a été spectaculaire, en particulier dans le cas des nombreux produits à faible consommation d'énergie qui utilisent l'énergie solaire, tels que les montres, les calculatrices, les balises, radio, les pompes solaires et les réfrigérateurs. En 1983, en Australie, une voiture solaire parcourt 4 000 km, une première mondiale. Au début des années 2000, l'industrie photovoltaïque a connu un fort développement grâce à des politiques incitatives de nombreux pays pour diminuer les conséquences des émissions de gaz à effet de serre liées aux énergies fossiles. Les gouvernements accordent des subventions pour encourager l'investissement dans l'énergie solaire. La production des panneaux solaires a donc augmenté, une croissance accélérée par le déploiement mondial de centrales photovoltaïques.

Dans un souci d'amélioration du rendement des panneaux solaires et de baisser le coût de fabrication, des investissements sur la recherche et développement sont entrepris [6].

1.1.2 La jonction PN

La conductivité électrique d'un semi-conducteur peut être améliorée par dopage chimique. Un semi-conducteur est dit dopé lorsque ses propriétés électriques sont modifiées par l'ajout des impuretés. On distingue deux types de dopage qui sont le type N et le type P.

Le silicium est qualifié de semi-conducteur de type N lorsqu'on le dope avec les atomes donneurs (le phosphore par exemple) de la cinquième colonne du tableau périodique des éléments chimiques. L'atome de phosphore possède cinq (5) électrons dans sa couche de valence. Il est entouré de quatre autres proches voisins créant ainsi des liaisons covalentes avec ses quatre (4) électrons. Lorsque le cinquième (5) électron migre vers la bande de conduction, il provoque l'apparition d'un trou dans la bande de valence. Ainsi les électrons deviennent majoritaires et les trous minoritaires (figure 2).

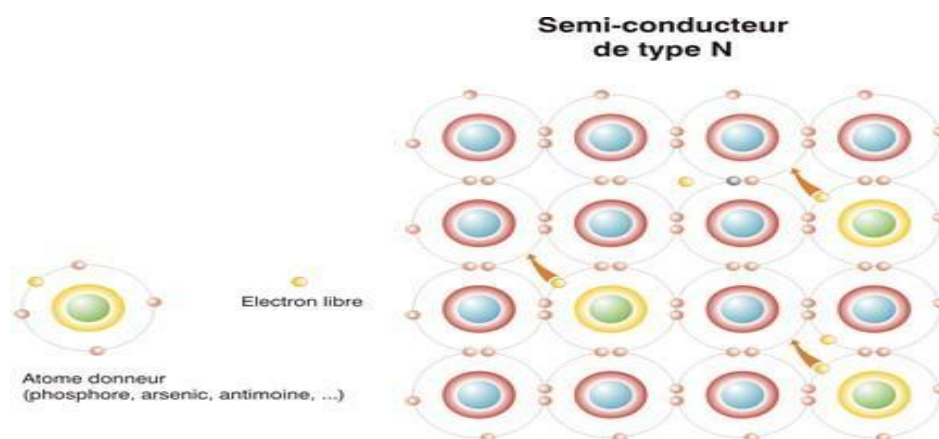


Figure 2 : Semi-conducteur de type N [7]

On obtient un semi-conducteur de type P en dopant le silicium par les atomes accepteurs comme le bore qui possède trois (3) électrons dans sa dernière couche. Il lui manque un électron pour établir des liaisons entre quatre atomes voisins. L'atome de bore capte alors un électron du matériau et laisse derrière lui un trou. Ainsi les trous deviennent majoritaires et les électrons minoritaires (figure 3).

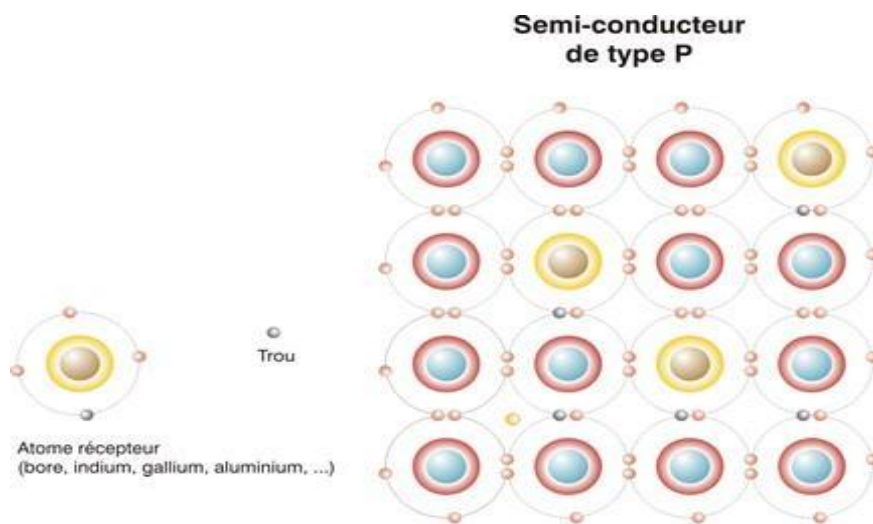


Figure 3 : Semi-conducteur de type P [7]

Entre les couches N et P une jonction se forme par diffusion des charges. Les électrons de la couche N diffusent vers la couche P où ils sont minoritaires et les trous de la couche P diffusent vers la couche N où ils sont minoritaires.

Cette diffusion des charges de part et d'autre des couches pour établir l'équilibre crée un champ électrique. Ce dernier constitue une barrière à la diffusion des charges entre les couches. Cette barrière est appelée zone de déplétion ou zone de charge d'espace (figure 4).

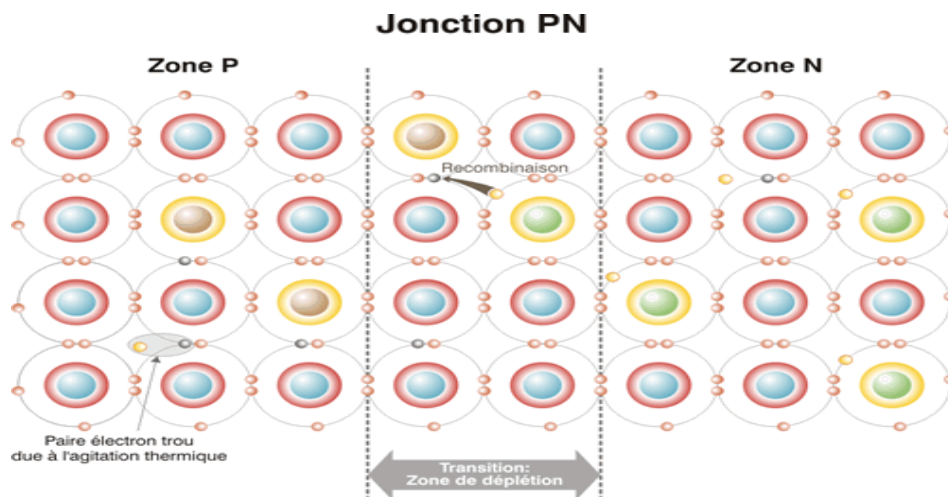


Figure 4 : Jonction P-N d'une cellule solaire [7]

1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire PV

La cellule solaire est un dispositif électronique semi-conducteur à jonction PN qui convertit le rayonnement solaire reçu à sa surface en une source électrique. En effet, lorsque les photons incidents heurtent la cellule, une partie des photons est réfléchi et l'autre partie est transmise ou absorbée.

Ainsi, les photons absorbés sont responsables de l'effet photoélectrique. La conversion photovoltaïque s'effectue en trois (3) étapes :

- l'absorption des rayons lumineux qui heurtent la cellule constituée de matériaux semi-conducteurs ;
- génération et séparation des paires électrons/trous ;
- la collecte des charges par un circuit extérieur.

Ce processus de conversion des photons incidents en énergie électrique est rendu possible par la présence d'un champ électrique créé dans le semi-conducteur au niveau de la jonction P-N.

Sur la figure 5 est représenté le principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

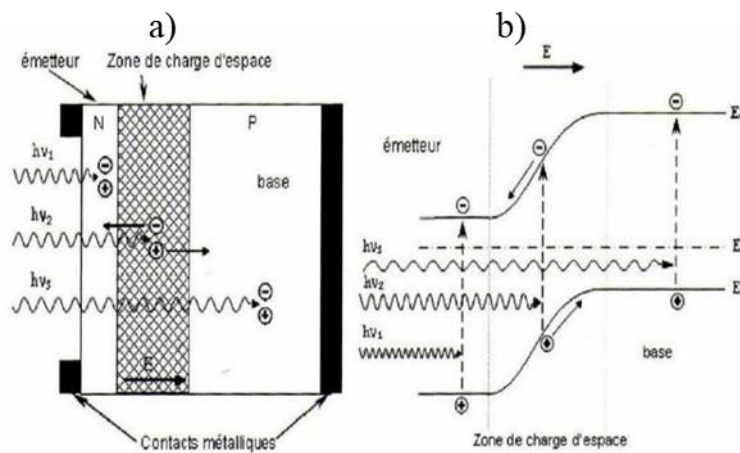


Figure 5 : a) Structure et b) diagramme de bande d'une cellule solaire [6]

A la surface de la cellule, les photons incidents créent des paires électron-trou dans les régions de type N, P et dans la zone de charge d'espace. Ces paires électron-trous ainsi formées ont un comportement différemment selon la zone :

- Le champ électrique de la zone de déplétion entraîne les porteurs minoritaires vers leur région d'origine : les trous de N vers P et les électrons de P vers N, où ils sont majoritaires. Cette diffusion de porteurs de charges d'une région à l'autre produit un photocourant diffus.
- dans la zone de charge d'espace, les paires électron-trous générées par les photons incidents sont séparées par le champ électrique. En effet, la séparation des charges par le champ électrique crée un photocourant : les électrons migrent vers la zone N et les trous vers la zone P.

Le mouvement collectif des électrons vers la zone N et des trous vers la zone P crée un courant total ph. Ce photocourant s'oppose au courant de diode intrinsèque I_{obcs} car il est généré par la séparation des charges sous illumination [8].

1.1.4 Caractéristique courant-tension et paramètres des cellules solaires

La figure 6 représente une caractéristique courant-tension $I(V)$ sous ombre et sous illumination d'une cellule solaire à jonction PN. Le profil cette courbe révèle un certain nombre de paramètres caractéristiques de la cellule. Les paramètres essentiels de la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire sont le courant de court-circuit (I_{cc}), la tension à circuit ouvert (V_{co}), le facteur de forme (FF) du composant et la puissance maximale P_{max} .

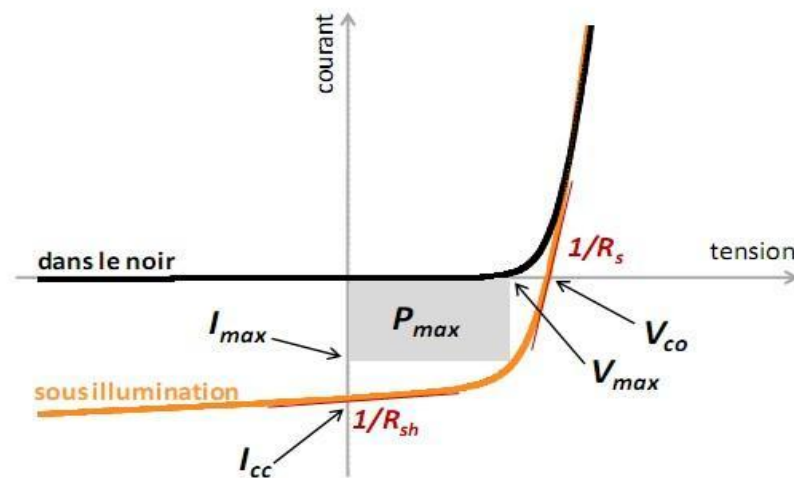


Figure 6 : Caractéristique courant-tension et paramètres électriques d'une cellule solaire [9]

- Courant de court-circuit I_{cc}

C'est un courant qui circule dans une cellule lorsque la tension à ses bornes s'annule. Ce courant varie avec l'intensité d'illumination de la cellule. Sa valeur est obtenue à l'aide d'un ampèremètre.

- Tension à circuit ouvert V_{co}

Elle est obtenue lorsqu'aucun courant ne traverse la cellule. Sa valeur est mesurée à l'aide d'un voltmètre. Elle est égale à 0,7 V pour une cellule solaire en Silicium.

- Puissance maximale P_{max}

La puissance maximale correspond à la valeur maximale du produit de la tension et de l'intensité du courant. Elle correspond à l'aire du plus grand rectangle défini I_{max} et V_{max} (figure 6). Elle est obtenue par la formule suivante :

$$P_{max} = I_{max} V_{max} \quad (1)$$

- Facteur de forme FF

Le facteur de forme (FF) reflète la qualité de la courbe I(V). Il correspond au rapport entre la puissance maximale et le produit du courant de court-circuit et de la tension en circuit ouvert. Il est obtenu par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc}V_{co}} = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{cc}V_{co}} \quad (2)$$

Où I_{max} et V_{max} désignent respectivement le courant et la tension au point de fonctionnement permettant d'extraire la puissance maximale (P_{max}) de la cellule.

➤ Rendement de conversion en puissance η

Le rendement de conversion η d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = FF \times \frac{I_{cc}V_{co}}{P_{in}} \quad (3)$$

1.1.5 Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque peut être modélisée à l'aide du circuit ci-dessous. Comme le montre le schéma équivalent (Figure 7), une cellule est en fait constituée d'une résistance série et d'une résistance parallèle. La présence de ces résistances affecterait la caractéristique courant-tension.

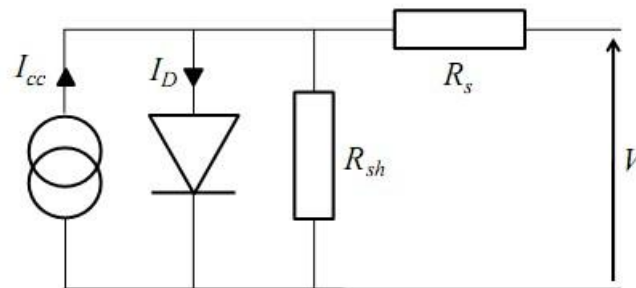


Figure 7 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque [7]

La résistance série R_s dépend de la résistivité du matériau, des électrodes ainsi que du contact entre le semi-conducteur et le métal. Sa valeur est donnée par l'inverse de la pente de la courbe I(V) au point où la tension V est égale à V_{co} . Pour minimiser son influence sur le courant de la cellule, ce terme doit être aussi faible que possible.

La résistance parallèle (shunt), noté R_{sh} , provient d'un courant de fuite au niveau de l'émetteur. Sa valeur est déterminée par l'inverse de la pente de la caractéristique I(V) pour un courant I égale à I_{cc} .

1.2 Facteurs influençant le comportement électrique d'une cellule

La caractéristique d'une cellule est directement liée à la température et à l'éclairement. Les conditions d'utilisation, loin des conditions standards, sont des facteurs prépondérants de l'efficacité énergétique finale du dispositif sur l'ensemble de sa durée de vie.

En effet l'augmentation de la température et la diminution de l'ensoleillement impactent négativement sur les performances du module photovoltaïque. Les figures 8 et 9 montrent le comportement de la caractéristique I-V en fonction des différentes valeurs de températures et celles de l'ensoleillement.

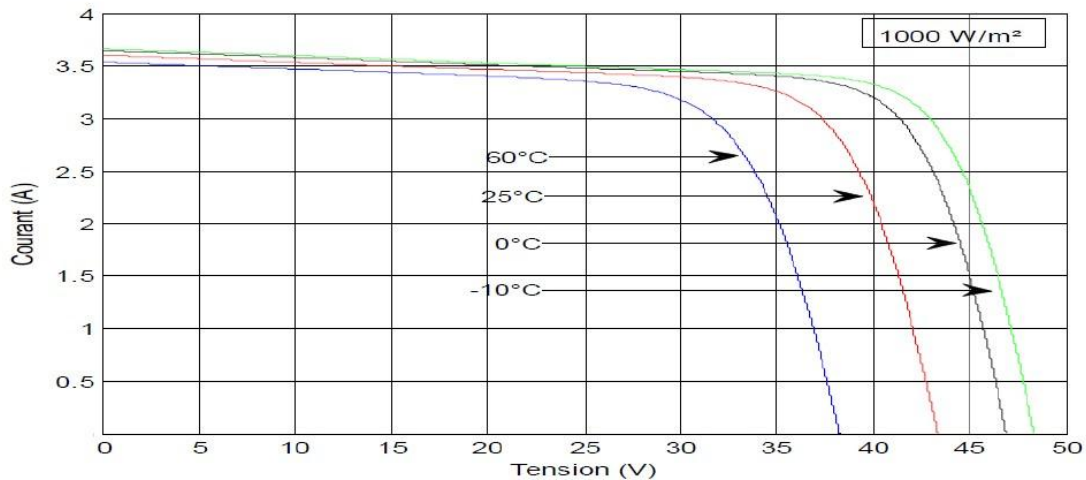


Figure 8 : Influence de la température sur la caractéristique courant-tension d'une cellule [10]

Sur la figure 8, on peut constater que la tension en circuit ouverte diminue avec l'augmentation de la température. Nous remarquons aussi que le courant dépend de la température car il augmente légèrement quand la température augmente. Mais qu'en est-il de l'effet de l'ensoleillement sur la caractéristique I-V. La figure 9 ci-dessous illustre le comportement de I_{cc} en fonction de l'ensoleillement. On peut voir sur la figure que le courant de la photopile est proportionnel au flux lumineux. En effet, le courant de court-circuit augmente quand de l'ensoleillement augmente, par contre la tension varie légèrement.

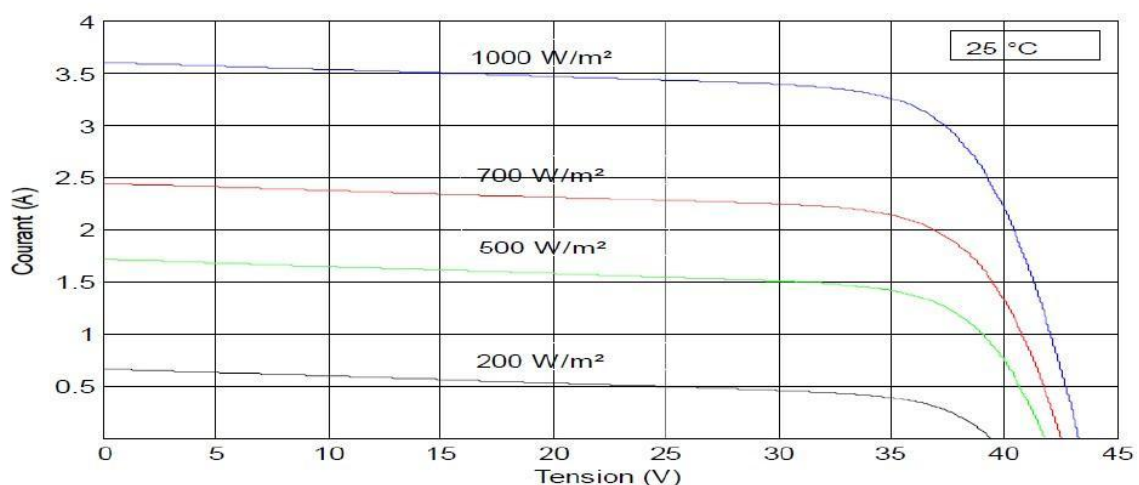


Figure 9 : Influence de l'éclairement sur la caractéristique courant-tension d'une cellule [10]

1.3 Différentes générations de cellules

L'objectif de la recherche dans le domaine du photovoltaïque est bien sûr d'améliorer le rendement des cellules tout en maintenant voire en diminuant le coût de fabrication de ces cellules. Différentes technologies existent et sont généralement classées en trois générations.

1.3.1 Première génération

La technologie du silicium est depuis très longtemps utilisée pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Le silicium est, en effet, le second élément chimique le plus présent dans la croûte terrestre mais aussi sa technologie est mature (forte utilisation dans l'industrie microélectronique). Son gap de 1,12 eV lui confère des propriétés optique et électrique intéressantes.

Le rendement des cellules en silicium monocristallin est supérieur à celui des cellules en silicium polycristallin mais leur coût de fabrication est plus élevé.

Bien que le silicium présente de nombreux avantages, il faut noter qu'il a aussi des limites. En effet, il a un faible coefficient d'absorption dû à son gap indirect. Ce dernier s'explique par le fait que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se situent au même point. Pour passer d'une bande de valence à une bande de conduction, le photon doit avoir une énergie supérieure à 3,4 eV pour être absorbé de façon directe. Pour le silicium qui a un gap indirect, le photon n'est absorbé qu'avec un supplément d'énergie appelé phonon comme représenté sur la figure 10. Pour contourner ce problème, il faut donc une cellule assez épaisse pour capter le plus de lumière possible.

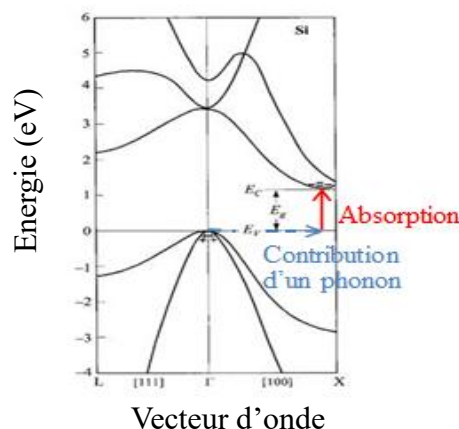


Figure 10 : Diagramme de bande du silicium et absorption de photons [12]

Dans l'optique de toujours diminuer les coûts de production et d'améliorer le rendement, d'autres matériaux ont été envisagés pour la fabrication de cellules photovoltaïques : c'est la deuxième génération.

1.3.2 Deuxième génération

La deuxième génération constituée de couches minces se distingue de la première par son coefficient d'absorption qui est plus élevé. Cette technologie fait recours à des matériaux à gap direct qui permettront dans la pratique d'avoir de faibles épaisseurs de l'ordre de 1 à 10 μm contre 200 μm pour le silicium. Cette génération permet de réduire les étapes de fabrication et d'utiliser moins de matières premières afin de diminuer le coût de production. Le tellure de cadmium (CdTe), le Cuivre Indium Gallium Sélénium (CIGS) et le silicium amorphe (a-Si) sont principalement les matériaux les plus utilisés en couche mince.

- Les cellules « CdTe » (au tellure de cadmium)

Elles sont caractérisées par une bonne absorption de la lumière visible, une excellente résistance thermique et une durée de vie pouvant aller jusqu'à 25 ans. Cependant le rendement de ces cellules est 22,6 % donc faible par rapport aux rendements de la technologie cristalline [11]. Un des problèmes qui ralentit leur développement réside sur la toxicité du tellure.

- Les cellules « CIGS »

Cette technologie de couches minces utilise les couches semi-conductrices de cuivre-indium gallium pour absorber et convertir la lumière en électricité. Les cellules au sélénure cuivre-indium gallium sont moins toxiques que les cellules au cadmium de tellures avec lesquelles elles sont en concurrence. Elles sont obtenues par les processus moins coûteux à savoir la méthode de dépôt sous vide et dépôt chimique en solution. Avec un rendement de 23,6 %, ces cellules dépassent celui du CdTe [11]. Les cellules CIGS sont faites de couches différentes superposées les unes par rapport aux autres.

La structure utilisée le plus souvent est le suivant (Substrat/Mo/CIGS/CdS/ ZnO/ZnO) ou la couche Cds qui est une couche tampon (50 nm) permet une bonne passivation entre le CIGS et ZnO. Cependant le Cds utilisé dans la fabrication des cellules CIGS est toxique. Pour remplacer le Cds, des couches tampons alternatives sont explorées. En plus de cela l'indium qui n'est pas abondant dans la croûte terrestre constitue un frein pour ce type de cellule.

- Les cellules en silicium amorphe

Cette technologie est basée sur le silicium dont Les atomes sont arrangés de façon désorganisée. Cette disposition désordonnée des atomes permet à ce matériau d'absorber

plus de lumière que le silicium cristallin. Ces cellules ont un rendement de 10,05 % donc plus faible que les deux autres mais ont l'avantage d'être moins chère grâce à leur moindre coût de fabrication comparé aux deux technologies précédentes pour le CIGS et le CdTe) [12].

En raison de la complexité de fabrication, la toxicité de certains de ces matériaux, ces technologies n'ont pas encore atteint le même niveau de maturité que celle de la première génération.

1.3.3 Troisième génération

Cette troisième génération est marquée par l'utilisation de matériaux non toxiques et des procédés de fabrication simples et moins coûteux. Elle offre la possibilité de répondre aux problèmes de disponibilité de matériaux, d'ordre environnemental et économique. A cet effet, elle a pour objectif de baisser le prix du kWh par l'amélioration du rendement ou par diminution du coût de fabrication. Cette technologie intègre de nouveaux matériaux nanostructurés qui permettent d'optimiser une grande quantité de lumière par absorption et d'en collecter le maximum possible de porteurs. Ces cellules photovoltaïques de troisième génération peuvent surpasser la limite de Shockley – Queisser [13]. Parmi les cellules qui constituent cette génération, nous avons les cellules multicouches, cellules organiques, cellules pérovskites La piste de la nanostructuration des matériaux a aussi été explorée dans cette génération. Dans la partie suivante, nous parlerons de la nanostructuration du silicium.

1.4 Nanostructuration du silicium

1.4.1 Le silicium comme matériau de base pour les nanostructures

Très répandu dans la croûte terrestre où il est le deuxième élément le plus abondant, le silicium est présent dans son état naturel, sous forme de composés : silice (dans le sable, le quartz), silicate etc.

C'est un semi-conducteur largement utilisé dans l'industrie microélectronique vu son faible coût de production comparé aux autres. Il possède un oxyde naturel (SiO_2) avec de bonnes propriétés électroniques et qui peut être dopé facilement (avec le phosphore ou le bore). Sa conductivité peut être modifiée ou contrôlée par dopage.

1.4.1.1 Propriétés électroniques du silicium

Le silicium, de symbole Si, se situe à la 3^e ligne et à la 14^e colonne dans le tableau périodique de Mendeleïev. Sa configuration électronique est $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$. Il a une structure identique à celle du diamant (figure 11), avec un paramètre de maille de 5,43 Å et une distance

interatomique de 2,35 Å. Chaque atome du réseau est entouré par quatre proches (4) voisins reliés entre eux par huit (8) électrons de valence. Les électrons responsables de ces liaisons peuvent se déplacer librement et occuper la bande de valence. Le silicium présente à son sein deux bandes à savoir la bande de valence et la bande de conduction et entre les deux se trouve une bande dite bande interdite. Cette dernière est indirecte avec une énergie de gap E_g égale à 1,12 eV. On appelle bande interdite indirecte quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont repérés par différentes valeurs de vecteurs d'onde. Cette disposition de ces bandes peut influencer les propriétés optiques.

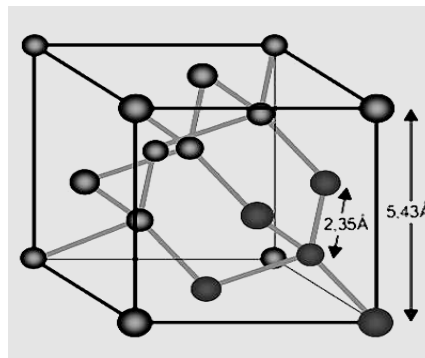


Figure 11 : Structure cristallographique du silicium [16]

1.4.1.2 Propriétés optiques du silicium

Le processus d'échanges d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction est établi par l'interaction entre les photons et le semiconducteur. Cette interaction est basée sur les propriétés optiques du matériau à savoir le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction. Le coefficient d'absorption est une caractéristique qui détermine la profondeur de pénétration du rayonnement et l'épaisseur de matériau nécessaire. Il évolue en fonction de la longueur d'onde. Pour le silicium, le plus grand nombre de photons incidents dont les longueurs d'onde sont inférieures à 365 nm est absorbé dans les dix premiers nanomètres du matériau (Figure 12). Ce qui n'est plus possible pour des longueurs d'onde plus importantes. Par conséquent, le coefficient d'absorption diminue pour des longueurs d'onde croissantes. Pour les photons dont les énergies sont inférieures au gap, la transition ne peut plus se produire et le photon n'est plus absorbé. Le taux de photogénération G permet de caractériser l'absorption. C'est le taux auquel les paires électron-trous sont créés. La longueur de diffusion des porteurs est donnée par l'équation (4).

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (4)$$

Avec L_D la longueur de diffusion, D le coefficient de diffusion et τ la durée de vie.

Pour générer du courant, il faut donc séparer les paires électron-trou photogénérés et les collecter dans le circuit externe avant que les porteurs de charge ne se recombinent.

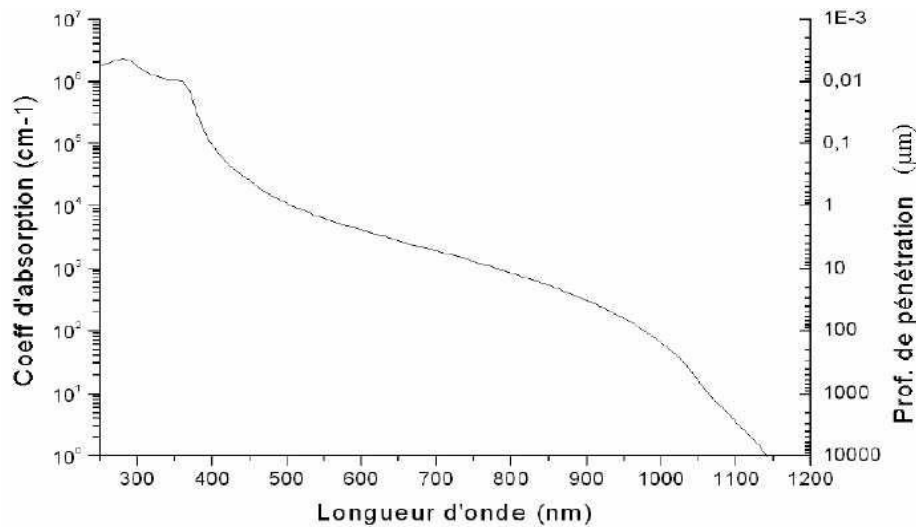


Figure 12 : Variation du coefficient d'absorption du silicium et de la profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [7]

❖ Réflectance

Le silicium présente un indice de réfraction complexe : $n_c = n - ik$, où k représente le coefficient d'extinction qui permet de déterminer la capacité d'absorption du matériau pour une longueur d'onde particulière. Il est relié au coefficient d'absorption α par l'expression :

$$k = \frac{\lambda_0}{4\pi} \alpha \quad (5)$$

avec λ_0 longueur d'onde de la lumière dans le vide.

Sous une incidence normale, la réflectance R à l'interface des deux matériaux différents peut s'exprimer comme :

$$R = \left(\frac{n_{ct} - n_{ci}}{n_{ct} + n_{ci}} \right)^2 \quad (6)$$

où n_{ci} est l'indice du milieu d'incidence de la lumière et n_{ct} celui du milieu de transmission. À l'interface entre ces deux milieux et dans le cas $n_{ci} < n_{ct}$, la réflexion et la réfraction du rayon incident sont présentées dans la figure 13 où θ_{ci} est représenté l'angle d'incidence, θ_{cr} l'angle de réflexion et θ_{ct} l'angle de réfraction. $\theta_{cr} = \theta_{ci}$, θ_{ct} est calculé suivant la loi de Snell-Descartes :

$$n_{ci} \times \sin \theta_{ci} = n_{ct} \times \sin \theta_{ct} \quad (7)$$

Normal au point d'incidence

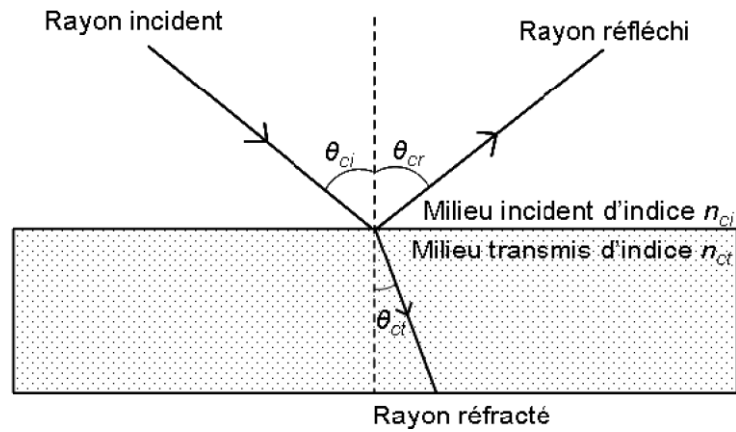


Figure 13 : Interface entre deux matériaux d'indice différents [14]

Dans le cas où l'air ($n_{ci} = 1$) et le silicium constituent respectivement les milieux d'incidence et de transmission, R devient égal à :

$$R = \frac{(n_{si} - 1)^2 + k_{si}^2}{(n_{si} + 1)^2 + k_{si}^2} \quad (8)$$

La partie réelle de l'indice de réfraction du silicium n_{si} , tout comme sa partie imaginaire k_{si} lié au coefficient d'absorption, dépendent de la longueur d'onde. La réflectance R du silicium entre 400 et 1000 nm est représentée dans le tableau 1 et dans la figure 14.

Tableau 1 : Simulation analytique de la réflectance du Si plat de 400 nm à 1000 nm [14]

Longueur d'onde (nm)	n_{si}	k_{si}	R (%)
430	4,925	0,134	43,910
500	4,293	0,045	38,710
600	3,939	0,020	35,410
750	3,723	0,008	33,240
1000	3,570	0,001	31,630

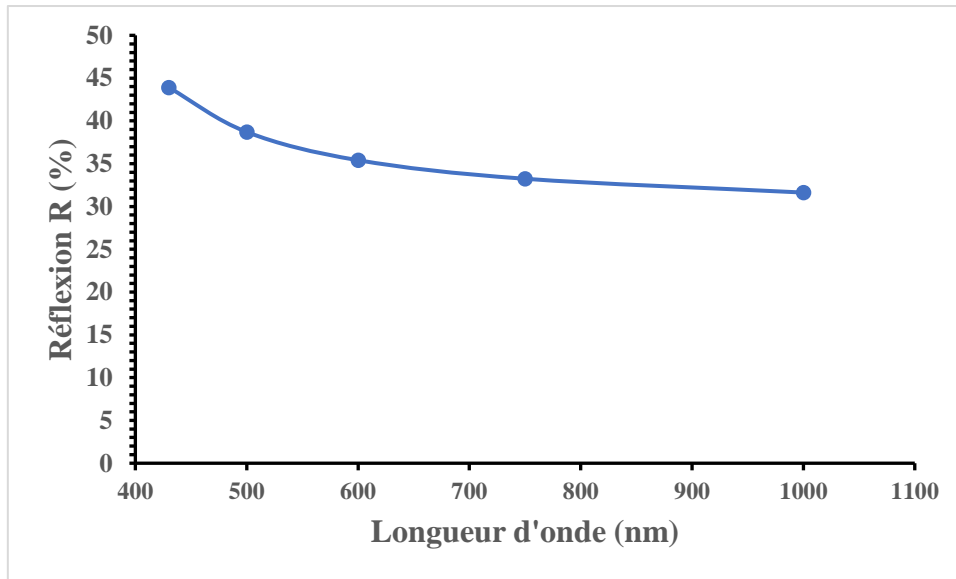


Figure 14 : Réflectance du Si plat de 400 nm à 1000 nm [14]

❖ Les pertes optiques comment sont-elles minimisées ?

Elles résultent principalement de la réflexion lumineuse à la surface du silicium ainsi que de la transmission de longueurs d'onde faiblement absorbées en dehors de celui-ci. Ces pertes peuvent être atténuées par l'application d'une couche anti-réflexion (ou antireflet). De plus, l'absorption lumineuse dans le silicium est limitée par la forte dépendance du coefficient d'absorption du silicium par rapport à la longueur d'onde. En augmentant l'épaisseur du silicium, il est possible d'accroître l'absorption optique, mais cela entraîne une augmentation du coût du matériau. Il est donc nécessaire de diminuer l'épaisseur du silicium tout en maintenant dans son volume la quantité de lumière absorbée, notamment aux longueurs d'onde infrarouges qui sont en partie transmises. Cela peut être accompli en prolongeant le chemin parcouru par la lumière grâce à une multi-réflexion du rayon incident sur une surface structurée.

Confinement de la lumière dans un substrat

Pour confiner la lumière dans un substrat, il faut utiliser des couches antireflets :

- Couche antireflet (couche anti-réflexion)

Pour diminuer la réflexion de la lumière à la surface du silicium, une couche antireflet (CAR) ayant une épaisseur (d_{CAR}) et un indice de réfraction (n_{CAR}) est appliquée. Le principe des couches antireflets repose sur l'ajustement de l'indice de réfraction de la couche afin de générer des interférences destructives à une longueur d'onde spécifique, prenant en considération l'épaisseur de la couche. Le choix du matériau antireflet est conditionné par sa non-absorption dans la gamme spectrale solaire. En photovoltaïque, pour réduire les pertes par réflexion à la

surface des cellules solaires des couches anti reflets comme SiNx, SiO₂, ZnS, etc, sont utilisés [15].

$$d_{CAR} = \frac{(2N + 1)\lambda}{4n_{CAR}} \quad (1) \text{ avec } N = 1, 2, 3 \dots \quad (9)$$

Le rayon incident est partiellement réfléchi à l'interface entre l'air et la couche antireflet déposée, ainsi qu'à l'interface entre la couche antireflet (indice n_{CAR}) et le substrat (indice n_2) (figure 15).

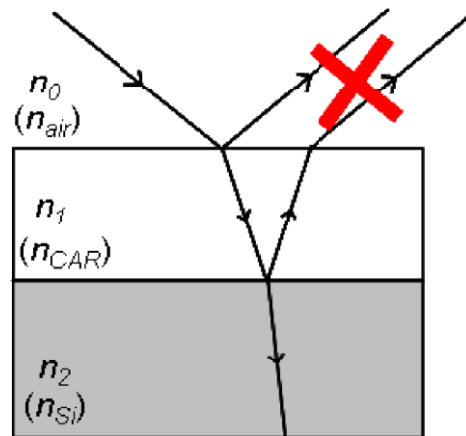


Figure 15 : Schéma d'une couche antireflet d'une cellule solaire [14]

Les faisceaux réfléchis aux interfaces air/couche antireflet et couche antireflet/semiconducteur s'annulent par interférence. A la surface d'une cellule solaire photovoltaïque, une part importante de pertes résulte de la réflexion de la lumière. Il y a environ 35 % de réflexion à la surface des cellules solaires au silicium pour des longueurs d'onde longues de 1,1 μm , et au moins 54 % de réflexion pour celles de courtes longueurs d'onde de 0,4 μm [16]. Une technique visant à piéger la lumière et, par conséquent, à accroître la quantité de photons absorbés consiste à texturer la surface avant du silicium à l'échelle microscopique et sub-microscopique, dans le but de profiter d'une réflexion multiple du faisceau incident.

Ce processus a pour objectif de créer à la surface du silicium un motif généralement de forme pyramidale. Le concept d'absorption améliorée par le biais de réflexions multiples relatif à la géométrie de texture pyramidale est démontré dans le schéma présenté à la figure 16.

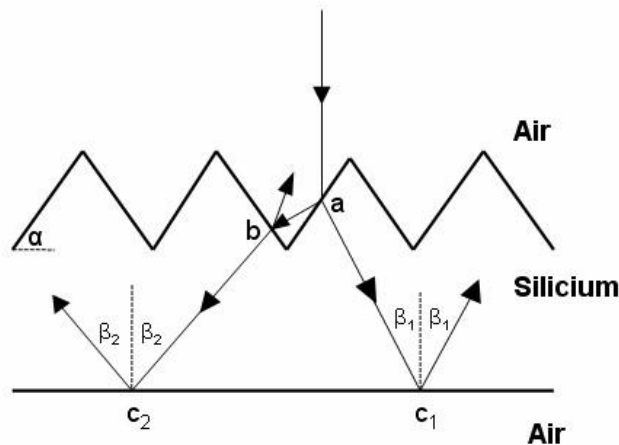


Figure 16 : Réduction de la réflexion et le piégeage de lumière dans la géométrie texturée [14]

1.4.2 Les nanostructures de silicium

Les nanostructures de silicium (nanofils) ont été synthétisées pour la première fois en 1964 par Wagner et Ellis par le mécanisme de croissance VLS (Vapeur Liquide Solide). Ils avaient utilisé des agrégats d'or comme catalyseur dans cette méthode de croissance et ont obtenu des nanofils de petites tailles avec des dimensions micrométriques dénommés « Whisker ». Au début des années 1990, les nanofils font l'objet de recherches approfondies. Dès lors d'autres métaux catalyseurs sont utilisés et la croissance est qualifiée d'assister par un catalyseur ou encore catalysée. Les nanofils se caractérisent par de nouvelles propriétés différentes de celles du matériau massif. A l'échelle nanométrique, ces propriétés peuvent apporter de profondes modifications au sein du matériau. Ce sont des modifications sur le mode vibration des atomes, le transport de charges et de confinement électronique et optique. Il est important de noter que plus les nanofils sont petits, plus leurs propriétés s'écartent de celles du matériau massif.

1.4.3 Intérêt des nanostructures de silicium pour le photovoltaïque

Les cellules solaires sont des systèmes capables de produire de l'énergie quand elles sont soumises aux rayonnements du soleil. Elles sont faites de matériaux semiconducteurs comme le silicium.

La nanostructuration de ces matériaux semiconducteurs constituerait une approche qui permettrait d'améliorer le rendement photovoltaïque ainsi que le coût de production des cellules solaires.

Pour être performant, les cellules solaires doivent avoir un matériau épais afin de maximiser l'absorption des photons qui heurtent sa surface. Les cellules solaires doivent en outre pouvoir collecter de manière efficace les porteurs photogénérés. Pour répondre à ces préoccupations, une option consiste à concevoir des couches relativement minces et d'utiliser des matériaux

extrêmement purs et cristallins pour éliminer les impuretés et les défauts susceptibles de piéger les électrons. De tels matériaux permettent d'avoir des résultats satisfaisants mais sont chers, ce qui rend le prix des panneaux solaires élevé. Ainsi, une solution prometteuse serait l'utilisation des nanofils de silicium pour réaliser les cellules solaires. Les nanofils de silicium présentent des propriétés optiques et électriques intéressantes.

1.4.3.1 Propriétés optiques des nanofils

Les nanofils ont une structure géométrique spécifique (en forme de fil dont le diamètre n'excède pas 1 μm) qui leur permet d'absorber une quantité importante de lumières sur leurs longueurs d'onde mais aussi de diminuer la distance entre la jonction **P-N** et le collecteur d'électrons afin de rendre le taux de conversion d'énergie des cellules solaires plus efficace. Ils ont en outre des propriétés optiques très avantageuses qui leur permettent de réduire des pertes par réflexion pour les applications photovoltaïques vu que la plupart des semi-conducteurs reflète de 10 à 50 % de la lumière incidente [17]. En effet, les nanofils ont un indice de réfraction entre le matériau semiconducteur utilisé et l'air. Ces nanofils ou nanocônes sont couramment utilisés dans les cellules solaires comme couche antireflet. Ils ont une structure qui leur permet de piéger le rayonnement optique. Ainsi, ces nanofils piègent la lumière via des interférences et réflexions multiples, boostant l'absorption photonique. La forte absorption de la lumière associée avec la croissance de nanofils sur des substrats pas chers permet d'abaisser significativement le coût des cellules à nanofils par rapport aux cellules planaires.

1.4.3.2 Propriétés électriques des nanofils

Pour l'application des nanofils comme couche active dans les cellules solaires photovoltaïques, deux configurations ont été largement étudiées : la jonction axiale et la jonction radiale.

- La jonction axiale

Il s'agit d'une configuration où la zone de déplétion est suivant la hauteur des nanofils. De ce fait, les porteurs de charges photogénérés se recombinent sur la surface du nanofils avant d'atteindre la zone de charge d'espace. En 2008 l'équipe de Harvard dirigé par Charles Lieber a été la première à démontrer expérimentalement la possibilité d'avoir des cellules solaires à base d'un nanofils de Silicium unique avec une jonction axiale [18].

Dans cette même lancée, en 2009 l'équipe de Marx institut en collaboration avec l'Institute of Photonic Technology a obtenu avec une assemblée de nanofils verticaux, des cellules solaires à jonction axiale plus efficaces avec un rendement maximum de 4,5 [19]. Les nanofils sont obtenus en gravant une multicouche de silicium polycristallin dopée p-n. La méthode de gravure utilisée a généré une assemblée de nanofils désordonnée sans contrôle ni sur le diamètre, ni sur

le positionnement des nanofils. Les caractérisations morphologiques et électriques sont présentées sur la figure 17.

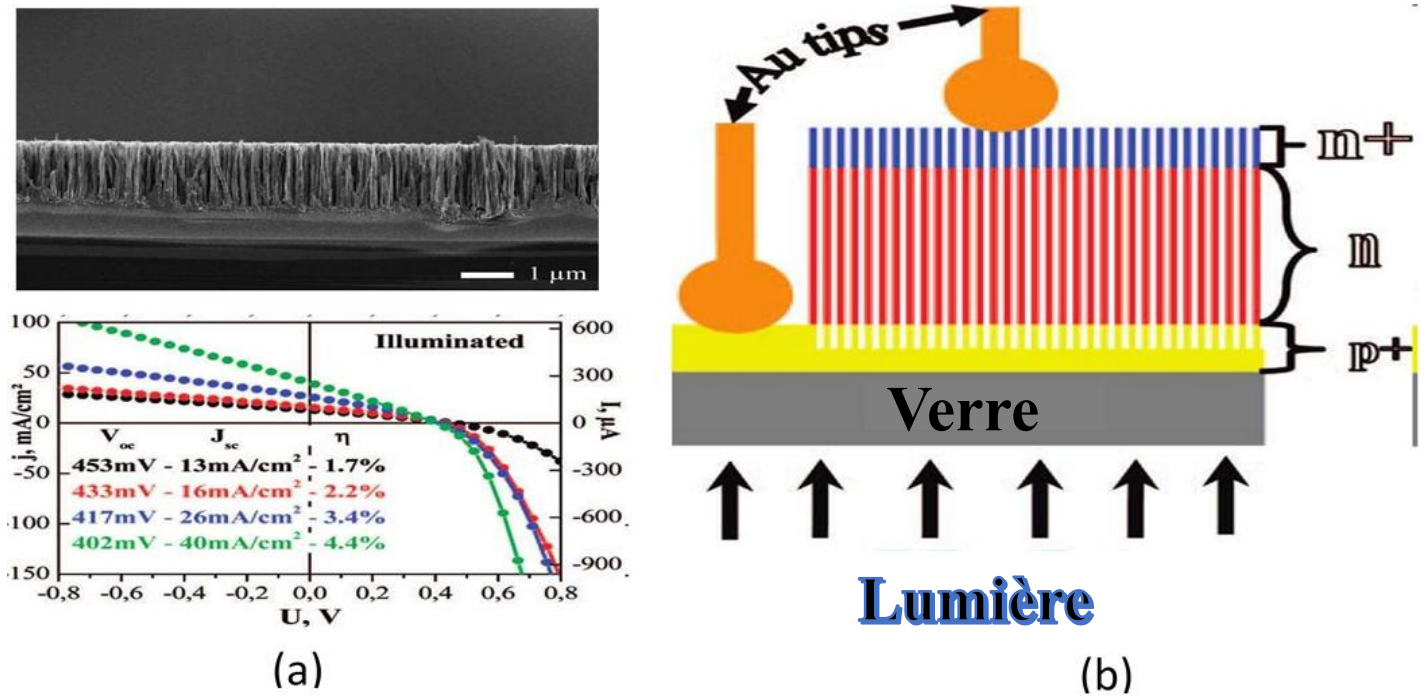


Figure 17 : (a) Courbes I-V non éclairées et éclairées (AM1.5) de SiNW gravés dans une couche de mc-p+nn+-Si sur verre , (b) assemblée de nanofils à jonction axiale [19]

L'apport significatif dans ce domaine a été réalisé en 2013 par Wallentin et al de l'université de Lund. Ils ont obtenu un rendement record (figure 18) de 13,8 % avec des nanofils d'InP sur substrat d'InP [20].

BOTTOM

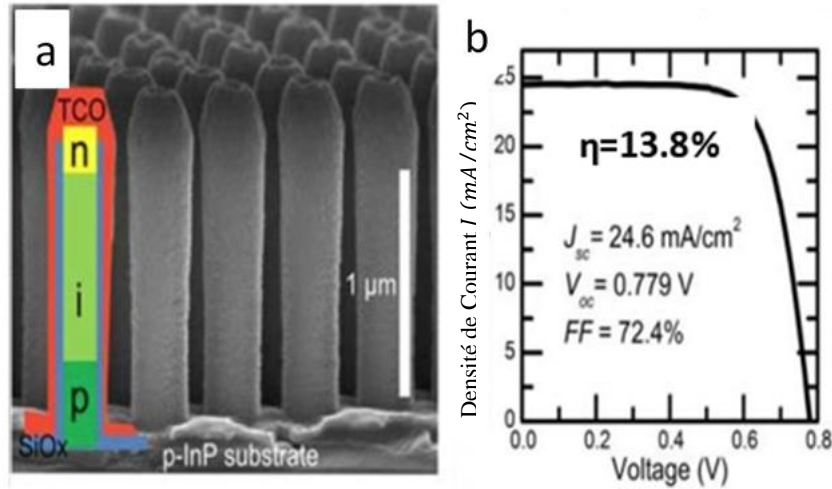


Figure 18 : a) Image MEB des nanofils d'InP, b) Caractéristique courant-tension (I-V) des couches de nanofils [20]

- La jonction radiale

Il s'agit d'une structure dans laquelle la ZCE suivant le long du rayon du nanofils. Ainsi les porteurs de charges parcourent une petite distance comparable à la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaire. Cela favorise une séparation efficace des charges avant la recombinaison. Cette jonction est alors favorable pour les applications photovoltaïques. En 2007 le groupe de Charles Lieber d'Haward a expérimenté pour la première fois des cellules à base de nanofils de silicium unique à jonction radiale par l'approche bottom-up [21]. La jonction, de type p-i-n, est obtenue à partir d'un dépôt de silicium polycristallin intrinsèque et polycristallin dopé de type n. cela a fourni un rendement variant entre 2,3 et 3,4 (figure 19).

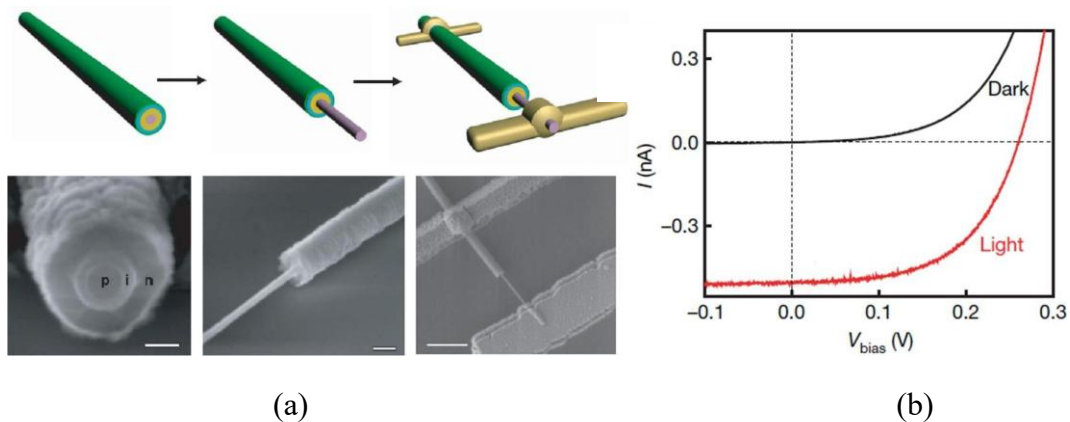


Figure 19 : (a) Image MEB de nanofils de silicium d'une jonction radiale, (b) caractéristique I (V) des nanofils de Si [21]

En 2018, dans le même contexte le même groupe de Samuelson de l'université de Lund a réalisé des cellules à base de nanofils d'InP avec un rendement record de 15 % [22]. Un autre record en ce jour est de 17,8 % obtenu par Van Dam et al en 2016 en utilisant des nanofils d'InP fabriqués par une approche descendante (Top-down) à partir une jonction planaire utilisant une étape gravure humide (figure 20) [23].

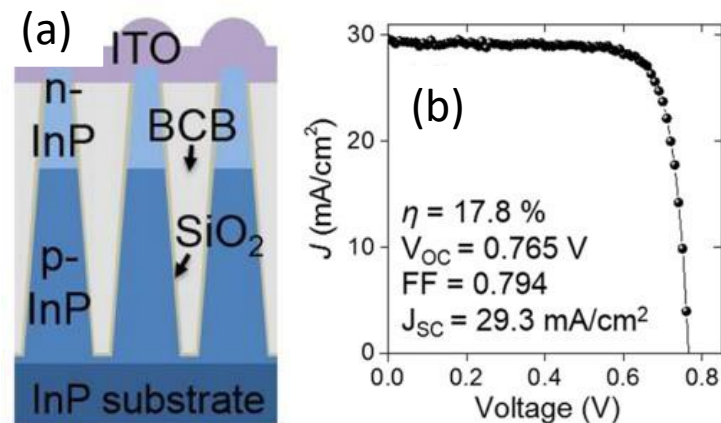


Figure 20 : a) Image MEB des NFs d'InP ; b) Caractéristique I (V) des couches NFs [23]

1.4.4 Elaboration des nanostructures de silicium

Il existe deux approches qui permettent d'élaborer les nanofils : l'approche descendante ou « top-down » et l'approche ascendante ou « bottom-up ».

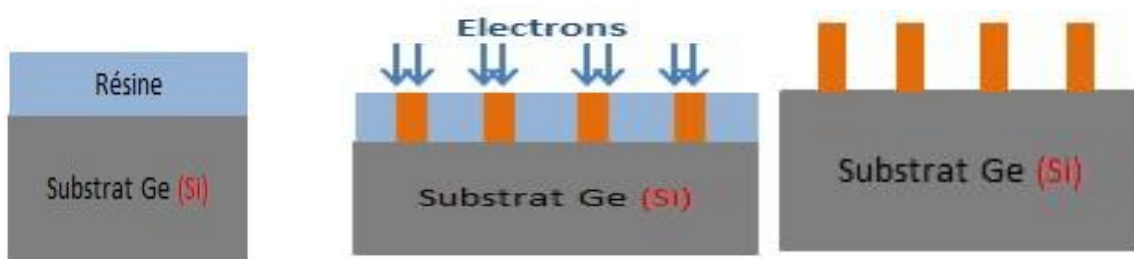
1.4.4.1 Approche ascendante ou « bottom-up »

Elle consiste à fabriquer les structures à l'échelle nanométrique sur un substrat par assemblage d'atomes. Cette approche est caractérisée par sa capacité de former des nanostructures à la surface du substrat. Elle constitue une alternative pour contourner les outils technologiques coûteux dans la conception des nanofils. Il existe différentes techniques de synthèse des nanofils à savoir : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par la méthode de croissance VLS (Vapor Liquid Solid), l'épitaxie par jet moléculaire ou l'ablation par faisceau laser.

1.4.4.2 Approche descendante ou « top-down »

Technique dominante en microélectronique, ce procédé consiste à réduire la taille des structures à des dimensions nanométriques. Elle permet de contrôler la taille, la morphologie, la position et la densité des structures. Cette approche est basée sur l'utilisation des techniques de lithographie et de gravure chimique assistée par un métal (MACE) pour créer les nanostructures.

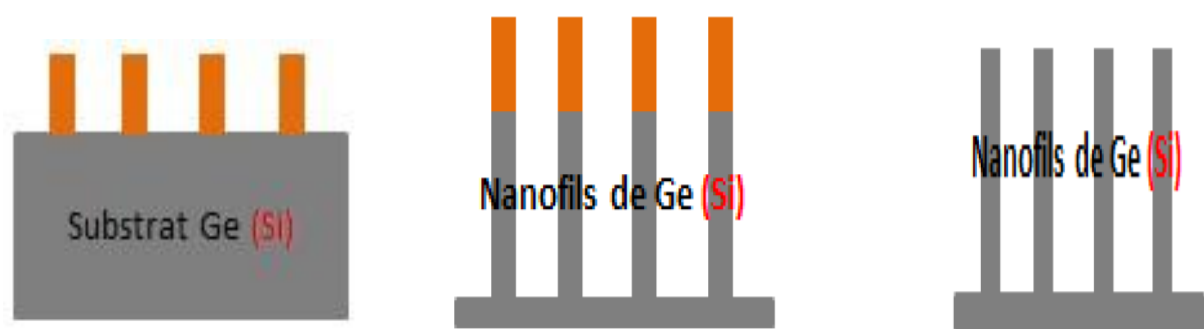
La **lithographie électronique** est une technique qui consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur une résine électro-sensible afin d'en modifier les propriétés structurales. Cette technique repose sur deux principales étapes : la réalisation d'un masque et le transfert des motifs par gravure sèche ou humide jusqu'à la formation des nanofils. La création d'un masque se fait en déposant une couche de résine sensible que l'on expose au faisceau d'électrons. Les zones exposées seront polymérisées, ce qui rendra ces zones plus denses. Lors de l'étape suivante, l'échantillon est plongé dans un développeur pour révéler la résine. Les zones exposées à la lumière, étant plus denses, adhèrent au substrat, tandis que les zones non insolées sont dissoutes par le développeur, comme le montre la figure 21.



1. Dépôt de résine 2. Insolation au faisceau d'électrons 3. Développement de la résine

Figure 21 : Différentes étapes de réalisation d'un masque

Après fabrication du masque, une étape de gravure transfère les motifs obtenus sur le substrat. Cette gravure peut se faire soit par voie humide (par exemple pour le silicium, en utilisant un bain d'hydroxyde de potassium) ou par voie sèche (par exemple une gravure plasma RIE (Reactive Ion Etching) qui permet d'obtenir des flancs de gravure anisotropes). La figure 22 présente les différentes étapes à suivre.



1. Réalisation du masque 2. Transfert du masque au substrat 3. Dissolution des restes de la résine

Figure 22 : Processus de réalisation de nanofils verticaux de silicium [25]

Cette méthode a l'avantage d'obtenir des nanostructures dont les propriétés sont celles du cristal utilisé au départ. Toutefois, celle-ci est complexe, coûteuse et inadaptée à la production de masse. L'une des méthodes alternatives consiste à utiliser la gravure chimique assistée par métaux (MACE).

Mécanismes de croissance avec catalyseur (MACE)

La gravure chimique assistée par métal est basée sur une réaction de déplacement galvanique, dans laquelle des réactions cathodiques et anodiques se produisent simultanément sur la surface du silicium, provoquant principalement la dissolution des atomes de silicium. Cette méthode peu coûteuse offre la possibilité de réaliser diverses nanostructures de silicium ou des nanotextures de silicium avec d'excellentes propriétés optoélectroniques sans modifier la pureté du silicium. En 1997, Dimova Malinovska et al ont été les premiers à graver le silicium en utilisant la méthode MACE [24]. Ils ont démontré qu'il était possible d'obtenir du silicium poreux en utilisant de l'aluminium métallique et une solution HF/HNO₃/H₂O₂. Depuis, de nombreuses variétés de nanostructures sont fabriquées par la méthode MACE. Les chercheurs comme Peng et al en 2003, ont utilisé le mélange HF/AgNO₃ pour former les nanostructures de silicium à travers la méthode MACE [25]. Ils ont fait un dépôt d'argent sur la surface du silicium et ensuite par gravure du silicium, ils obtiennent des nanostructures de silicium suite aux réactions simultanées produites sur la surface du silicium. Sadhu et al ont produit des nanofils de Si, sur un substrat de Si de type p faiblement dopé ($\rho \sim 1 - 5 \Omega.cm$) en utilisant des gouttes d'Ag comme catalyseur. Ceci leur a permis d'obtenir du Si monocristallin, de longueur entre 500 nm - 1200 nm et de diamètre compris entre 120 nm -140 nm [26]. Cependant, le dopage du substrat peut avoir des conséquences sur la méthode MACE. Ainsi, à partir des substrats de Si de type N et p fortement dopés ($\rho = 0,01-0,02 \Omega.cm$), Xu et al ont démontré qu'il est possible d'obtenir des nanofils de Si cristallins [27].

En 2015 Parida Bhaskar et al ont obtenu diverses formes de nanotextures sur des cellules solaires en Si monocristallin avec le catalyseur Ag (figure 23). Ils ont montré que le procédé de nanotexturation est très sensible à la concentration de la solution de gravure chimique. En effet, pour une durée de gravure effectuée de 30 secondes et une haute concentration, ils ont obtenu des nanofils. Leurs résultats optiques ont montré que les nanofils présentent une excellente absorption de la lumière dans les spectres de photoreflectance. En effet, les nanofils diminuent considérablement la photoreflectance sur la surface de la cellule [28].

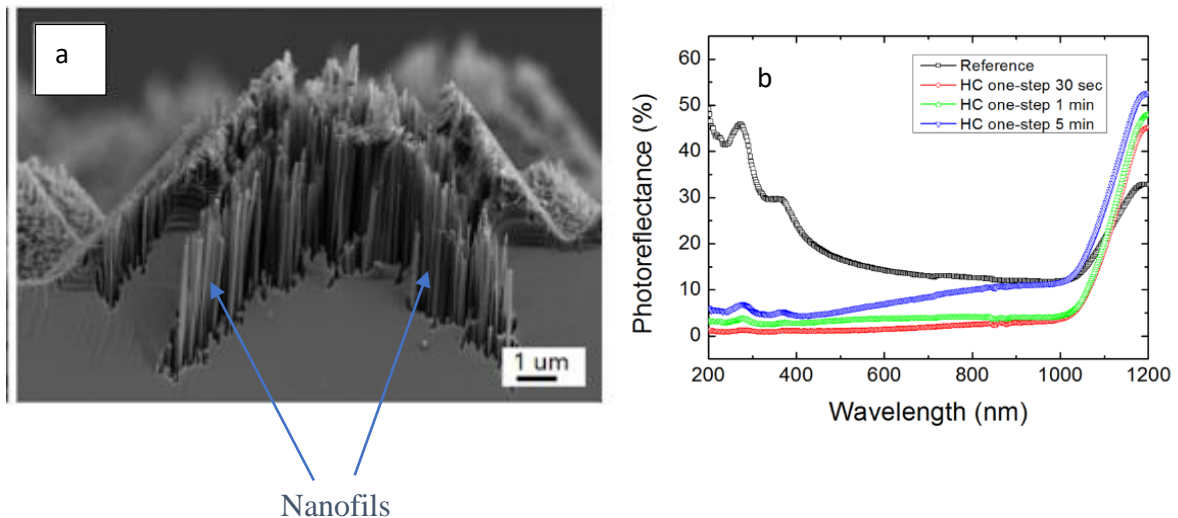


Figure 23 : a) Images FESEM des nanofils de Si, b) Photoreflectance des nanofils de Si pour différents temps en fonction de la longueur d'onde [28]

En 2022, Isseu GNOM dans ses travaux de recherches de master sur l'élaboration et caractérisation photovoltaïque de nanostructures de silicium, a également obtenu des nanotextures de silicium avec le catalyseur AgNO_3 (figure 24). Elle a montré que le temps de gravure influence la forme des nanostructures à la surface du silicium mais également sur le rendement des cellules solaires [29].

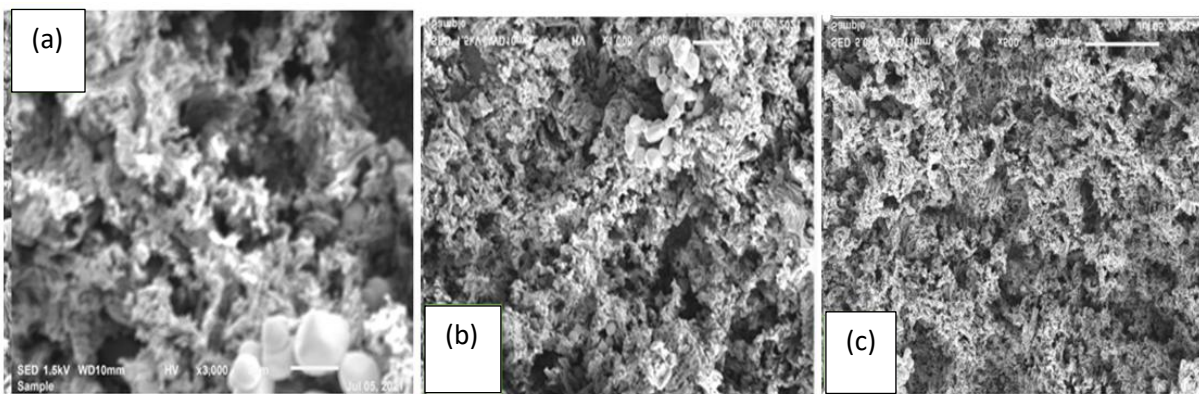


Figure 24 : Images MEB obtenus MACE (Ag) des échantillons de Si pour un temps de gravure (a) 30 minutes, (b) 45 minutes et (c) 60 minutes dans la solution HF/AgNO_3 [29]

Conclusion

Ce chapitre a porté sur les notions photovoltaïques à savoir l'historique de l'effet photovoltaïque, la jonction P-N, le principe de fonctionnement d'une cellule solaire. Ensuite nous avons aussi vu les facteurs influençant le comportement d'une cellule solaire.

Enfin une étude bibliographique sur les différentes générations de cellules et sur les nanostructures du silicium a été faite. Dans le chapitre suivant, nous détaillerons les procédures expérimentales mises en œuvre pour caractériser notre cellule solaire à silicium nanotexturé.

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Introduction

L'amélioration des performances optiques et la réduction des coûts des cellules solaires constituent un enjeu majeur pour le déploiement à grande échelle de l'énergie solaire. La réduction de la réflectivité en surface des cellules solaires au silicium serait un atout pour l'amélioration de leurs performances. Il faut noter que les surfaces planes en silicium reflètent environ 35 % de la lumière incidente, ce qui limite le rendement de conversion d'énergie des cellules solaires à base de silicium. Il est donc crucial d'inclure une méthode pour diminuer la réflexion à la surface de la cellule (communément appelé revêtement antireflet) dans le processus de fabrication des cellules solaires. C'est ainsi que les revêtements antireflets comme le SiO_x, le TiO_x et le SiN_x ont été utilisés pour réduire la réflexion. Cependant, les problèmes de disparité thermique, d'adhérence et de stabilité constituent un frein pour leur application.

C'est pourquoi les études relatives aux techniques de texturation de surface sont faites au cours de ces dernières années afin de permettre un piégeage plus efficace de la lumière et donc d'améliorer l'efficacité de conversion des cellules. Par définition la texturation consiste à former par divers procédés des structures à l'échelle nanométrique et/ou micrométrique à la Surface du silicium.

Plusieurs méthodes sont actuellement développées pour fabriquer des nanostructures de silicium. La gravure chimique assistée par métal MACE constitue une approche simple, peu coûteuse et efficace pour fabriquer les réseaux de nanofils de silicium de grande surface avec une structure uniforme et contrôlable. Diverses structures comme des nanofils, des nanofils poreux, des nanopores ont été formés par cette méthode et ont donné d'excellents résultats en termes d'absorption de la lumière incidente grâce à la réduction de la réflectivité de la lumière à la surface du silicium.

Ce chapitre vise à exposer les diverses méthodes d'élaboration et de caractérisation des cellules solaires par dopage des nanostructures de silicium avec une méthode plus simple et peu coûteuse appelée méthode sol-gel. Cette technique présente plusieurs avantages. En plus d'être peu coûteuse, elle se fait à des températures relativement basses par rapport aux méthodes chimiques. Nous allons nous intéresser d'abord aux différentes étapes de nanostructuration puis à l'élaboration des cellules salaires par dopage des nanostructures et aux techniques de caractérisation.

2.1 Techniques d'élaboration des nanostructures de silicium

L'élaboration des nanostructures de silicium se fait par une méthode de gravure chimique appelée MACE. Cette méthode consiste à créer diverses nanotextures en utilisant un substrat de silicium traité dans des solutions ioniques en présence d'un catalyseur métallique.

Nous détaillerons dans cette partie la procédure de gravure chimique appliquée aux substrats de silicium.

2.1.1 Le nettoyage du substrat de silicium

Il consiste à enlever les contaminants (poussières et contaminants organiques) pouvant affecter la conductivité du silicium. Ainsi, le wafer a été découpé en plusieurs échantillons (figure 25).



Figure 25 : Découpage du wafer pour obtenir des échantillons de silicium

Le nettoyage permet d'éviter que les couches à déposer sur les substrats soient contaminées. Pour cela il est nécessaire de bien nettoyer les substrats avant de débuter la gravure. Le nettoyage de nos échantillons a d'abord été réalisé à l'aide d'un bain à ultrasons (figure 26), puis complété par l'utilisation d'une solution de Piranha composée d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Le processus de nettoyage des échantillons de silicium s'effectue dans des solutions dégraissantes ou désinfectantes (acétone, alcool, eau déionisée). Cette opération de nettoyage se déroule comme suit :

- mettre les échantillons de silicium dans un bécher avec de l'acétone, puis les plonger pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons à $60^\circ C$;
- mettre les échantillons de silicium dans un bécher contenant de l'éthanol et le plonger dans le bain à ultrasons pendant 15 minutes à une température de $60^\circ C$;
- mettre les échantillons de silicium dans un bécher contenant de l'eau distillée et le plonger dans le bain à ultrasons pendant 15 minutes à une température de $60^\circ C$;

- plonger les échantillons dans la solution de piranha pendant 15 min ;
- plonger les échantillons dans l'eau distillée pendant 15 min (bain à ultrasons) ;
- enlever les échantillons de silicium, les déposer sur papier absorbant et les laisser sécher.

La solution de Piranha (H_2SO_4/H_2O_2) est préparée en versant 30 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) dans un bécher, puis en y ajoutant lentement 10 ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Cette solution de piranha permet d'évacuer les résidus organiques se trouvant à la surface des substrats de silicium.

Remarque : Il est impératif de ne jamais verser l'acide sulfurique (H_2SO_4) sur le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), car cette manipulation peut provoquer une réaction violente pouvant entraîner une explosion.



Figure 26 : Appareil de nettoyage à ultrasons

2.1.2 Préparation des solutions et gravures

L'étape de gravure se fait par une succession de réactions chimiques suivie d'une autre étape de nettoyage avant le dopage des échantillons de silicium. Les solutions dans lesquelles se déroule cette gravure sont préparées comme décrite ci-dessous.

2.1.2.1 Solution de gravure $HF/AgNO_3$

Cette solution s'obtient en prélevant 6 ml d'acide fluorhydrique (HF) de concentration 22,4 M que l'on verse dans un bécher à téflon. On prélève également 19 ml de nitrate d'argent ($AgNO_3$) de concentration 0,02 M que l'on verse dans le bécher contenant de la solution d'acide fluorhydrique. Après préparation de la solution, on y trempe les échantillons à température ambiante pendant une heure et demie. Dans cette phase, il se forme une mousse d'argent à la surface des échantillons de silicium (figure 27).



Figure 27 : Dépôt de la mousse d'argent à la surface des échantillons

2.1.2.2 Solution de gravure HF/H₂O₂

Cette solution s'obtient en prélevant 10 ml d'acide fluorhydrique (HF) de concentration 22,4 M que l'on verse dans un bécher à téflon. On prélève également 2,12 ml de l'eau lourde (H₂O₂) de concentration $1,176 \cdot 10^{-3}$ M que l'on verse dans le bécher contenant de la solution d'acide fluorhydrique. Les échantillons sont trempés dans la solution obtenue pendant une demi-heure à température ambiante. Le H₂O₂ agit comme un oxydant dans ce processus de gravure.

2.1.2.3 Nettoyage des échantillons par la solution HNO₃/H₂O

Cette solution de nettoyage constituée d'acide nitrique dilué (HNO₃) 23,3 ml et 10 ml de H₂O permet de nettoyer des dépôts de mousse d'argent sur la surface des échantillons. Les échantillons sont immergés dans cette solution à température ambiante pendant 60 min.

Pour éliminer totalement l'argent déposé à la surface des échantillons, une dernière étape de nettoyage s'impose.

2.1.2.4 Nettoyage des échantillons par la solution HNO₃/HCl/H₂O

Cette solution s'obtient en utilisant la solution d'acide chlorhydrique (HCl) concentrée et 10 ml de la solution diluée de HNO₃ que l'on mélange dans un bécher à téflon. Elle permet de nettoyer totalement la mousse d'argent sur la surface des échantillons (figure 28). Au bout de 8 h de temps de nettoyage dans la solution HNO₃/HCl/H₂O, les échantillons sont enlevés et trempés dans l'eau distillée pendant 10 min.



Figure 28 : Elimination totale de la mousse d'argent sur la surface des échantillons.

Le processus de gravure est illustré sur la figure 29 suivante.

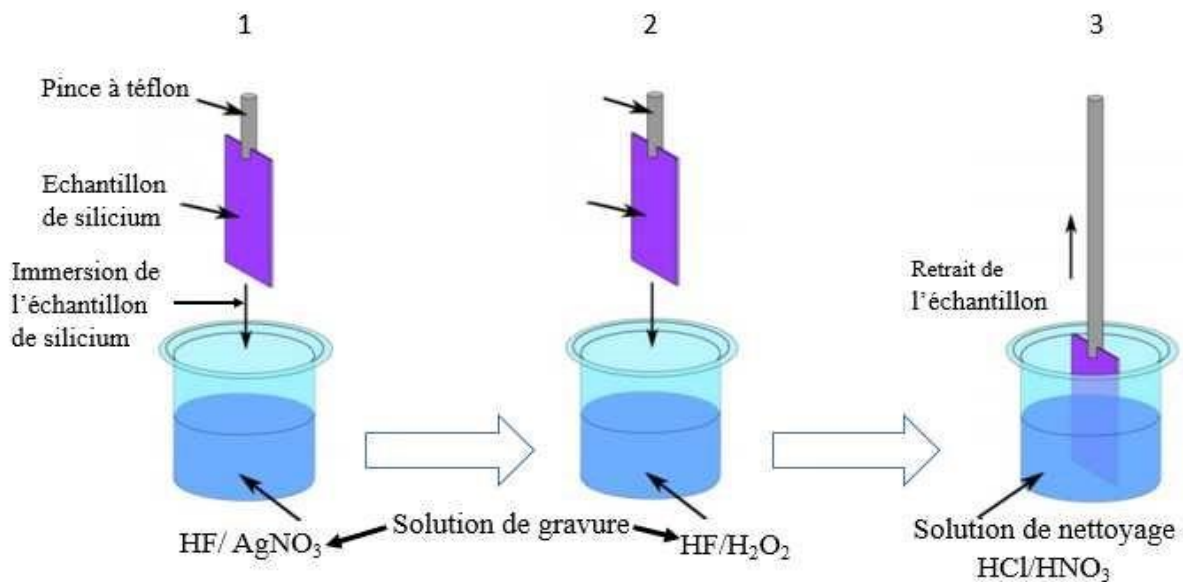
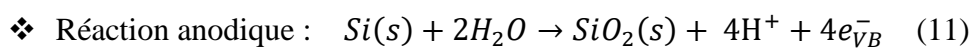
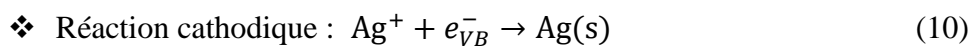
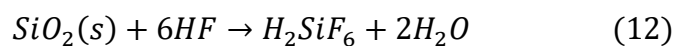


Figure 29 : Processus d'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique [30]

Lors de la gravure des échantillons de silicium par la solution de gravure HF/AgNO₃, il se forme à la surface des plaquettes de silicium une couche de mousse d'argent. En effet il s'est produit des réactions d'oxydo-réduction à la surface des substrats. Elles se traduisent par une réduction des ions Ag⁺ (réaction cathodique) et une oxydation du silicium en oxyde de silicium (réaction anodique) comme décrits dans les équations suivantes :



La réaction globale est alors :



Le processus de formation des nanofils de silicium en une seule étape a été expliqué comme suit :

- ✚ A proximité de la surface du silicium, les ions Ag^+ présents capturent les électrons de la bande de valence (BV), ce qui conduit à la formation de noyaux d'argent (nucléation). Ces ions plus électronégatifs que le silicium, prennent des électrons au silicium et deviennent négativement chargés. Ils ont pour effet de réduire les autres ions Ag^+ déposés sous forme métallique autour d'eux et de créer les conditions favorables à l'oxydation du silicium. Par la suite, les nucléus d'Ag évoluent en particules et le silicium en dessous leur transmet autant d'électrons nécessaires pour réduire les ions Ag^+ , ce qui entraîne une oxydation locale et la formation de SiO_2 sous ces nanoparticules d'Ag illustré à la figure 30 (b).
- ✚ Lorsque le HF attaque du SiO_2 , de faibles piqûres se forment en dessous des nanoparticules d'Ag, facilitant leur entrée dans les trous (Figure 30 (c)).
- ✚ Ainsi, les particules d'Ag emprisonnées dans ces cavités se déplacent verticalement. Plongées dans la solution HF/ AgNO_3 , pendant un long temps, les particules d'Argent de plus grande dimension que les trous ne peuvent pas pénétrer créent plutôt ce qu'on appelle les dendrites d'argent (Figure 30 (d)).

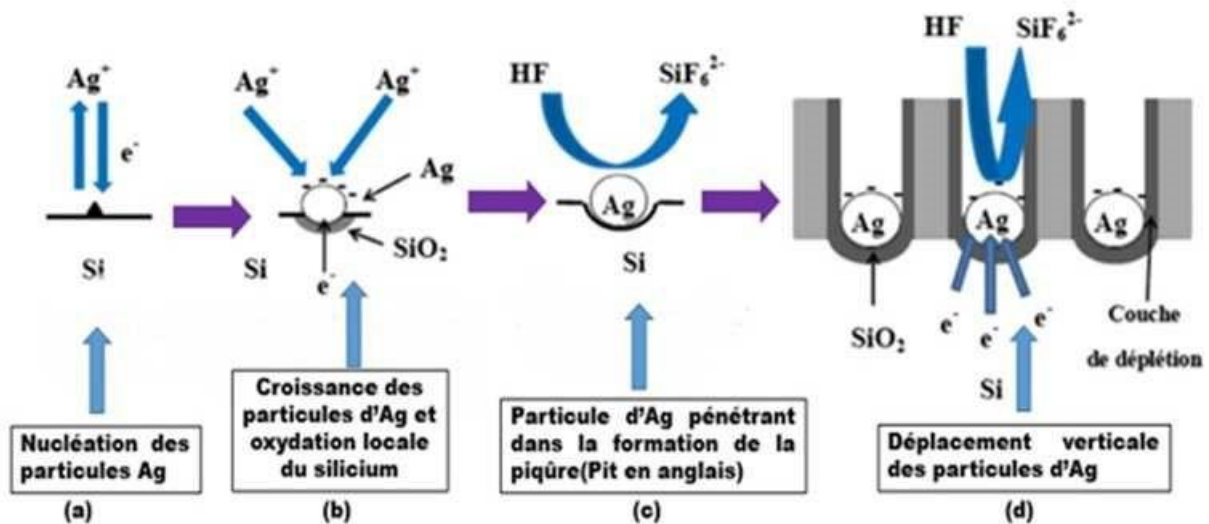


Figure 30 : Fabrication des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par Ag dans HF/ AgNO_3 [30]

Dans ce qui suit, le processus de gravure chimique en deux étapes pour l'agent oxydant H_2O_2 sera détaillé.

En général, dans une solution aqueuse contenant du HF, la gravure chimique du silicium est isotrope.

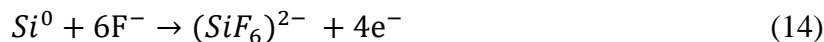
Cependant, avec le HF et H₂O₂, la formation des nanofils de silicium par cette gravure est anisotrope. Selon Peng et al. [25], la gravure anisotrope du silicium pourrait résulter de la présence de particules d'Ag en surface. Le déplacement des particules d'argent, dans le silicium, est liée à une transformation catalytique de l'énergie chimique en énergie mécanique libre. Ainsi, le côté des particules d'argent face à la solution d'attaque joue le rôle de cathode, réduisant le H₂O₂ en absorbant les protons H⁺ et les électrons (équation 13). En revanche, le côté des particules d'argent face au silicium joue le rôle d'anode, oxydant le silicium et produisant des protons H⁺ et des électrons.

La forte résistivité du silicium à la particule métallique d'Ag entraînerait une variation significative du potentiel entre le site cathodique et anodique. Ainsi, un courant d'oxydation local se déplace du lieu cathodique vers le lieu anodique. L'Ag catalytique joue le rôle d'un centre de redox et un mouvement d'électrons se déroule aussi au sein de cette particule d'Ag et un déplacement hors de celle-ci du site anodique, des protons H⁺, vers celui cathodique. (Figure 31).

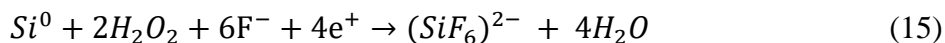
- Cathode : surface des particules d'argent en contact avec l'électrolyte



- Anode : silicium directement en contact avec la particule d'argent



- Réaction globale :



Dans le silicium, les particules d'argent poursuivront leur mouvement tant que la réaction de génération d'énergie continue, mais leur vitesse diminue progressivement en raison de l'appauvrissement progressif du H₂O₂ dans la solution. La reconstitution de H₂O₂ peut permettre de restaurer ou d'accélérer la vitesse de mouvement.

Cependant, les particules d'argent peuvent poursuivre leur déplacement grâce à l'HF, facilitant ainsi la pénétration de ces dernières en éliminant le silicium oxydé (Figure 31(b)). Effectivement, les particules d'argent continueront de pénétrer le silicium pour créer des nanofils (Figure 31(c)).

NB : Toutes mes manipulations sont faites sous la hotte aspirante. Elle est composée d'un système d'aspiration et d'évacuation de l'air, éventuellement couplé à un dispositif de filtration.

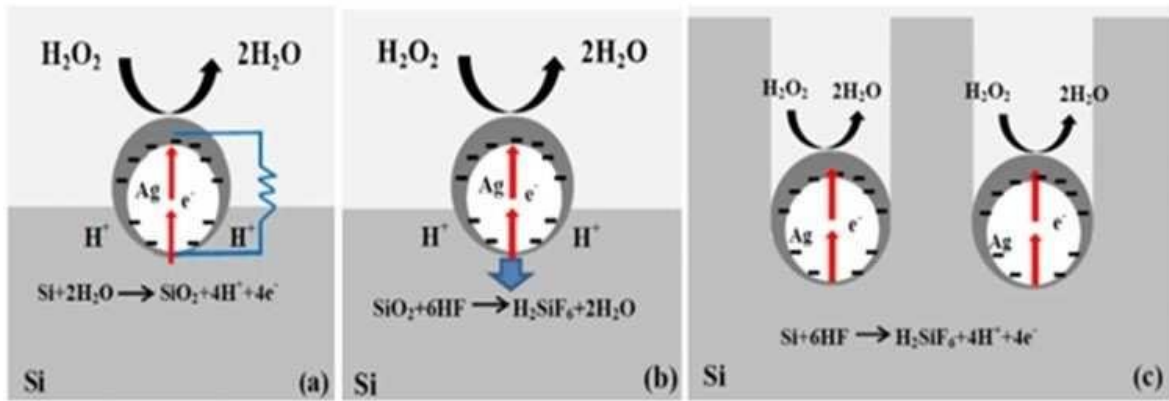


Figure 31 : Effets des nanoparticules d'Ag , (a) champ autogénéré , (b) autoélectrophorèse , (c) déplacement tunnel formant de nanofils [31]

La figure 32 montre la morphologie de la surface de l'échantillon de silicium avant et après gravure.

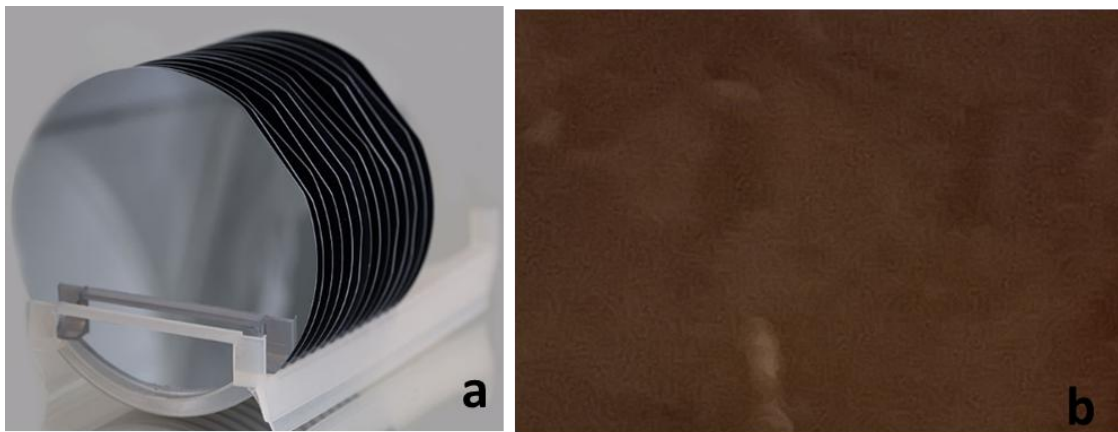


Figure 32 : Echantillon de silicium, a) avant gravure, b) après gravure

2.2 Elaboration des cellules solaires par voie sol-gel

La formation de la jonction dans une cellule solaire au silicium est indispensable à la fabrication des photopiles au silicium. Le rendement de conversion d'une cellule solaire est étroitement lié à la concentration superficielle en phosphore ou en bore, ainsi qu'à la profondeur à laquelle la jonction est formée. Plusieurs techniques ont été utilisées pour diffuser le phosphore dans le silicium pour les cellules solaires ou applications électroniques telles que la diffusion en phase vapeur, l'implantation ionique, la pulvérisation.

La diffusion en phase vapeur permet une bonne uniformité et des dopages profonds mais nécessite des températures élevées et des gaz toxiques, alors que l'implantation ionique permet un contrôle précis de la dose et de la profondeur mais est coûteuse et génère des défauts cristallins. La pulvérisation est simple et applicable à divers matériaux mais présente des vitesses de dépôt lentes et des adhérences variables.

Ces méthodes nécessitent un équipement onéreux. La technique privilégiée, dans notre cas, parmi les procédés chimiques est la méthode "sol-gel".

Dans notre travail, nous optons pour une nouvelle méthode de dopage utilisant la méthode sol-gel via deux étapes principales : le dépôt d'une couche par raclage et la diffusion par recuit thermique. L'originalité de cette méthode réside dans l'utilisation d'un gel organique libre, obtenu par l'utilisation directe de poudre d'oxyde P_2O_5 comme précurseur du gel. »

Elle présente plusieurs avantages, notamment son faible coût, sa chimie douce, la possibilité d'obtenir des matériaux très purs ou dopés, ainsi que la création de matériaux hybrides aux propriétés innovantes.

Le procédé est particulièrement adapté à l'élaboration de couches minces sur une face, avec la possibilité de former des multicouches ou des revêtements multi-composants. Il permet également un bon contrôle de la stœchiométrie, une excellente homogénéité des dépôts, la compatibilité avec de grands substrats ou des surfaces complexes, ainsi qu'une simplification des traitements, tout en autorisant des températures de traitement relativement basses.

Dans cette partie, nous élaborons une cellule solaire par la méthode sol gel.

2.2.1 Synthèse du gel dopant à base de P_2O_5

Pour synthétiser le gel dopant, on prélève 3 ml d'eau distillée que l'on verse dans un bécher, ensuite on dissout dans l'eau distillée 9,6 g de P_2O_5 de manière lente en petite quantité. Le mélange ainsi obtenu est ensuite mis en agitation à faible vitesse par un agitateur magnétique pendant 3 h pour obtenir un gel dense homogène (figure 33). L'objectif ici est de créer un gel contenant les ions dopants, principalement le phosphore, qui permettront d'améliorer la conductivité du silicium.



Agitation pendant 3 h

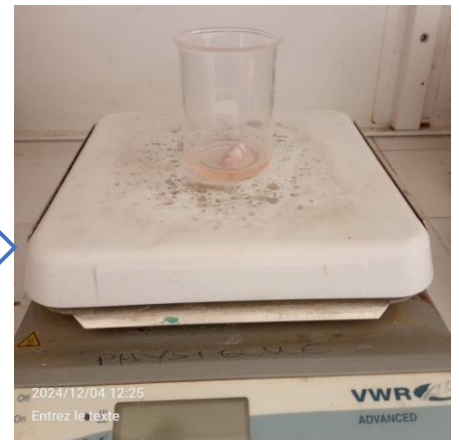


Figure 33 : Gel de P_2O_5 préparée par agitation magnétique

2.2.2 Dépôt du gel sur le substrat

Ensuite, cette solution de gel de P_2O_5 obtenue est déposée sur le substrat de silicium nanotexturé. Le dépôt s'est fait par la méthode de raclage, une technique simple permettant d'appliquer uniformément le gel sur toute la surface du substrat (figure 34). Cette étape est essentielle pour garantir une répartition uniforme du dopant dans les nanostructures.

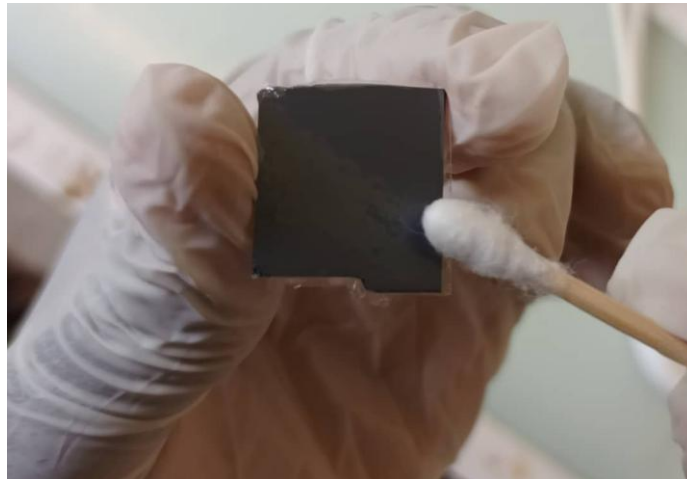


Figure 34 : Dépôt de la solution dopante par raclage

2.2.3 Traitement des échantillons

Les échantillons subissent deux types de traitements : le séchage et le recuit.

➤ Séchage

Le séchage permet d'éliminer par évaporation des solvants emprisonnés dans le film. Il favorise une homogénéité de la couche déposée à la surface du substrat. Pour cela, nous disposons d'une étuve de type VL 115 qui nous a permis de sécher les échantillons de nanostructures de silicium avec la couche de gel à une température de 105 °C (figure 35).



Figure 35 : Etuve pour séchage de type VL 115

➤ **Recuit des échantillons dans le four thermolyne**

Le recuit est une opération de traitement thermique qui modifie la microstructure d'un matériau pour modifier ses propriétés mécaniques ou électriques. Il est réalisé à l'aide d'un four thermolyne à des températures comprises entre de 25 et 900 °C (figure 36). Lors de cette étape, le recuit se déroule dans un four thermolyne à 900 °C pour favoriser une meilleure adhésion de la couche au substrat en silicium. Le model FB1310M-33 de thermolyne, conçu en Crome Alumine Fluore (Cr AlF), offre une température pouvant atteindre 1100 °C, une tension de 240 V, une fréquence de 50/60 Hz. Il fonctionne en continu.



Figure 36 : Four thermolyne pour le recuit des échantillons

2.2.4 Métallisation des échantillons

Après recuit, les échantillons subissent un processus de nettoyage chimique pour éliminer tout contaminant de surface. En effet, il s'agit d'enlever le verre avec du HF concentré en nettoyant proprement les échantillons dopés. La métallisation consiste à créer des contacts électriques sur la surface des échantillons avec de la laque d'argent (face arrière, face dopée) (figure 37). Pour métalliser la face avant, nous avons suivi les étapes suivantes :

- avec du scotch, cacher certaines parties de l'échantillon ;
- appliquer une couche de la laque d'argent à la face dopée N avec à l'aide un pinceau ;
- faire sécher l'échantillon dans le four à 200 °C pendant 5 minutes ;
- enlever le masque (scotch) ;
- mettre au four et chauffer à 250 °C pendant 30 minutes.



Figure 37 : Echantillons de Si métallisés avec de la laque d'argent, a) Echantillon 1, b) Echantillon 2

Le processus de nanotexturation et d'élaboration d'une cellule solaire est représenté par le diagramme de la figure 38 suivant.

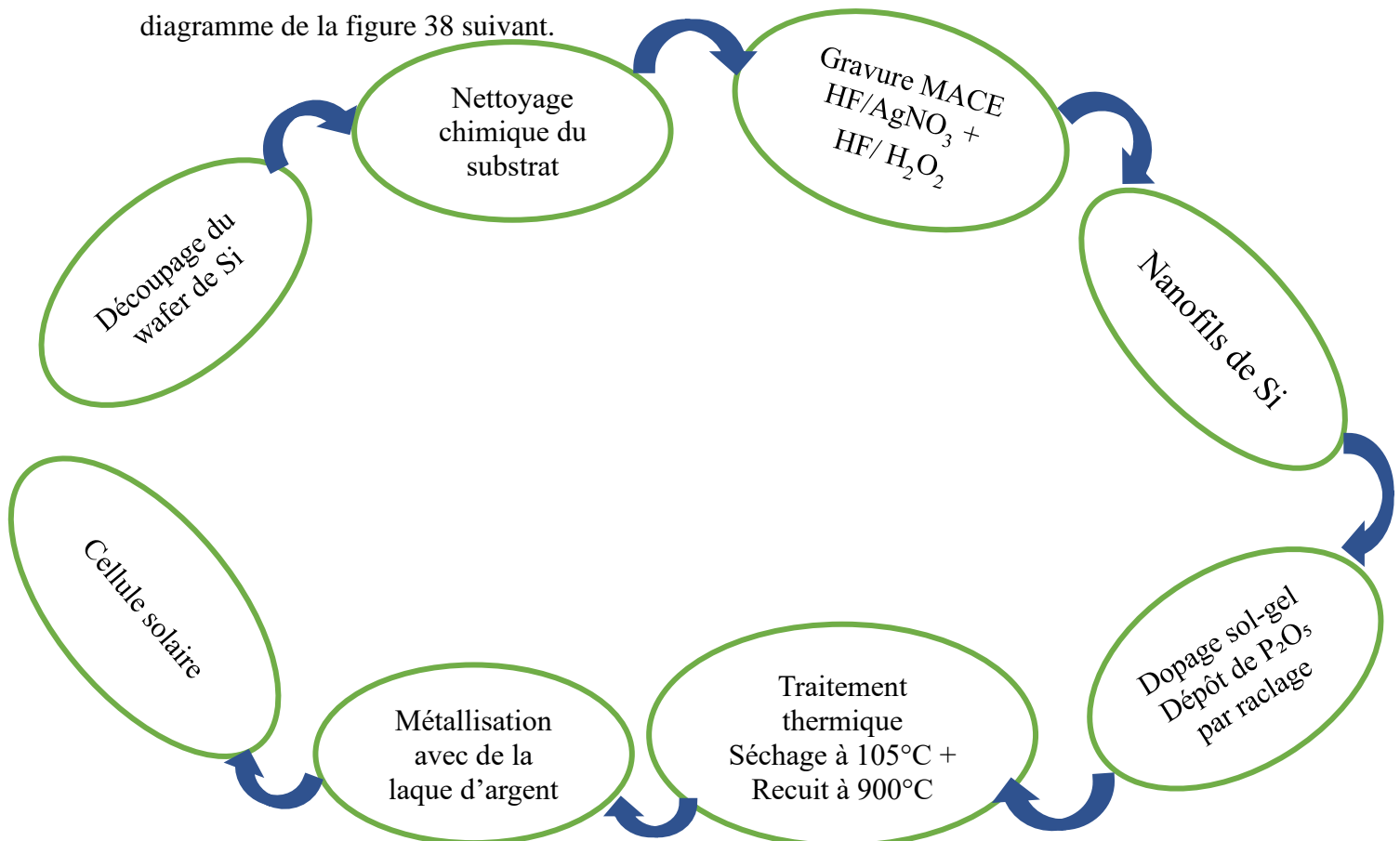


Figure 38 : Processus de nanotexturation et d'élaboration d'une cellule solaire

2.3 Techniques de caractérisations des échantillons

L'analyse des capacités de nos couches dopées demande une connaissance détaillée de leurs caractéristiques. Il est donc nécessaire d'étudier les propriétés diélectrique et électrique ainsi que les propriétés optiques. Ainsi, cette partie consiste à présenter les différentes techniques de caractérisation que le laboratoire emploie pour étudier ces différentes propriétés.

Nous allons nous intéresser d'abord à la caractérisation optique à savoir «la spectrophotométrie».

2.3.1 Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence ou spectrofluorimétrie est une technique qui permet d'étudier la lumière émise par un matériau quand ce dernier est sous excitation lumineuse. Le principe de cette technique repose sur l'excitation des molécules présentes dans l'échantillon par une source lumineuse spécifique. Cette excitation provoque l'émission de lumière à une longueur d'onde différente, que l'appareil mesure pour fournir des informations sur les propriétés de l'échantillon.

Les mesures spectroscopiques de photoluminescence des échantillons examinés dans notre étude ont été effectuées au LCPM à l'université Assane Seck de Ziguinchor à température ambiante à l'aide du spectrofluorimètre de type (Safas, Modèle 5330) piloté par un ordinateur (figure 39). Ce dernier a une plage d'onde allant de (200 à 1000 nm) aussi bien pour l'excitation que pour l'émission mais également une vitesse de balayage pouvant atteindre 7000 nm/minute.



Figure 39 : Spectrofluorimètre SAFAS Xenius XC

2.3.2 Caractérisations diélectriques et électriques

Les mesures diélectriques sont effectuées avec un analyseur LCR Meter modèle LCR819 (figure 40) qui est un appareil spécifique pour les mesures directes de capacité, de résistance, d'inductance et des pertes diélectriques. Pour réaliser les mesures, l'échantillon nanotexturé est d'abord métallisé avec la laque d'argent sur la face avant par sérigraphie. Les paramètres mesurés sont la **capacité (C)** et **les pertes diélectriques (D)** en fonction de la fréquence pour une gamme de (0,01 à 100) kHz. À partir de ces données, la **permittivité relative (ϵ_r)** a été calculée en utilisant la relation (16) :

$$\epsilon_r = \frac{C \times e}{\epsilon_0 \times S} \quad (16)$$

Où :

- C est la capacité mesurée en farad (F),
- e est l'épaisseur de l'échantillon en mètre carré (m^2),
- ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.854.10^{-12}$ F/m),
- S est la surface de l'électrode en mètre carré (m^2).



Figure 40 : LCR Meter

Les mesures courant-tension ont été effectuées à l'aide d'un circuit électrique constitué d'éléments suivant :

- Un générateur de tension continue, qui génère des tensions positive et négative continues ;

- une résistance variable qui permet de modifier la tension et le courant de sortant de la cellule solaire ;
- un ampèremètre qui permet de mesurer le courant dans la cellule solaire ;
- un voltmètre qui permet de mesurer la tension aux bornes de la cellule solaire ;
- une lampe de 1000 W pour éclairer la cellule solaire.

Le processus de mesure consiste à tester les cellules pour examiner leur réponse électrique lorsqu'elles sont exposées à l'ombre ou à la lumière.

Le schéma de montage électrique est donné sur la figure 41 suivante.

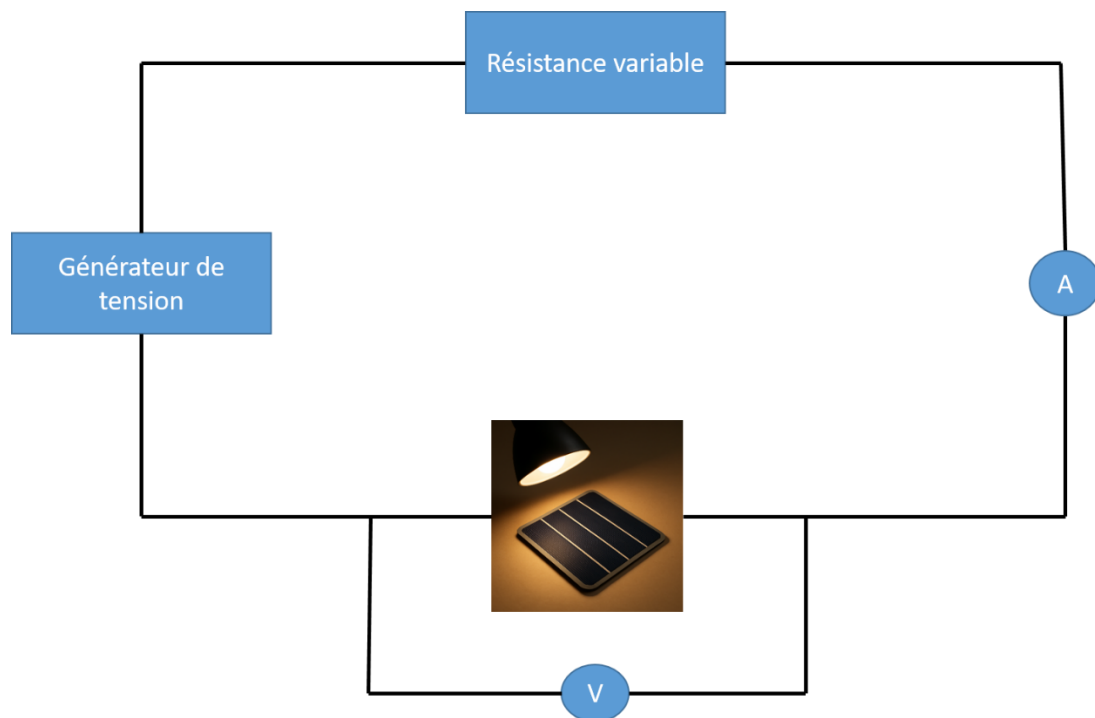


Figure 41 : Schéma simplifié du banc de caractérisation I(V)

Conclusion

Ce chapitre nous a donné l'opportunité d'aborder les différentes étapes de fabrication d'une cellule solaire. Dans cette partie nous avons vu les différentes étapes permettant d'élaborer une cellule solaire à savoir le dopage des nanostructures, suivi des techniques de caractérisation. Dans le chapitre suivant, nous analyserons et interpréterons les résultats obtenus, en mettant en lumière les propriétés optiques, diélectriques et photovoltaïques des échantillons fabriqués.

Chapitre 3 : Résultats et Discussions

Introduction

Ce chapitre présente l'analyse critique des résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation des cellules solaires à base de silicium nanotexturé élaborées dans le cadre de ce travail. Après avoir décrit dans le chapitre précédent les protocoles de fabrication (gravure chimique assistée par métal, MACE) et de dopage par procédé sol-gel, nous examinons ici les propriétés optiques, diélectriques et électriques des échantillons, afin d'évaluer leur potentiel pour des applications solaires photovoltaïques.

3.1 Les propriétés optiques des échantillons : la photoluminescence

Les mesures de photoluminescences effectuées sur les échantillons ont été faites avant et après dopage. Le tableau 2 montre les caractéristiques de nos différents échantillons.

Tableau 2 : Caractéristiques des différents échantillons

Caractéristiques	Wafer de Si (Témoin)	Si nanotexturé non dopé (Échantillon 1 et 2)	Si nanotexturé dopé (Échantillon 1 et 2)
Dopage au phosphore	Non	Non	Oui
Structure	Massif	Nanotexturé	Nanotexturé

Les mesures de photoluminescence effectuées sur nos échantillons ont permis d'obtenir les spectres d'émission (figure 42 et 43).

La figure 42 montre le spectre d'émission en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon 1 de silicium nanotexturé non dopé, l'échantillon de silicium nanotexturé dopé et le wafer de Silicium. L'intensité d'émission est mesurée sur une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 900 nm. L'échantillon de Silicium nanotexturé non dopé présente une intensité d'émission significative élevée que celle du wafer de si. Nous observons un pic d'émission de 100 coups/s autour de 400 à 500 nm. Cette augmentation de l'émission est due à la nanotexturation de la surface du silicium qui modifie ses propriétés optiques en augmentant la surface active, réduisant les réflexions.

L'échantillon de silicium nanotexturé dopé offre les meilleures performances en terme d'émission. Le pic d'émission reste situé entre 400 et 500 nm, mais avec une intensité plus élevée (115 coups/s) par rapport à l'échantillon de silicium nanotexturé non dopé. Cette amélioration résulte de l'effet combiné du dosage et de la nanotexturation. Le dopage crée des niveaux intermédiaires qui favorisent les transitions radiatives, réduisant ainsi les recombinaisons non radiatives et augmentant l'intensité lumineuse. Selon Peng et al. (2005), l'incorporation d'atomes de phosphore crée des états électroniques supplémentaires, expliquant cette augmentation de luminescence.

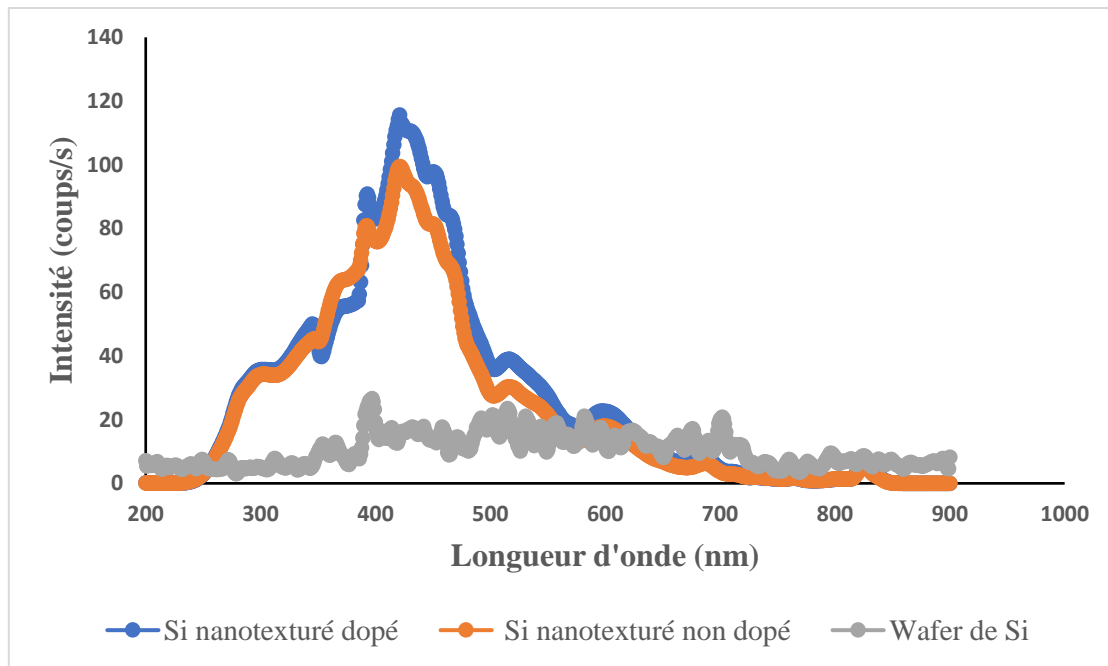


Figure 42 : Spectre d'émission en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons 1 de Si (dopé, non dopé) et le wafer de Si

La figure 43 représente le spectre d'émission en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon 2 nanotexturé non dopé, l'échantillon nanotexturé dopé et le wafer de silicium. L'échantillon nanotexturé non dopé montre une augmentation significative de l'intensité d'émission par rapport au wafer de silicium. Un pic d'émission de 110 coups/s est observé entre 400 et 500 nm. Cette augmentation de l'émission peut s'expliquer par l'effet de la nanotexturation de la surface du silicium. Elle réduit les réflexions et induit les effets de confinement quantiques à l'échelle nanométrique, ce qui favorise une émission lumineuse plus forte.

Les résultats révèlent une augmentation de l'intensité d'émission du l'échantillon nanotexturé dopé (128 coups/s) par rapport à celle de l'échantillon de silicium nanotexturé non dopé. Cette augmentation traduit la présence dans la bande interdite des atomes de phosphores issus du dopage, qui facilitent les transitions radiatives. Cela permet de réduire les recombinaisons non radiatives et d'augmenter l'intensité lumineuse.

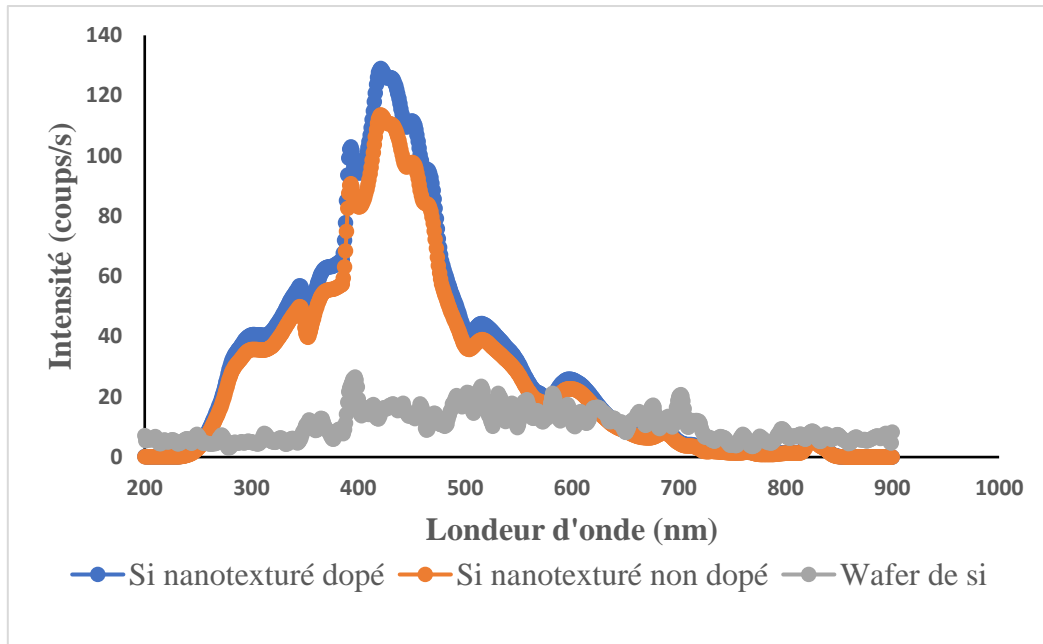


Figure 43 : Spectre d'émission en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons 2 (dopé, non dopé) et le wafer de Si

3.2 Les caractéristiques diélectriques et électriques des échantillons

3.2.1 Caractérisation diélectrique

Les mesures diélectriques sont réalisées à la fréquence de mesure référence de 1 kHz. La figure 44 montre les variations des constantes diélectriques en fonction de la fréquence pour le Si nanotexturé dopé et le Si nanotexturé non dopé. Ces courbes montrent clairement que la permittivité diélectrique est importante en basses fréquences. On observe que les différents échantillons conservent des comportements similaires, avec une diminution de la constante diélectrique lorsque la fréquence augmente, pour tous les films minces étudiés.

Selon certains auteurs [32], la valeur élevée de la constante diélectrique à basse fréquence s'expliquerait par la contribution de différents mécanismes de polarisation. Ce comportement est caractéristique des matériaux semiconducteurs. À basse fréquence ($f < 1$ kHz) (figure 44), le silicium nanotexturé non dopé se comporte comme un isolant, ce qui se traduit par une permittivité élevée. A ces fréquences, les dipôles et les porteurs de charge ne peuvent pas se déplacer rapidement et reste immobiles, ce qui permet au matériau de se polariser efficacement et d'avoir une permittivité diélectrique élevée. En revanche, dans le Si nanotexturé dopé, la permittivité est moins importante. Cela est dû au fait que le dopage introduit des porteurs de charges libres, qui ne se déplacent plus librement sous l'effet du champ électrique. Ces porteurs libres réduisent l'efficacité de la polarisation, ce qui entraîne une diminution de la permittivité par rapport à l'échantillon de silicium non dopé.

A haute fréquence ($f > 1$ kHz) (figure 44), la permittivité relative des deux échantillons varie de manière presque constante car les effets de polarisation deviennent négligeables.

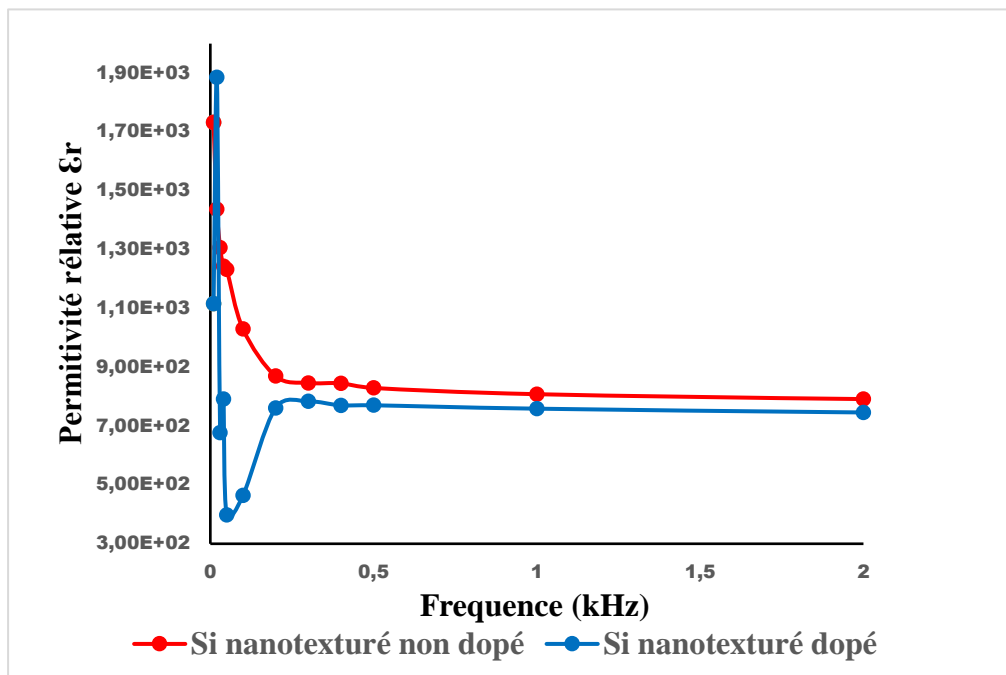


Figure 44 : Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour les échantillons de Si nanotexturé non dopé et dopé

La figure 45 montre la variation des pertes diélectriques (D) en fonction de la fréquence pour l'échantillon de silicium nanotexturés dopé et l'échantillon de Silicium nanotexturé non dopé. On peut voir très clairement sur cette figure que les valeurs du facteur de dissipation diminuent avec l'augmentation de la fréquence.

A basse fréquence ($f < 1$ kHz) (figure 45), on observe que l'échantillon de silicium nanotexturé dopé a des pertes diélectriques plus élevées que l'échantillon de silicium nanotexturé non dopé. Ceci peut s'expliquer par la présence de porteurs de charge supplémentaires dus au dopage qui contribuent à la conductivité et donc aux pertes par conduction.

A haute fréquence ($f > 1$ kHz) (figure 45), les pertes diélectriques des deux échantillons deviennent très faibles car les mécanismes de conduction et les polarisations lentes ne contribuent plus.

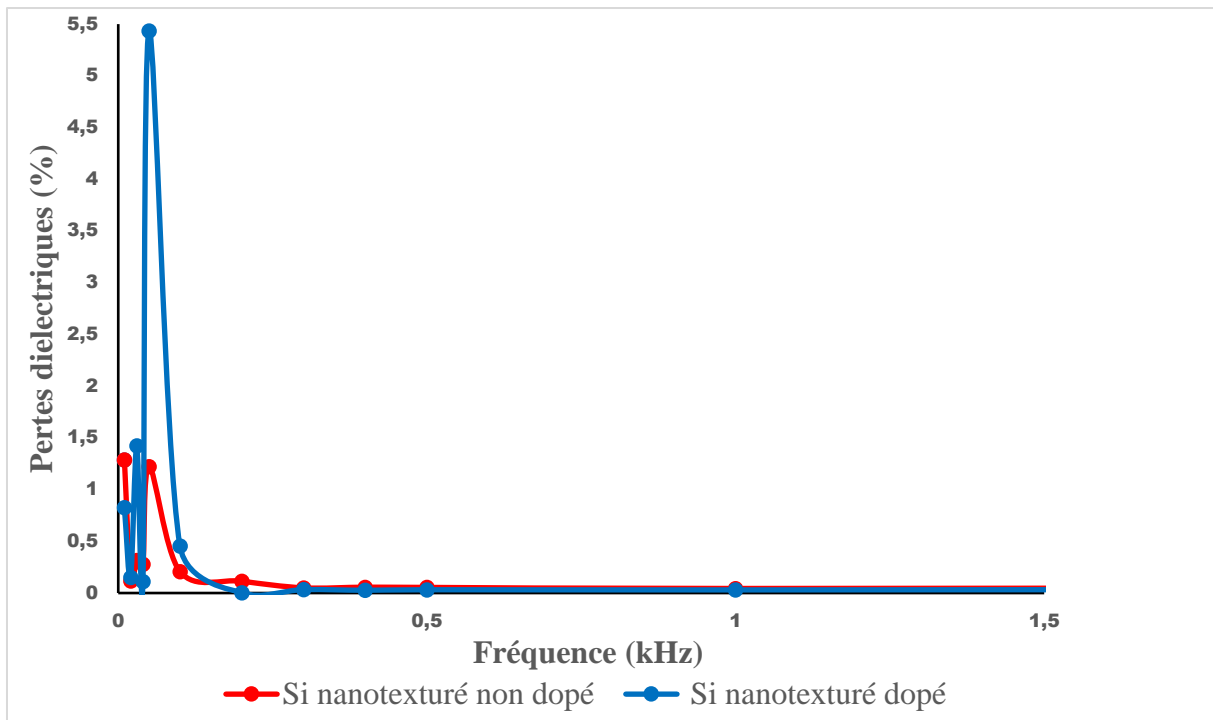


Figure 45 : Variation des pertes diélectriques (D) en fonction de la fréquence pour les échantillons de Si nanotexturé non dopé et dopé

3.2.2 Mesures électriques

Les mesures de courant-tension effectuées sur les échantillons nous ont permis de représenter les caractéristiques I (V) sous ombre et sous lumière (figure 46).



Figure 46 : Banc de caractérisation électrique de la cellule solaire

Plusieurs mesures ont été faites sur chaque échantillon. Nous avons deux échantillons et chacun est dopé et métallisé avec de la laque d'argent pour la collecte d'électrons.

Les caractéristiques I (V) sont réalisées sous éclairage à 700 W/m^2 . Les résultats de l'étude sont représentés graphiquement par les courbes I-V de la figure 47 et les valeurs caractéristiques de ces courbes sont reportées dans le tableau 3.

Les figures 47(a) et 47(b) représentent la variation du courant en fonction de la tension sous ombre et sous lumière. La première observation tirée de l'analyse de ces courbes démontre une différence entre les cellules sous ombre et sous illumination. Ce qui confirme la génération des charges induites par la lumière à la surface de la cellule. C'est un comportement typique d'une diode qui permet le passage du courant suite à une polarisation appliquée. Le comportement des courbes sous ombre pourrait s'expliquer par l'absence de photons responsables de l'effet photoélectrique observé sur les courbes sous illumination. L'analyse de ces courbes démontre des valeurs de densité de courant J_{cc} différentes pour les deux échantillons. Les densités de court-circuit sont respectivement $1,1 \cdot 10^{-3}$ et $7,510^{-4}$ A/cm² avec des V_{oc} des échantillons 1 et 2 qui sont respectivement 6,5 et 3,2 V. Ces valeurs de la tension à circuit ouvert V_{oc} sont très élevées par rapport à la valeur V_{oc} obtenue par Isseu et al pour les cellules à silicium nanotexturé [29]. Ces valeurs de tension ouverte élevées peuvent être dues à la présence de verres à la surface du substrat de silicium après dopage. Les rendements de 2,74 et 1,35 % respectifs des échantillons sont faibles, contrairement aux cellules solaires à silicium standard qui avoisinent un rendement de 27,30 % au niveau laboratoire [2]. Cela pourrait être dû à la mauvaise qualité des contacts métalliques ou à une recombinaison importante des porteurs aux interfaces. La qualité morphologique des contacts et les pertes par recombinaison peuvent expliquer en partie, ce qui mène à de faibles rendements η [33]. Cependant ces rendements sont similaires à ceux rapportés dans la littérature pour les cellules à nanofils comme celles obtenues par le groupe de Lieber en 2007 (2,3–3,4 %) [21], ce qui valide l'approche par nanofils de silicium mais révèle que des limitations similaires persistent, probablement liées aux recombinaisons de surface ou aux résistances de contact.

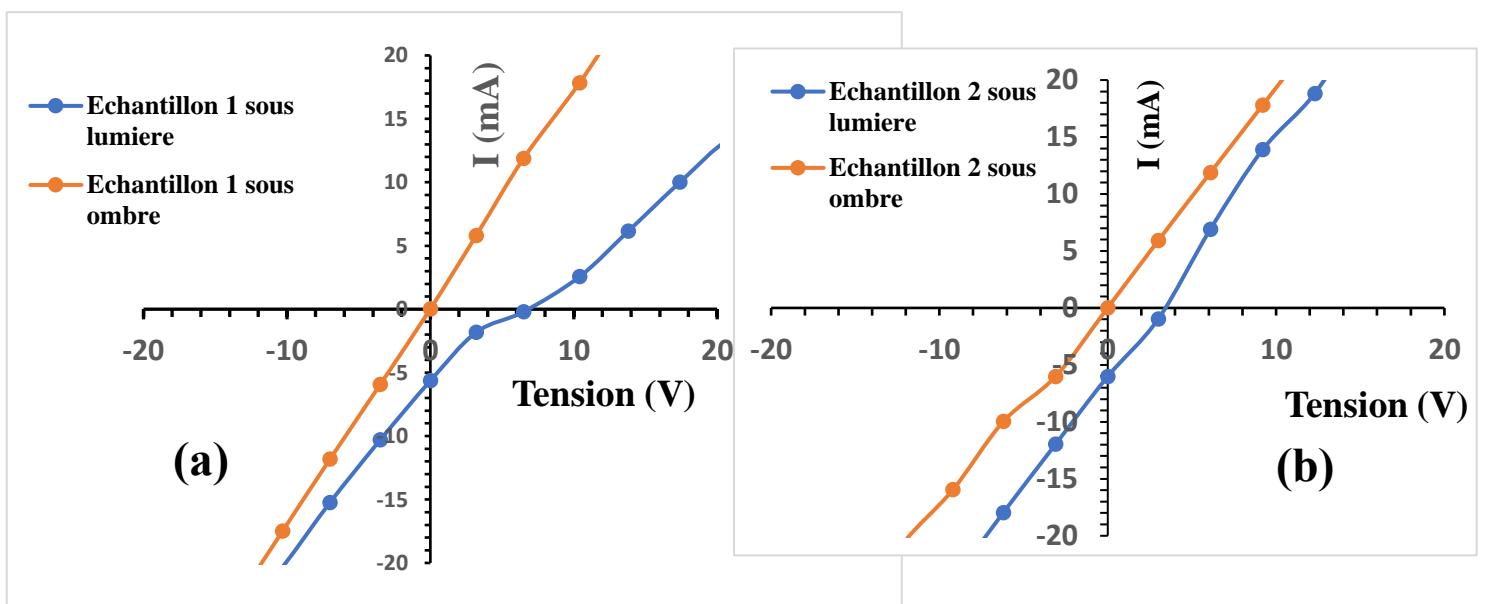


Figure 47 : Courbes I-V des échantillons de silicium, (a) échantillon 1, (b) l'échantillon 2

Tableau 3 : Paramètres électriques de l'échantillon 1 et l'échantillon 2

Paramètres	$I_{cc}(A)$	J_{cc} (A/cm^2)	$I_m(A)$	$V_{oc}(V)$	$V_m(V)$	FF	S (cm^2)	η (%)
Echantillon 1	$5,64.10^{-3}$	$1,1.10^{-3}$	3.10^{-3}	6,5	3,2	26,18	5	2,74
Echantillon 2	6.10^{-3}	$7,510^{-4}$	$2,9 10^{-3}$	3,2	2,6	39,27	8	1,34
Littérature	—	—	—	—	—	—	—	27,30
Isseu et al	$7,85 10^{-4}$	$1,3 10^{-3}$	—	1,16	—	59	—	22,91

Conclusion

Ce chapitre a permis d'analyser les résultats expérimentaux liés à l'étude des propriétés optiques, diélectriques et électriques d'une cellule solaire silicium nanotexturé. La nanostructuration du silicium démontre un potentiel significatif pour les cellules solaires, avec une photoluminescence accrue dans le visible via le dopage au phosphore. Les propriétés diélectriques ont montré que la permittivité diélectrique diminue avec le dopage à basse fréquence. Les mesures électriques ont validé le fonctionnement photovoltaïque, avec des rendements de conversion de **1,35** et **2,74** %, en accord avec les études antérieures sur les nanofils de silicium. Bien que ces rendements soient encore limités, ils démontrent la faisabilité de la méthode et ouvre des perspectives d'optimisation par l'ajustement des paramètres de fabrication et l'amélioration des contacts métalliques.

Conclusion générale et perspectives

Ce mémoire a été consacré à l'étude des propriétés optiques, diélectriques et électriques d'une cellule solaire silicium nanotexturé, dont l'objectif est d'améliorer l'efficacité de conversion énergétique tout en réduisant les coûts de production. À travers une approche expérimentale combinant la gravure chimique assistée par métal (MACE) pour la nanostructuration et une méthode de dopage par sol-gel, nous avons exploré les potentialités des nanofils de silicium pour optimiser les rendements des cellules solaires.

Les résultats obtenus ont révélé des propriétés optiques, diélectriques et électriques prometteuses. Les propriétés optiques ont montré que le dopage augmente la photoluminescence du silicium nanotexturé dans le visible. L'étude des propriétés diélectriques a montré que le dopage diminue la permittivité relative en basses fréquences. Les mesures électriques ont révélé des rendements de conversion atteignant **1,35** et **2,74 %**, des résultats comparables aux premières études sur les cellules à nanofils, confirmant ainsi la faisabilité de cette approche. Bien que ces rendements restent inférieurs à celui des technologies photovoltaïques conventionnelles, ils ouvrent des perspectives d'optimisation, notamment par l'amélioration des procédés de dopage et de métallisation.

Cette étude souligne l'intérêt des nanostructures de silicium pour le photovoltaïque, en particulier leur capacité à piéger efficacement la lumière et à réduire l'épaisseur nécessaire du matériau actif. Les techniques utilisées, simples et peu coûteuses, pourraient être adaptées à une production à plus grande échelle, contribuant ainsi à une démocratisation de l'énergie solaire. Cette étude a cependant connu certaines limites. En effet nous n'avons pas pu faire la caractérisation UV-Visible et la caractérisation morphologique des échantillons car nous ne disposons pas au niveau de notre laboratoire les appareils de caractérisation tels que le Microscope Electronique à Balayage et le Spectromètre UV-Visible.

Pour poursuivre ces travaux, plusieurs axes pourraient être explorés :

- l'optimisation des paramètres de gravure pour contrôler davantage la morphologie des nanostructures.
- l'utilisation de matériaux de contact plus performants pour réduire les pertes ohmiques.
- l'intégration de couches antireflets supplémentaires pour maximiser l'absorption lumineuse.

Bibliographie

- [1] « Énergie solaire photovoltaïque : fonctionnement, enjeux et chiffres clés ». <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/solaire-photovoltaïque> (Consulté le 23 novembre 2023)
- [2] « Photovoltaics-Report-Fraunhofer ». <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>
- [3] R. Couderc, « Etude du comportement thermique et électrique des cellules photovoltaïques en silicium cristallin sous concentration ».
- [4] « Énergie fossile : définition, formation et chiffres clés ». <https://www.connaissancedesenergies.org/questions-et-reponses-energies/quest-ce-qu'une-energie-fossile> (Consulté le 9 août 2024.)
- [5] « Le soleil est-il une source d'énergie infinie ? », SirEnergies - Cabinet de conseil et de sourcing en énergie. <https://www.sirenergies.com/article/soleil-source-energie-infinie/> (Consulté le: 20 août 2024)
- [6] T. Solaire, « L'Histoire du photovoltaïque », Terre Solaire. <https://terresolaire.com/Blog/comprendre-le-solaire/histoire-du-photovoltaïque2/> (Consulté le: 23 juillet 2025)
- [7] Mamadou FAYE, « Modélisation et Optimisation d'une photopile à base d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sous éclairage monochromatique en régime dynamique fréquentiel », Mémoire de Master, janv. 2023.
- [8] W. Douba, « Élaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques à base de silicium multicristallin Si-mc », Unpublished, Mémoire de master, nov. 2022.
- [9] A. Halima et S. Somia, « Modélisation et simulation d'une cellule photovoltaïque organique inversée », Mémoire de Master, mai 2017.
- [10] Chahira LEKHAL et Nasrine ARRIS, « Etude comparative des effets des revêtements antireflets à base de l'ITO et ZnO sur les performances photovoltaïques des cellules solaires de type a-Si:H/c-Si. », Mémoire de master, juill. 2016.
- [11] « Interactive Best Research-Cell Efficiency Chart ». <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html> (Consulté le 28 août 2024)
- [12] Richard GARUZ, « Caractérisations optiques (LBIC, LBIV) et validation d'encres pour des cellules et des modules solaires photovoltaïques organiques », Mémoire these 2015.

- [13] « Cellule photovoltaïque de troisième génération – HiSoUR Art Culture Histoire ». <https://www.hisour.com/fr/third-generation-photovoltaic-cell-39628/> (Consulté le: 19 mars 2024)
- [14] Kim Ngoc NGUYEN, « Étude et caractérisation des propriétés d'absorption électromagnétique du silicium micro/nano-structuré », Mémoire de Master, 2012.
- [15] DIB Wassila, « Modélisation des structures photovoltaïques : aspects fondamentaux et appliqués », Mémoire de These.
- [16] Mahfoud, « Modélisation des cellules solaires tandem à couches minces et à haut rendement », Mémoire these, mai.2018.
- [17] O. Saket, « Caractérisation électrique de nanofils de semi-conducteurs III-V pour des applications photovoltaïques », Mémoire de thèse, 2020.
- [18] T. J. Kempa, B. Tian, D. R. Kim, J. Hu, X. Zheng, et C. M. Lieber, « Single and Tandem Axial *p-i-n* Nanowire Photovoltaic Devices », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 10, p. 3456-3460, oct. 2008, doi: 10.1021/nl8023438.
- [19] V. Sivakov *et al.*, « Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 4, p. 1549-1554, avr. 2009, doi: 10.1021/nl803641f.
- [20] J. Wallentin *et al.*, « InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit », *Science*, vol. 339, n° 6123, p. 1057-1060, mars 2013, doi: 10.1126/science.1230969.
- [21] B. Tian *et al.*, « Coaxial Silicon Nanowires as Solar Cells and Nanoelectronic Power Sources », *Nature*, vol. 449, p. 885-9, nov. 2007, doi: 10.1038/nature06181.
- [22] Gaute Otnes et al, « Understanding InP Nanowire Array Solar Cell Performance by Nanoprobe-Enabled Single Nanowire Measurements », vol. 18, n° 5, p. 3038-3046, mai 2018, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00494>.
- [23] D. van Dam *et al.*, « High-Efficiency Nanowire Solar Cells with Omnidirectionally Enhanced Absorption Due to Self-Aligned Indium–Tin–Oxide Mie Scatterers », *ACS Nano*, vol. 10, n° 12, p. 11414-11419, déc. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b06874.
- [24] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, et M. Kamenova, « Preparation of thin porous silicon layers by stain etching », *Thin Solid Films*, vol. 297, n° 1-2, p. 9-12, avr. 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(96)09434-5.
- [25] K. Peng, Y. Yan, S. Gao, et J. Zhu, « Dendrite-Assisted Growth of Silicon Nanowires in Electroless Metal Deposition », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, n° 2, p. 127-132, févr. 2003, doi: 10.1002/adfm.200390018.

- [26] J. S. Sadhu *et al.*, « Controllable doping and wrap-around contacts to electrolessly etched silicon nanowire arrays », *Nanotechnology*, vol. 25, n° 37, p. 375701, sept. 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/37/375701.
- [27] B. Xu et K. Fobelets, « Spin-on-doping for output power improvement of silicon nanowire array based thermoelectric power generators », 2014, doi: 10.1063/1.4881781.
- [28] B. Parida, J. Choi, S. Palei, K. Kim, et S. Kwak, « Nanotextured Si Solar Cells on Microtextured Pyramidal Surfaces by Silver-assisted Chemical Etching Process », *Trans. Electr. Electron. Mater.*, vol. 16, p. 212-220, août 2015, doi: 10.4313/TEEM.2015.16.4.212.
- [29] I. Ngom, « Elaboration et caractérisation photovoltaïque de nanostructures de silicium », Mémoire de Master, mars 2022.
- [30] Moussa TOURE, « Elaboration et caractérisation des nanostructures de silicium et heterostructure 3c-sic/si pour cellules photovoltaïques ». Mémoire de thèse 2017.
- [31] X. G. Zhang, Éd., « Porous Silicon », in *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*, Boston, MA: Springer US, 2001, p. 353-439. doi: 10.1007/0-306-47921-4_8.
- [32] Ghosh, Surojit; Sanyal, Milan K.; Dhar, Abhik;, « Dielectric constant of porous silicon », *Physical Review B*, vol. 55, n° 4, p. 2545-2551, 1990, doi: [10.1103/PhysRevB.55.2545](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.2545).
- [33] E. Garnett et P. Yang, « Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells », *Nano Lett.*, vol. 10, n° 3, p. 1082-1087, mars 2010, doi: 10.1021/nl100161z.