

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana

**THÈSE**

Présentée à la faculté des sciences et de la technologie

Département de technologie

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT**

En Génie des procédés

Par

**SI AHMED YASMINA**

**THÈME**

---

**Elaboration d'un procédé de texturisation de surface à base de  
nanofils de silicium par voie chimique : Application à  
l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires  
photovoltaïques**

---

**Soutenue le 19/05/2022 devant le Jury :**

Mr HACHAMA Kamel	Professeur	Univ. Djilali Bounaama-Khemis Miliana	Président
Mr HADJERSI Toufik	Directeur de recherche	CRTSE-Alger	Directeur de thèse
Mr LOUNIS Mourad	Professeur	Univ. Ahmed Zabana-Relizane	Examinateur
Mr OUERDANE Abdallah	Professeur	Univ. Djilali Bounaama-Khemis Miliana	Examinateur
Mr TOUAFRI Lasnoui	MCA	Univ. Djilali Bounaama-Khemis Miliana	Examinateur

## *Remerciements*

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de la Division de Technologies Emergentes des Semiconducteurs pour l'Energétique (TESE) du Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr Toufik HADJERSI Directeur de recherche au CRTSE de m'avoir accueilli dans son équipe et accepté de diriger ce travail, pour ces conseils et orientations au cours de l'élaboration de cette thèse, je le remercie tout particulièrement pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée en m'accordant une grande autonomie.

Je tiens à remercier Dr Abdelhak Benkrid Directeur du CRTSE pour avoir mis à notre disposition tous les moyens afin de faire aboutir ce travail.

Mes remerciements vont également à Dr KHADRAOUI Abdelkader responsable de laboratoire LVSN de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur HACHAMA Kamel de l'université Djilali Bounaama de Khemis Miliana, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également au Professeur LOUNIS Mourad de l'université Ahmed Zabana de Relizane, au Professeur OUERDANE Abdallah et au Docteur TOUAFRI Lasnoui de l'université Djilali Bounaama de Khemis Miliana de m'avoir honoré par leur présence au jury autant qu'examineurs.

Je tiens à exprimer ma très sincère reconnaissance au Docteur Nabil KHELIFATI, maître de recherche au CRTSE pour sa contribution et ses judicieuses réponses à mes questions, et qui ont contribué à alimenter ma réflexion grâce à sa compétence dans le domaine de la conversion photovoltaïque.

Je tiens à remercier spécialement ma collègue et amie Mme KACI Samira Directrice de recherche au CRTSE pour son encouragement et son soutien moral et intellectuel inestimable, ainsi que sa bonne humeur permanente. J'associe aussi à ces remerciements mon amie Mme Sihem Aissiou pour sa présence dans les moments difficiles durant cette période de thèse.

Mes vifs remerciements vont au professeur El Hadj AILAM, ancien Recteur de l'Université de Khemis Miliana, au Dr Chetti Boualem vice doyen chargé de la post-graduation de la faculté des sciences et de la technologie (FST) ainsi que son équipe et au Dr Touaibi Rabah pour leur aide dans les démarches administratives et leur contribution en termes de transmission d'informations liées à cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr MANSERI Amar pour la qualité des images à la microscopie électronique à balayage (MEB), Mr Menari Hamid pour les mesures des propriétés optiques et les dépôts métalliques par évaporation sous vide, ainsi que Mr MAHMOUDI Brahim pour les mesures de la réponse spectrale. Je les remercie pour leur patience et leur disponibilité à chaque fois que je les ai sollicités. Un grand merci à Mr Saibi Ali chimiste au CRTSE pour sa gentillesse et sa précieuse aide à me trouver un créneau pour me programmer au laboratoire de chimie, même durant les périodes les plus chargées et à Mr CHAALAL Rachid pour la réalisation des motifs de contacts métalliques.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes collègues de bureau, Yamina BOUDIAF, Nabila Redjdel, et Fadila Feddal, sans oublier Mme Melhani (actuellement en retraite) pour les bons moments qu'on a partagé ensemble tout au long de cette période de travail.

Que les oubliés me pardonnent !

## *Dédicaces*

À la mémoire de mes très chers parents.

À la mémoire de ma belle-mère Saadia

À mon époux, qui a su me supporter dans les moments les plus difficiles.

À mes plus grandes sources de bonheur, mes adorables enfants, Aya, Abd Errahim, Alaa et le diabolique Iyad !!, je leurs demande de m'excuser pour ma non disponibilité durant cette période de travail. Je leurs dois une partie de ce que je suis devenue aujourd'hui.

À mes frères et sœurs, en particulier mon adorable Abdellatif (TiTi). Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune **dédicace** ne saurait exprimer, l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi, sans oublier Hcen et Hocine qui ont toujours été à mes côtés. Je vous aime !!!

À mes belles-sœurs et beaux-frères en particulier Wassila que je remercie pour sa générosité et sa complicité, à toi Bilel tu nous as toujours apporté de la joie même dans les moments les plus difficiles, tu nous manques en cette période du COVID.

À ma belle-famille qui m'a toujours soutenue et m'a aidée du mieux qu'elle a pu, particulièrement aux adorables et inséparables mama Ranouche et Samira.

# *Citation*

Le courage n'est pas l'absence de peur, mais la capacité de vaincre ce qui fait peur.

**Nelson Mandela**

## Résumé

Nous avons élaboré un procédé de texturisation de surface à base de nanofils de silicium (NFSis) par voie chimique. Ces nanostructures de silicium ont été élaborées par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape, sur deux types de surface : une surface plane et une surface à une texturisation micropyramidale obtenue par attaques chimiques anisotropiques dans des solutions alcalines. Nous avons vu que la longueur des NFSis peut être facilement contrôlée avec la durée de gravure. Une faible réflexion a été obtenue pour une courte longueur de nanofils (800 nm). Une hétérostructure PEDOTPSS/ NFSis/Mpyramides a été réalisée à base d'une structure binaire optimisée. Le processus d'effilage des nanofils à l'aide de la solution NaOH a permis l'élargissement de l'espace entre ces nanostructures en réduisant la densité de surface. Ainsi, une amélioration de la tension du circuit ouvert du précurseur de la cellule solaire hybride a été obtenue. Une bonne hétérojonction polymère/Si a été obtenue avec cette structure grâce à l'amélioration de l'adhérence de PEDOT:PSS à ces nanostructures effilées. Les rendements quantiques externes des cellules solaires à structures binaires ont été améliorés par rapport aux cellules solaires planes ou à texturisation pyramidale. Cela est dû à l'effet multiple de piégeage de la lumière incidente par la grande surface spécifique de ces nano/microstructures. L'évolution de la densité de courant de court-circuit en fonction de la réflexion nous ouvre une voie pour la détermination finale d'une structure binaire optimale par l'effilage des nanofils de silicium dans la solution NaOH. Ce résultat est intéressant pour la fabrication de cellules solaires à hétérojonction PEDOT:PSS/Si avec un processus de fabrication simple et moins coûteux.

**Mots-clés :** nanofils de silicium, gravure chimique, cellules solaires hybrides, PEDOT : PSS, Hétérojonction

## Abstract

Surface texturing with silicon nanowires (SiNWs) was achieved using chemical method. These silicon nanostructures were elaborated by one-step silver-assisted chemical etching, on two types of surfaces: a planar surface and a surface with a micropyramidal texturization obtained by anisotropic chemical etching in alkaline solutions. We have seen that length of SiNWs can be easily controlled with the etching time. Low reflection was obtained for a short length of silicon nanowires of 800 nm. The tapering process of silicon nanowires using NaOH solution allowed the widening of the space between the nanowires by reducing the surface density. Thus, an improvement in open-circuit voltage of the precursor of hybrid solar cell was obtained. A good polymer/Si heterojunction was obtained with this structure due to improved adhesiveness of PEDOT:PSS to these tapered nanostructures. The external quantum efficiencies of solar cells with binary structures have been improved compared to planar or pyramid-texturized solar cells. This is due to the multiple light trapping effect of incident light by the large specific surface of these nano/microstructures. The evolution of the short-circuit current density versus the reflection opens a route for us to determine the final optimal binary structure by tapering silicon nanowires in NaOH solution. This result is interesting for the fabrication of PEDOT:PSS/Si heterojunction solar cells with a simple and less expensive fabrication process.

**Keywords:** Silicon nanowires, chemical etching, hybrid solar cells, PEDOT:PSS, heterojunction

## ملخص

لقد طورنا عملية نسيج السطح بأسلاك السليسيوم النانومترية بوسائل كيميائية. تم تطوير هذه الهياكل النانومترية للسليسيوم بواسطة الحفر الكيميائي بمساعدة الفضة في خطوة واحدة، على نوعين من السطح: سطح مستو سطح به بنية ميكرو هرمية تم الحصول على هذه الأخيرة عن طريق حفر كيميائي انيزوتروبي في محاليل فلووية. لقد رأينا أنه يمكن التحكم بسهولة في طول اسلاك السليسيوم النانومترية مع مدة الحفر. تم الحصول على انعكاس منخفض للضوء باستعمال طول قصير قدره 800 نانومتر. من أجل زيادة مساحة السطح تم انجاز بنية ثنائية بناء على هياكل نانوية من أسلاك السليسيوم المحسنة موضوعة على سطح السليسيوم ذو هيكل ميكرو هرمي محسن.

سمحت عملية تقرييق اسلاك السليسيوم المتناهية الصغر باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم حيث استطعنا تقليل كثافة السطح عن طريق توسيع المسافة بين الاسلاك النانومترية مما أدى الى تحسين اختراق المادة العضوية وتغطية مساحة اسلاك السليسيوم. مع هذا الهيكل تم تحسين التصاق المادة العضوية بهذه الهياكل النانوية المنفصلة.

تم تحسين المرود الكمي الخارجي للخلايا الشمسية ذات الهياكل الثنائية مقارنة بالخلايا الشمسية ذات سطح مستوي او هرمي. هذا راجع الى التأثير المتعدد لمحاصرة الضوء الساقط من خلال المساحة الكبيرة لسطح هذه الهياكل النانوية / المكر ومترية. ان تطور كثافة الكهرباء المنقطع بدلالة الانعكاس الضوئي يفتح لنا الطريق لتحديد نهائي للبنية الثنائية المثلى من خلال تفكيك اسلاك السليسيوم النانومترية باستخدام NaOH. هذه النتيجة مثيرة للاهتمام لتصنيع الخلايا الشمسية الغير متجانسة بعملية تصنيع بسيطة واقل تكلفة.

**الكلمات الرئيسية:** أسلاك السليسيوم النانو مترية، الحفر الكيميائي، الخلايا الشمسية الهجينة.

## SOMMAIRE

Liste des figures .....	XI
Liste des tableaux .....	XV
Liste de glossaire et symboles .....	XV
Introduction générale .....	1
<b>Chapitre 1. Généralités sur les cellules solaires.....</b>	<b>5</b>
Introduction .....	5
<b>1.1 Spectre solaire.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Notions de base sur les cellules solaires en silicium cristallin. ....</b>	<b>6</b>
<b>1.2.1 Conversion photovoltaïque .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2.2 Propriétés électriques d'une cellule solaire.....</b>	<b>14</b>
<b>1.3 Limite théorique du rendement .....</b>	<b>19</b>
<b>1.4 Filières photovoltaïques.....</b>	<b>20</b>
<b>1.5 Structure des cellules solaires au silicium cristallin .....</b>	<b>22</b>
<b>1.6 Cellules solaires hybrides organiques/inorganiques .....</b>	<b>23</b>
<b>1.7 Stratégies de piégeage de la lumière.....</b>	<b>25</b>
<b>1.7.1 Limite de l'absorption de la lumière dans une cellule solaire.....</b>	<b>25</b>
<b>1.7.2 Piégeage de la lumière par les nanofils de silicium.....</b>	<b>27</b>
<b>1.8 Cellules solaires à base des nanofils de silicium .....</b>	<b>32</b>
<b>1.8.1 Séparation de charges dans la jonction radiale.....</b>	<b>33</b>
<b>1.8.2 Hétérostructure PEDOT:PSS/Si .....</b>	<b>35</b>
Conclusion.....	37
<b>Chapitre 2. Elaboration des nanofils de silicium.....</b>	<b>39</b>
Introduction.....	39
<b>2.1 Introduction à la gravure chimique assistée par un métal .....</b>	<b>39</b>
<b>2.1.1 Mécanisme de gravure assistée par un métal.....</b>	<b>40</b>
<b>2.1.2 Influence des propriétés intrinsèques du substrat de Si sur la gravure chimique.....</b>	<b>43</b>
<b>2.1.3 Effet de la température et le temps d'attaque sur la gravure chimique.....</b>	<b>45</b>
<b>2.2 Méthodes expérimentales et discussion.....</b>	<b>46</b>
<b>2.2.1 Techniques d'élaboration.....</b>	<b>46</b>

2.2.1.1	Préparation du substrat.....	46
2.2.1.2	Elaboration des nanofils de silicium.....	47
2.2.1.3	Elaboration des microstructures pyramidales .....	48
2.2.1.4	Elaboration des structures binaires.....	50
2.2.2	Résultats et discussion.....	50
2.2.2.1.	Etude morphologique des nanofils de silicium du type P .....	50
2.2.2.1.a	Effet du prétraitement dans la solution piranha.....	51
2.2.2.1.b	Effet du temps de gravure chimique .....	53
2.2.2.1.c	Effet de la température.....	54
2.2.2.2.	Effet du temps de gravure sur l'élaboration des nanofils de silicium du type N .....	56
2.2.2.2.a	Propriétés morphologiques .....	56
2.2.2.2.b	Propriétés optiques.....	57
2.2.2.3	Texturisation pyramidale.....	59
2.2.2.3.a	Propriétés optiques... ..	59
2.2.2.3.b	Propriétés morphologiques .....	60
2.2.2.4	Structure Binaire.....	61
2.2.2.5	Effilage (Tapering) dans la solution de NaOH .....	62
2.2.2.5.a	Propriétés morphologiques.....	64
2.2.2.5.b	Propriétés optiques.....	66
2.2.2.5.c	Recombinaison de surface du silicium à structure binaire.....	67
	Conclusion.....	70
<b>Chapitre3 : Mesure et optimisation des propriétés optiques et électriques</b>		
<b>de PEDOT:PSS déposé par centrifugation (spin coating).....</b>		
	Introduction.....	72
3.1	Le polymère conducteur PEDOT.....	72
3.2	Le polymère conducteur PEDOT:PSS.....	73
3.2.1	Conductivité du film PEDOT:PSS.....	74
3.2.2	Propriétés optiques des films PEDOT:PSS.....	78
3.3	Méthodes expérimentales .....	78
3.3.1	Techniques d'élaboration.....	79
3.3.1.1	Préparation du substrat .....	79
3.3.1.2	Préparation de la solution PEDOT :PSS et formation de la couche polymère .....	80
3.3.2	Résultats et discussion.....	81
3.3.2.1	Effet du surfactant Triton X-100.....	82

3.3.2.2 Propriétés optiques (Mesure de transmission) .....	83
3.3.2.3 Etude de la conductivité de PEDOTPSS.....	84
3.3.2.3.a. Mesure par la méthode de quatre pointes.....	84
3.3.2.3.b. Spectroscopie Raman .....	86
Conclusion.....	87
<b>Chapitre 4 : Caractérisation des hétérostructures Si/PEDOTPSS et réalisation des cellules solaires hybrides.....</b>	<b>89</b>
Introduction.....	89
4.1 Etape de fabrication .....	89
4.2 Cellules solaires à surface plane ; effet du temps de repos de PEDOT:PSS avant centrifugation .....	90
4.3 Cellules solaires à surfaces texturisées.....	94
4.3.1 Hétérojonction PEDOT :PSS/M pyramides.....	94
4.3.2 Hétérojonction PEDOT :PSS/NFSi/M pyramides ; Effet de l'effilage des nanofils sur l'adhérence de PEDOT :PSS.....	95
4.3.3 Effet de la texturation à NFSis sur l'efficacité quantique du dispositif photovoltaïque hybride .....	98
Conclusion.....	102
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>104</b>
<b>Références</b>	
<b>Valorisations</b>	

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1 :</b>	(Gauche) Spectre de rayonnement solaire (corps noir), au sommet de l'atmosphère (AM0) et au niveau de la mer. (Droite) Définition de la norme AM.....	...5
<b>Figure. 1.2 :</b>	Les différentes bandes énergétiques pour les trois types de matériaux...	...7
<b>Figure 1.3 :</b>	Schéma de principe d'un semi-conducteur à gap direct et d'un semi-conducteur à gap indirect .....	...8
<b>Figure 1.4:</b>	Schéma simplifié d'un système à deux états d'énergie perdue par relaxation des porteurs vers les bords de la bande.....	...9
<b>Figure 1.5 :</b>	Coefficient d'absorption de différents matériaux semiconducteurs à 300K en fonction de la longueur d'onde incidente.....	...10
<b>Figure 1.6 :</b>	Schéma d'une jonction p-n.....	...11
<b>Figure 1.7 :</b>	Probabilité de collecte des porteurs en fonction de la position dans la cellule solaire.....	...12
<b>Figure 1.8 :</b>	Mécanismes de recombinaison.....	...13
<b>Figure 1.9 :</b>	Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairage	...15
<b>Figure 1.10 :</b>	Caractéristiques J(V) d'une cellule photovoltaïque (a) idéale et (b) réelle.....	...16
<b>Figure 1.11 :</b>	Courbe explicative du rendement quantique.....	...18
<b>Figure 1.12 :</b>	Limite maximale du rendement d'une cellule photovoltaïque à une seule jonction en fonction de l'énergie de gap du matériau absorbeur.....	...20
<b>Figure 1.13 :</b>	Evolution des rendements des cellules solaires expérimentales, en fonction de leur type. Source : NREL Juin 2016.....	...21
<b>Figure 1.14 :</b>	Schéma des différentes structures de cellules solaires photovoltaïques en silicium (a)cellule standard (b)PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) (c) PERT (passivated emitter, rear totally diffused) .....	...22
<b>Figure 1.15 :</b>	Cellule solaire a hétérojonction HIT.....	...23
<b>Figure 1.16 :</b>	Schéma de la cellule solaire hybride PEDOT: PSS /n-Si avec une anode supérieure en argent et une cathode inférieure en aluminium	...24
<b>Figure 1-17 :</b>	Deux feuilles optiques avec des textures de surface qualitativement différentes. (a) Une randomisation géométrique angulaire et une amélioration de l'intensité se produisent. (b) Dans une dalle plan-parallèle, il n'y a pas de randomisation angulaire et aucune amélioration d'intensité .....	...26
<b>Figure 1.18 :</b>	Mesures de réflexion des NFSis, Si poreux (PSi) et Si cristallin poli. Le PSi a été préparé par traitement dans la solution HF/HNO3.....	...28
<b>Figure 1.19 :</b>	Chemin optique de la lumière incidente dans une surface (a) plane (b) texturisation pyramidale (c) nanofils de silicium.....	...29
<b>Figure 1.20 :</b>	Simulation optique des nanofils de silicium à structure périodique : (a) schéma de la structure périodique des nanofils de silicium. (b)	

	Propriétés d'absorption des nanofils avec différentes longueurs $L = 1.16, 2.33$ et $4.66 \mu\text{m}$ ( $d= 50 \text{ nm}$ et $a=100\text{nm}$ ) .....	...30
<b>Figure 1.21 :</b>	(a) Image MEB en section des NFSis-AV (b) Réflectivité de différentes surfaces de silicium : (1) polie, (2) texturisé par une solution alcaline, (3) texturisé avec un revêtement et $\text{Si}_x\text{N}_y$ , (4) surface PS et (5) surface a NFSis-AV.....	...31
<b>Figure 1.22 :</b>	Présentation schématique de (a) structures sub-longueur d'onde d'une assemblée de nanofils (SWS) et (b) de plusieurs revêtements d'indices de réfraction différents « $n$ », avec $n$ croissant de haut en bas.....	...31
<b>Figure 1.23 :</b>	Différentes géométries de jonction à nanofil de silicium.....	...33
<b>Figure 1.24 :</b>	Schémas de l'absorption de la lumière et de la séparation des porteurs photogénérés dans les dispositifs à : (a) jonction planaire classique (b) jonction radiale. $\alpha$ et $L$ représentent respectivement le coefficient d'absorption et la longueur de diffusion.....	...34
<b>Figure 1.25 :</b>	Diagrammes schématiques décrivant les procédures de fabrication des cellules solaires à hétérojonction noyau-coquille NFSis/PEDOT.....	...35
<b>Figure 1.26 :</b>	Histogramme de la durée de vie des porteurs minoritaires mesurés et mapping avec I-PCD du Si microtexturé sans et avec dépôt de PEDOT: PSS.....	...36
<b>Figure 2.1 :</b>	Schéma du processus de dépôt autocatalytique du métal d'argent	
<b>Figure 2.2 :</b>	Diagramme de comparaison qualitatif entre les niveaux d'énergie électrochimiques d'électrons du Si ( $E_c$ et $E_v$ sont les énergies de bande de conduction et de valence, respectivement) d' $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ , ainsi que quatre autres systèmes redox dans une solution d' $\text{HF}$ .....	...41
<b>Figure 2.3 :</b>	Schémas de gravure de la surface Si et la réduction des $\text{Ag}^+$ en $\text{Ag}^0$ métallique dans le processus. Le silicium restant entre les pores forme des NFSis.....	...43
<b>Figure 2.4 :</b>	(i) Images TEM des NFSi obtenues en fonction du niveau de dopage du silicium : (a) $1-5 \Omega.\text{cm}$ , (b) $0,3-0,8 \Omega.\text{cm}$ , (c) $0,008-0,016 \Omega.\text{cm}$ et (d) $0,001$ à $0,002 \Omega.\text{cm}$ . (ii) Schéma du processus de formation des réseaux de NFSi poreux et non poreux avec la méthode de gravure MACE à partir du Si fortement et légèrement dopé.....	...44
<b>Figure 2.5 :</b>	Images MEB en clivage des NFSis formées sur un substrat Si (100) (A) et Si (110) (B).....	...45
<b>Figure 2.6 :</b>	Relation entre la longueur des nanofils de Si et le temps de gravure à différentes températures.....	...46
<b>Figure 2.7 :</b>	Vue en surface au MEB du dépôt d'argent (dendrites et particules) sur le Si (100) après gravure dans la solution $\text{HF}/\text{AgNO}_3$ .....	...48
<b>Figure 2.8 :</b>	Vue en surface (a et c) et en section transversale (b et d) au MEB du silicium après attaque dans $5.6\text{M HF}-0.023\text{M AgNO}_3$ à $60^\circ\text{C}$ pendant 10 min ( a et b) et 20 min (c et d).....	...51
<b>Figure 2.9 :</b>	Vue en surface au MEB du dépôt d'Ag sur Si (100) de résistivité ( $0.5-2$ ) $\Omega \text{ cm}$ pendant 10 s à température ambiante :(a) sans prétraitement - (b) avec prétraitement.....	...52
<b>Figure 2.10 :</b>	Photos du silicium après 20 min d'attaque dans $5.6\text{M HF}-0.023\text{M AgNO}_3$ : (a) sans prétraitement et (b) avec prétraitement.....	...52

<b>Figure 2.11 :</b>	Vues en section transversale au MEB des nanofils de silicium de type p formés par gravure dans la solution 5.6M HF-0.023M HF/AgNO <sub>3</sub> à 60°C pendant : 5min (a), 10 min (b) et 20 min (c) (faible grossissement) et d (fort grossissement) ...	...54
<b>Figure 2.12 :</b>	Vues en section transversale au MEB des nanofils de silicium de type p après attaque dans la solution 5.6M HF-0.023M HF/AgNO <sub>3</sub> à température ambiante pendant 5 min (a), 10 min (b) et 20 min (c) ...	...55
<b>Figure 2.13 :</b>	Evolution de la longueur des nanofils en fonction du temps d'attaque.....	...56
<b>Figure 2.14 :</b>	Image MEB des nanofils de silicium du type N après (a)5min, (b) 10 min d'attaque.....	...57
<b>Figure 2.15 :</b>	Variation du coefficient de réflexion totale en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons traités dans HF/AgNO <sub>3</sub> à température ambiante pour différents temps de gravure.....	...59
<b>Figure 2.16 :</b>	Vues au MEB en section transversale (a) et en plan (b) de la surface texturisée de silicium de type N dans la solution NaOH/IPA.....	...61
<b>Figure 2.17 :</b>	Vue en surface des images MEB de la structure binaire (a) vue de haut entre deux facettes (111) de deux pyramides voisines (b) vue en surface de la structure binaire.....	...62
<b>Figure 2.18 :</b>	Structure binaire obtenue par Singh et all.....	...62
<b>Figure 2.19 :</b>	Schéma représentant la relation entre la morphologie des nanofils et le profil de l'indice de réfraction.....	...63
<b>Figure 2.20 :</b>	Vue en surface des structures binaires avant (a) et après attaque dans la solution NaOH à différents temps : 2 s (b), 4 s (c), 6 s (d), 8 s (e) ...	...65
<b>Figure 2.21 :</b>	(a) variation de la reflection du silicium à surface plane, du silicium a texturisation pyramidale, de la structure binaire sans (0s) et avec différents temps de traitement alcalin. (b) spectres de réflexion des substrats traités dans la solution alcaline dans la gamme de longueur d'onde 600 nm–1100 nm.....	...66
<b>Figure 2.22 :</b>	Durée de vie effective en fonction du niveau d'injection des différents échantillons effilés pendant différents temps de gravure dans NaOH.....	...69
<b>Figure 2.23 :</b>	Durée de vie effective et Vco implicite des différents échantillons mesurés par le QSSPC à un niveau d'injection de $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .....	...70
<b>Figure 3.1 :</b>	Schéma des molécules d'EDOT et de PEDOT.....	...73
<b>Figure 3.2 :</b>	Structure de PEDOTPSS.....	...74
<b>Figure 3.3 :</b>	Les formes possibles du PEDOT : a) chaîne neutre ; b) polaron ; c) bipolaron.....	...76
<b>Figure 3.4 :</b>	Structure en pile de PEDOT. Les chaînes PEDOT sont empilées avec une distance répétée. Les contre-ions dopants sont incorporés entre les empilements.....	...76
<b>Figure 3.5 :</b>	Structures quinoïdes et benzoïde de PEDOT :PSS.....	...77
<b>Figure 3.6 :</b>	Les spectres d'absorption de PEDOT en fonction du potentiel.....	...78
<b>Figure 3.7 :</b>	Structures de l'éthylène glycol, et de DMSO.....	...79
<b>Figure 3.8 :</b>	VTC100C2 spin coater.....	...80
<b>Figure 3.9 :</b>	Schéma explicatif du dépôt à la tournette.....	...80

<b>Figure 3.10 :</b>	Caractère hygroscopique de PEDOT:PSS (a) image MEB de la couche PEDOT :PSS gonflée à cause de l'humidité (b) même image MEB vue sous un autre angle.....	...82
<b>Figure 3.11 :</b>	Etat de surface de la couche PEDOT:PSS avant et après ajout de triton X-100 : (a) Caractère ductile de PEDO :PSS avant ajout de triton X-100 visualisé au MEB, (b)1 verre sans dépôt, (b)2 et (b)3 état de surface de la couche PEDOT :PSS avant ajout de triton X-100 ; (b)4 et (b)5 après ajout de triton X-100.....	...83
<b>Figure 3.12 :</b>	Spectre de transmission des couches PEDO:TPSS sur du verre...	...84
<b>Figure 3.13 :</b>	Spectres Raman ( $\lambda_{excitation} = 632,8$ nm) des films PEDOT:PSS sans et avec dopage secondaire avec DMSO et EG.....	...86
<b>Figure 4.1 :</b>	Schéma de fabrication des trois types de cellule solaires hybride (surface plane, à texturisation pyramidale et à structure binaire) ...	...90
<b>Figure 4.2 :</b>	Vues au MEB en section transversale du Si couvert par un film PEDOT:PSS pour différents temps de repos avant centrifugation. a 1min, b 2min, c 3min.....	...91
<b>Figure.4.3 :</b>	Photographie de cellules solaires avec différents temps de repos : a 0min, b 1min, c 2min, d 3min et e 4 min.....	...92
<b>Figure.4.4 :</b>	Rendement quantique externe des cellules solaires planes avec différents temps de repot de PEDOT:PSS.....	...93
<b>Figure 4.5 :</b>	Spectre de réflexion du Si sans et avec différents temps de repos de PEDOT: PSS .....	...94
<b>Figure 4.6 :</b>	Etat de surface de la couche PEDOT:PSS sur le silicium à surface pyramidale (a) faible grossissement, (b) fort grossissement ...	...95
<b>Figure 4.7 :</b>	Vue en section transversale des images MEB de PEDOT:PSS déposé sur substrats Si à structure binaire, à différents grossissements : a substrat sans traitement alcalin, b–d substrats traités avec NaOH pendant 2 s, 4 s et 6 s, respectivement.....	...97
<b>Figure 4.8 :</b>	Rendements quantiques externes des différentes cellules solaires hybrides.....	...99
<b>Figure 4.9 :</b>	Spectre de réflexion des différentes cellules solaires hybrides.....	...99
<b>Figure 4.10 :</b>	Evolution du courant de court-circuit en fonction de la réflexion pondérée .....	..102

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1:</b>	Les performances des NFSis, utilisées comme un revêtement antireflet, dans les cellules solaires .....	...32
<b>Tableau 2.1:</b>	Variation de la réflexion en fonction du procédé de texturisation.....	...60
<b>Tableau 3.1:</b>	Transmittance optique de PEDO:PSS dopé avec différents solvants, mesurée à 500 nm.....	...84
<b>Tableau 3.2:</b>	Conductivité électrique des couches PEDOT:PSS en fonction du dopant secondaire.....	...85
<b>Tableau 4.1:</b>	Densité de courant de court-circuit en fonction de la réflexion pondérée des différentes cellules solaires hybrides.....	..101

## LISTE DE GLOSSAIRE ET SYMBOLES

### Glossaire

NFSis	Nanofils de silicium
M pyramides	Micro pyramides
QSSPC	Quasi-Steady-State PhotoConductance
SRH	Shokley-Read-Hall
Gap	Bande interdite
CSO	Cellule solaire hybrides
PV	Photovoltaïque
PCE/ $\eta$	Rendement de conversion
CSH	Cellule solaire hybride
PEDOT:PSS (ELS)	poly (3,4-éthylènedioxythiophène) -poly (styrène sulfonate)
c-Si	Silicium cristallin
MPyramides	micropyramides
AM	Air Mass
IEC	International Electrotechnical Commission
ASTM	American Society for Testing and Materials
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus élevée
LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse
VRS	Vitesse de recombinaison de surface
RQE	Rendement quantique externe
FF	Facteur de forme

## Symboles

$\theta$	L'angle d'incidence des rayons lumineux
$\Omega$ cm	Résistivité
Gap	Bande interdite
$E_g$	Energie de gap
$E$	Energie
$h$	Constante de Planck
$\nu$	Fréquence du photon
$\alpha$	Coefficient d'absorption
$D_{it}$	Densité d'états d'interfaces
$\sigma_{n,p}$	Section efficace
$\tau_{eff}$	Durée de vie effective
$\Delta\sigma(t)$	Variation de la photo-conductance
$\mu s$	Microseconde
$\tau_b$	Durée de vie en volume
$W$	Epaisseur du substrat.
$k$	constante de Boltzmann,
$T$	Température absolue
$q$	Charge électronique
$N_D$	Densité de dopage du donneur dans la masse du substrat
$n_i$	Concentration intrinsèque des porteurs minoritaires
$\Delta p$	Densité excédentaire des porteurs minoritaires
tr/min	tours par minute
$iV_{co}$	Tension de circuit ouvert implicite
$J_{cc}$	Densité de courant de court circuit

*Introduction*  
*générale*

# INTRODUCTION GENERALE

Poussées par la nécessité de lutter contre le réchauffement climatique en réduisant les émissions de gaz à effet de serre, les énergies renouvelables (hydraulique, solaire, éolienne, géothermique et biomasse) se développent intensément à travers le monde. Cependant, pour être développés à grande échelle, le coût de ces énergies doit être comparable (ou inférieur) à celui des énergies fossiles. Un effort de recherche important est donc nécessaire pour trouver des solutions relativement peu coûteuses d'utilisation des énergies renouvelables.

Les dispositifs électroniques modernes sont basés sur des matériaux semi-conducteurs, et le silicium a longtemps été le matériau qui a dominé l'industrie. Le silicium est abondant dans la nature, à faible coût et stable, et il a été étudié et développé en profondeur pour former la base des technologies d'aujourd'hui, avec des capacités de production matures. Cependant les cellules solaires fabriquées à base de silicium cristallin nécessitent des équipements lourds et des dépenses énergétiques éminentes qui rend le processus de fabrication de la cellule même simple, à base de silicium, complexe, coûteux, réclamant des traitements chimiques voraces en énergie. Les cellules solaires organiques (CSO) offrent de nombreuses possibilités d'extension des applications de conversion photovoltaïque (PV), les propriétés des polymères peuvent être facilement modifiées par des méthodes chimiques, ils peuvent être facilement synthétisés et traités, et ils sont flexibles, colorés et plus polyvalents que les semi-conducteurs inorganiques. Cependant, le rendement de conversion (PCE) des CSO reste faible par rapport aux cellules à base de silicium cristallin en raison de la faible mobilité des matières organiques ainsi que de la stabilité à long terme [1]. De nombreux défis restent à relever pour que ces matériaux organiques, fruit de l'ingénierie chimique, puissent concurrencer le silicium et être utilisés pour produire les appareils à faible coût et polyvalents dont on rêve. Cependant, nous pouvons atteindre cet objectif en combinant du silicium avec des polymères dans des appareils et gagner la polyvalence qui manque en silicium tout en améliorant la stabilité et les propriétés électroniques des polymères. Cette symbiose est évidente dans le développement des cellules solaires hybrides à hétérojonction. Les cellules solaires hybrides (CSH) combinent les avantages des matériaux organiques et inorganiques tels que la haute stabilité, longue durée de vie des électrons et longueur de diffusion d'un matériau inorganique qui s'ajoutent au faible coût, la facilité de mise en œuvre et à la flexibilité d'un polymère organique. Les CSH deviennent une alternative viable aux cellules conventionnelles à base de silicium et s'efforcent de réduire considérablement le coût de fabrication [2]. Récemment, des cellules solaires à base

## Introduction générale

---

des nanostructures de silicium et un polymère conjugué, en particulier des cellules solaires hybrides (HSC) composées de nanofils de silicium de type n (NFSis) et des couches organiques de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) -poly (styrène sulfonate) (PEDOT: PSS) ont attiré beaucoup d'attention en raison de la possibilité unique de combiner l'efficacité de conversion énergétique élevée des cellules solaires au silicium cristallin (c-Si) avec le coût de fabrication potentiellement bas des cellules solaires organiques. Les NFSis fabriqués par simple gravure chimique ont une excellente capacité d'absorption de la lumière par l'effet de piégeage des photons lumineux qui se manifeste par une très faible réflexion des NFSis [3, 4]. Ces derniers combinés au PEDOT:PSS qui est l'un des polymères les plus stables et les plus robustes, transparent dans le spectre de la lumière visible et hautement conducteur. Avec ces deux matériaux, les cellules solaires hybrides organiques/inorganiques offrent un moyen prospectif pour le photovoltaïque à faible coût et à haut rendement. Dans cette thèse, nous avons étudié l'intégration du polymère semi-conducteur organique avec des nanofils de silicium cristallin (NFSis). Notre travail consiste à étudier des hétérostructures polymère/ nanofils de silicium de type N obtenues par gravure chimique du silicium assisté par un métal, et par dépôt d'un matériau organique conducteur de type P à partir d'une solution commerciale à base de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) -poly (styrène sulfonate) (PEDOT: PSS). Notre objectif est de réaliser une hétérostructure à jonction radiale de type « cœur/coquille » entre les nanofils de silicium et le polymère conducteur PEDOT:PSS. Pour ce faire, une couche mince de PEDOT:PSS a été déposée sur le substrat de silicium nanostructuré en utilisant une tournette appelé en anglais spin coater. Cette conception permet :

- L'amélioration de l'absorption du rayonnement solaire incident grâce au piégeage de la lumière par les nanofils de silicium.
- L'augmentation de la surface de jonction de la cellule solaire par l'augmentation de la surface spécifique en formant une jonction radiale tout autour des nanofils de silicium. Ceci permet une meilleure séparation et collecte des porteurs photogénérés.
- La réduction des étapes de fabrication comparant aux procédures standards utilisées dans l'industrie photovoltaïque.
- La réduction du coût de fabrication en utilisant des équipements simples et moins coûteux avec de faibles dépenses énergétiques.

Le présent manuscrit est organisé comme suit :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les cellules solaires. Dans ce chapitre nous rappelons les différentes bases de physique et principes nécessaires à la compréhension des travaux présentés. Dans un premier temps, nous introduisons le principe de fonctionnement

## Introduction générale

---

d'une cellule solaire, l'historique de l'énergie photovoltaïque, les filières technologiques associées et les contraintes qui limitent leur efficacité. En second temps, nous verrons que l'absorption de la lumière est une préoccupation majeure pour améliorer l'efficacité de la conversion d'énergie dans les cellules solaires. Nous expliquerons comment améliorer les performances des cellules solaires par une stratégie de piégeage de la lumière notamment par les nanofils de silicium. L'intérêt d'une jonction radiale à structure cœur/coquille sera également illustrée.

Le deuxième chapitre est consacré à l'élaboration des nanofils de silicium par voie chimique assisté par un métal. Dans ce chapitre, nous allons décrire les conditions optimales de préparation de ces nanostructures afin d'améliorer le piégeage de la lumière par la diminution de la réflexion. L'élaboration et la caractérisation des structures binaires sur du silicium micro et nanostructuré sera également étudiée.

Le troisième chapitre concerne l'étude des propriétés optiques et électriques du polymère PEDOT:PSS à savoir, l'étude de la transmission et l'amélioration substantielle de sa conductivité en ajoutant des solvants organiques au polymère en solution. Un modèle qui explique les raisons et les mécanismes de cette amélioration sera décrit.

Le quatrième chapitre concerne la réalisation et la caractérisation de différentes hétérostructures PEDOT:PSS/Si planaire, PEDOT:PSS/NFSis et PEDOT:PSS/NFSis/micropyramides. L'effet du traitement alcalin des nanofils par la solution NaOH sur leur couverture par le polymère conducteur sera aussi étudié. Dans ce chapitre nous allons montrer l'importance de la texturisation aux nanofils de silicium pour l'amélioration des performances photovoltaïques des cellules solaires hybrides.

Nous terminons le manuscrit de cette thèse par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus ainsi que des perspectives de recherches futures.

# *Chapitre 1*

## *Généralités sur les cellules solaires*

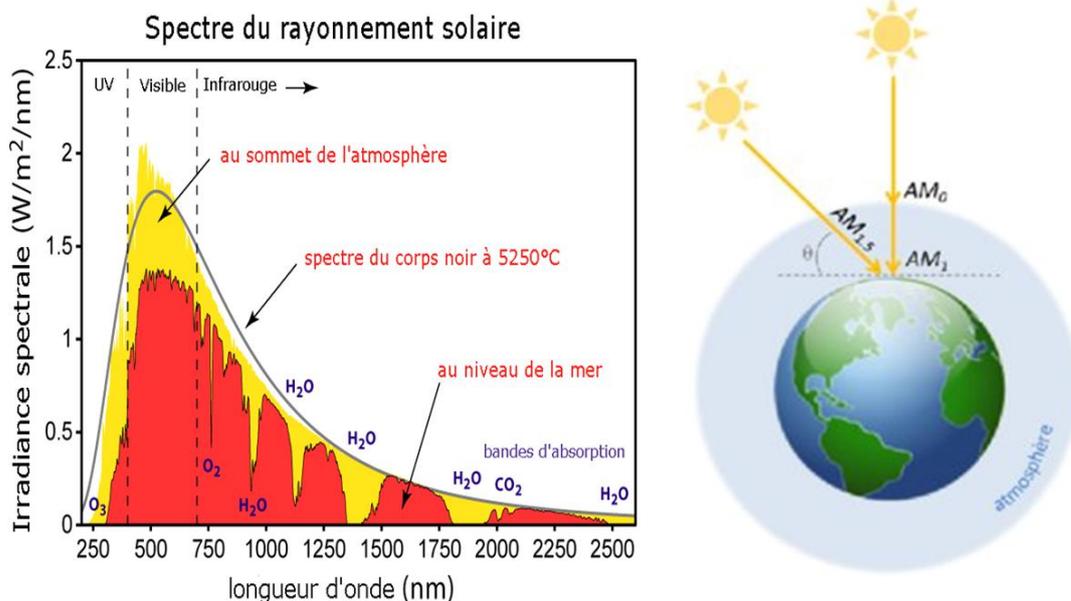
# Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

## Introduction

Dans ce premier chapitre nous allons rappeler les différentes bases de physique et principes nécessaires à la compréhension des travaux présentés, à savoir les concepts fondamentaux de la physique des semi-conducteurs, des cellules solaires, l'histoire de l'énergie photovoltaïque, les filières technologiques associées et les contraintes qui limitent leur efficacité. L'amélioration des performances des cellules solaires par le piégeage de lumière incidente notamment par les nanofils de silicium et l'intérêt d'une géométrie de jonction bien conçue sera également illustrée.

## 1.1 Spectre solaire

Le soleil peut être vu comme un corps noir avec une température un peu inférieure à 6000 K. Par conséquent le pic de son spectre d'éclairement énergétique se situe dans la plage du visible, selon la loi de rayonnement de Planck [5,6]. Lorsque l'irradiance solaire arrive sur la terre par l'aire atmosphérique, une partie de son énergie est absorbée par les poussières et les molécules telles que l'eau ( $H_2O$ ), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), l'ozone ( $O_3$ ) l'oxygène ( $O_2$ ), etc., et une partie est réfléchi. Jusqu'à 45% de l'énergie solaire est perdue (figure 1-1).



**Figure 1.1 :** (Gauche) Spectre de rayonnement solaire (corps noir), au sommet de l'atmosphère (AM0) et au niveau de la mer. (Droite) Définition de la norme AM. [7]

Le spectre d'irradiation solaire dépend de la position géographique de l'observateur, de l'heure et de l'inclinaison de la terre par rapport au soleil. La « masse d'atmosphère » (Air Mass en anglais, notée AM) qui mesure comment le rayonnement solaire est modifié par son passage dans l'atmosphère, est défini par la formule suivante :

$$\text{Air Mass} = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad 1.1$$

avec  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons lumineux ( $\theta = 0^\circ$  lorsque le soleil est au zénith). L'Air Mass est toujours supérieur ou égal à 1 à la surface de la Terre. Afin d'unifier les tests de cellules solaires, un spectre solaire standard a été défini par les normes IEC 904-9 (1995) (International Electrotechnical Commission) et ASTM E-927-05 (2005) (American Society for Testing and Materials) selon une distribution spectrale AM1.5 d'intensité d'irradiation de 1 soleil ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) à  $25^\circ\text{C}$ .

### 1.2 Notions de base sur les cellules solaires en silicium cristallin

#### 1.2.1 Conversion photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau

La conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique via l'effet photovoltaïque peut être décrite en deux étapes clés, reportées sur le schéma de la **Figure 1.4** :

- La génération d'un exciton par l'absorption d'un photon
- La séparation de charges et la collecte des porteurs par le transport de charges vers les contacts électriques.

##### a) Absorption par les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des corps solides dont la conductivité électrique se situe entre celle des métaux et celle des isolants.

Les métaux conducteurs d'électricité contiennent un nombre élevé d'électrons libres. En revanche, dans les isolants tous les électrons participent à des liaisons chimiques dans le réseau cristallin et sont par conséquent fortement liés. Certains isolants deviennent conducteurs à plus haute température ; ou s'ils contiennent des impuretés, des défauts cristallins ou des défauts de stœchiométrie (écart par rapport à la composition chimique nominale) ; ce sont par définition les semi-conducteurs. Un semi-conducteur est donc un cristal qui est isolant s'il est pur, mais sa conductivité électrique augmente avec la température à cause d'un nombre élevé d'électrons qui sont excités vers la bande de conduction.

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

On distingue donc trois types de matériaux qu'on peut classer selon leur résistivité (Figure 1.2) :

- Les conducteurs : (résistivité  $< 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ).
- Les isolants (résistivité  $> 10^6 \Omega \text{ cm}$ ) [8,9].

Entre ces deux types, ils existent les semi-conducteurs avec une résistivité intermédiaire et ayant deux bandes énergétiques :

- **Bande de valence (BV)**

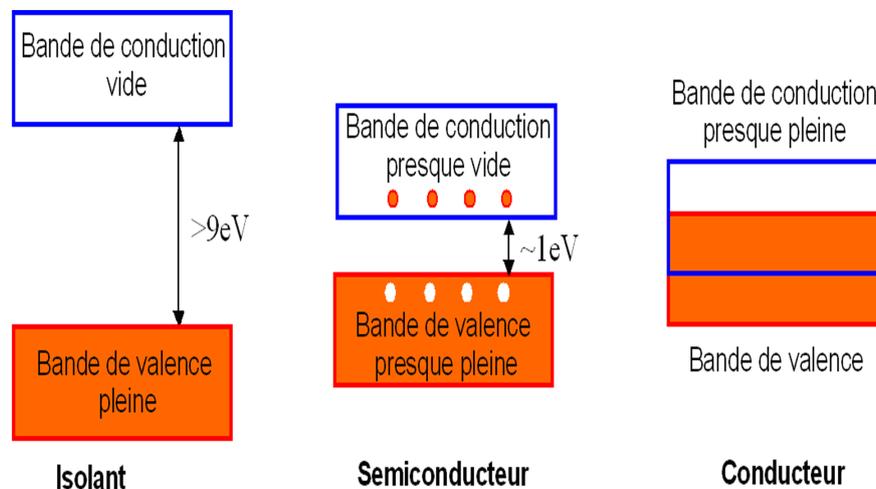
Elle est formée par les orbitales de plus haute énergie, occupées par les électrons qui ne participent pas à la conduction électrique (électrons liants).

- **Bande de conduction (BC)**

C'est la bande permise inoccupée de plus basse énergie, elle correspond au niveau d'énergie des électrons libres qui participent à la conduction.

- **Bande interdite (Eg)**

Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite de largeur (Eg) appelée gap = (EBC -EBV) lequel est un paramètre caractéristique d'un semi-conducteur.



**Figure I.2** : Les différentes bandes énergétiques pour les trois types de matériaux [10]

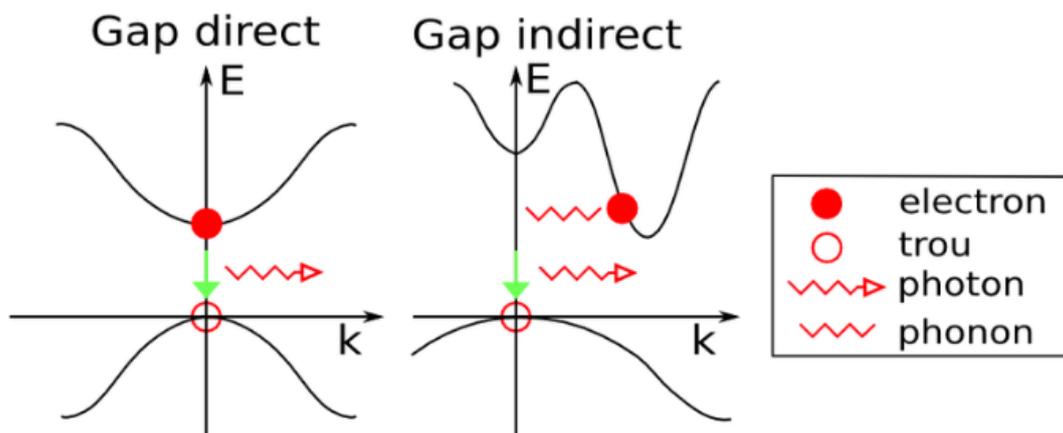
Dans un dispositif photovoltaïque (Figure 1-4), l'absorption des photons peut donner naissance à des paires électron-trou et générer un courant. L'existence d'une bande interdite d'énergie permet aux porteurs photogénérés de rester dans leurs états excités assez longtemps pour être séparés. Il existe différents types de transitions électroniques possibles selon la nature du gap (Figure 1-3). Pour les semi-conducteurs à gap direct comme dans le cas de GaAs, GaN et CdTe,

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des  $k$ . Les transitions interbande s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives.

Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect comme dans le cas du silicium, les transitions électroniques entre les extremas des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron, ce qui fait que l'absorption de lumière nécessite une interaction avec une autre particule afin de conserver l'impulsion (les photons n'en possèdent quasiment pas à cette échelle). Cette différence d'impulsion est apportée par un phonon (vibration du réseau cristallin), et cette interaction plus complexe résulte en une transition bien moins probable que dans les semi-conducteurs à gap direct, pour lesquels un photon peut être absorbé sans intermédiaire.

La distinction entre les bandes interdites directes et indirectes est importante dans les cellules solaires et les diodes, qui impliquent des photons dont l'impulsion est très petite, rendant plus difficile pour un électron de faire la transition par absorption seule. L'élan supplémentaire est généralement fourni par un phonon, ou vibration de réseau, qui dépend de la température. Pour cette raison les excitations vers la bande de conduction sont plus difficiles mais l'inverse est également vrai. Les bandes interdites indirectes ont des durées de vie et des longueurs de diffusion plus longues car ils ont besoin d'un phonon pour se recombiner.



**Figure 1.3 :** Schéma de principe d'un semi-conducteur à gap direct et d'un semi-conducteur à gap indirect [11].

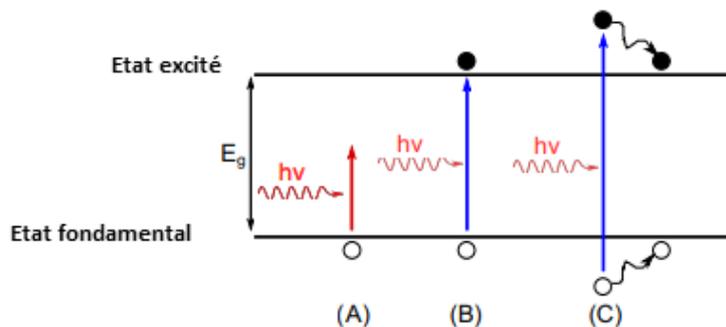
Notez qu'il existe une structure équivalente dans le cas des cellules solaires organiques. La bande interdite caractéristique est l'écart d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée la plus

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

élevée (HOMO) du donneur et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) de l'accepteur.

Considérons un photon d'énergie  $E = h\nu$  ( $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence du photon) vient frapper le matériau semiconducteur. Cela peut être reflété avec une probabilité qui dépend de l'indice de réfraction de ce matériau semi-conducteur. Si le photon pénètre dans le matériau, plusieurs situations sont possibles comme décrit sur la figure 1.4.

Si l'énergie du photon est inférieure à l'énergie de la bande interdite, le photon peut traverser le matériau sans être absorbé (cas A). Si  $h\nu \geq E_g$ , le photon peut être absorbé, favorisant un électron à un état excité dans la bande de conduction (cas B et C). Il en résulte la création d'une paire électron-trou. Comme le montre la figure 1.4 (cas C), lorsque l'énergie des photons est supérieure à la bande interdite, les porteurs se détendent rapidement (temps de relaxation très rapide, de l'ordre de la femtoseconde), vers les bords de la bande et l'excès d'énergie est perdu sous forme de chaleur. Il est à noter qu'en raison de ce processus de thermalisation, tous les porteurs générés ont une énergie égale à l'énergie de la bande interdite quelle que soit l'énergie du photon absorbé. Par conséquent, la photogénération dépend du flux de photons incident et non pas de la densité d'énergie des photons.



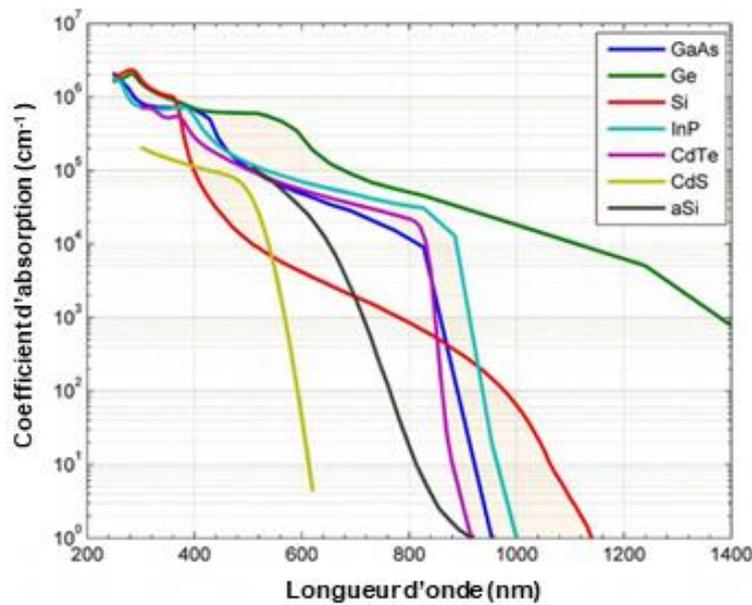
**Figure 1.4 :** Schéma simplifié d'un système à deux états d'énergie. (A) Si le photon entrant à une énergie  $h\nu < E_g$ , il n'est pas absorbé dans le matériau. (B, C) Si  $h\nu \geq E_g$ , le photon peut être absorbé et donner naissance à une paire électron-trou. Les porteurs peuvent alors être séparés et collectés. (C) Si  $h\nu > E_g$ , l'excédent l'énergie est rapidement perdue par relaxation des porteurs vers les bords de la bande. [12].

L'efficacité du processus de photogénération est donc limitée par plusieurs contraintes :

- Pertes par réflexion : les photons incidents peuvent être réfléchis sur la surface de la cellule. Un moyen simple de réduire les pertes par réflexion consiste à utiliser une couche de revêtement anti-reflet ou une texturisation de surface.
- Non absorption : les photons d'énergie  $E < E_g$  ne peuvent pas être absorbés dans le matériau.

- Perte par thermalisation :  $h\nu \geq E_g$  l'excès d'énergie (par rapport à la largeur de bande interdite du matériau) donné à l'électron est converti en chaleur et est donc perdu.

La probabilité d'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  dans un matériau semiconducteur est définie par le coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$ . La figure 1.5 [13] montre les coefficients d'absorption des différents matériaux. Le silicium cristallin a un coefficient d'absorption faible car sa bande interdite est indirecte. Les probabilités d'absorption sont donc réduites par rapport aux matériaux à bandes interdites directes comme par exemple le GaAs, et CdTe.



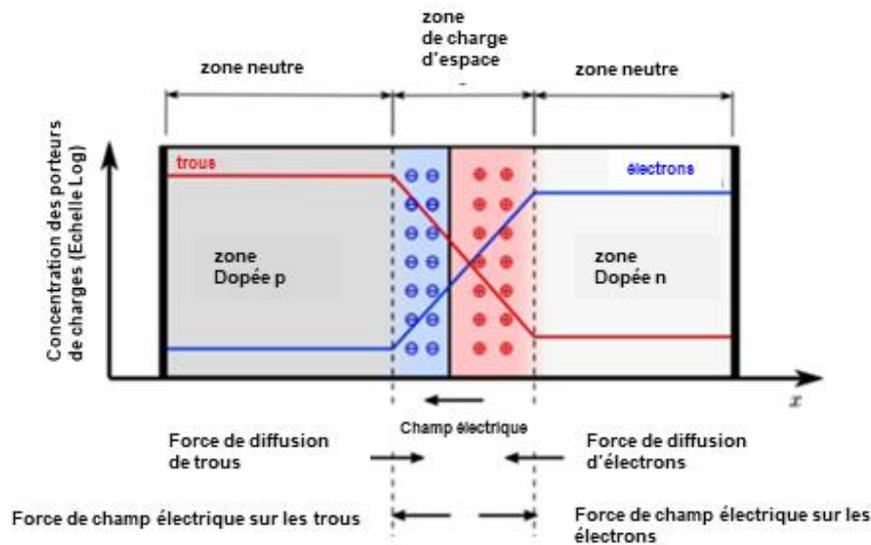
**Figure 1.5 :** Coefficient d'absorption de différents matériaux semiconducteurs à 300K en fonction de la longueur d'onde incidente [13].

### b) Séparation des charges et collecte de courant

Une fois que les porteurs (électron et trou) sont générés, ils doivent être séparés. Le mécanisme de séparation peut varier en fonction du type de la cellule solaire. Une cellule solaire est composée d'un absorbeur et de deux membranes semi-perméables, l'une aux électrons et l'autre aux trous. Dans le cas des cellules solaires classiques en silicium cristallin, la membrane semi-perméable aux électrons est l'émetteur, une fine couche de silicium dopé de type n (la couche dopée de type n est obtenue par introduction d'atomes donneurs d'électrons et a une densité d'électrons plus élevée). L'absorbeur est le même matériau (silicium) moyennement dopé de type p (la couche dopée de type p est obtenue par introduction d'atomes accepteurs et a une densité de trous plus élevée) et la membrane qui laisse passer les trous est le contact arrière de

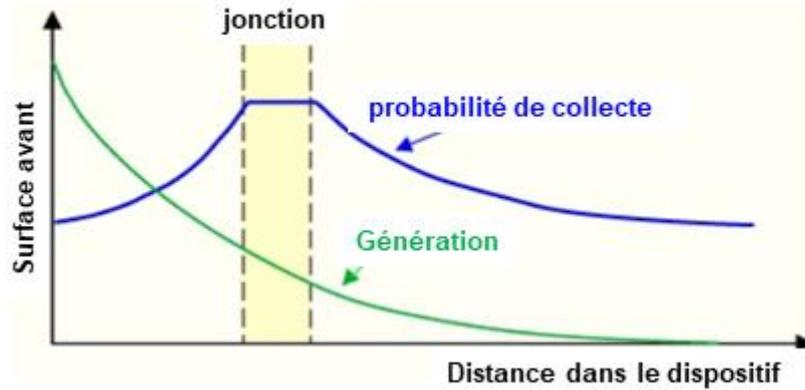
## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

l'absorbeur. À l'interface entre l'émetteur (de type n) et l'absorbeur (de type p) se crée une homojonction p-n. La création de cette jonction p-n s'accompagne de la création d'un champ électrique interne qui permet de compenser la diffusion des porteurs de chaque côté de la jonction. Une illustration de la jonction p-n est montrée sur la figure 1.6.



**Figure 1.6 :** Schéma d'une jonction p-n. La mise en contact d'une zone dopée p et d'une zone dopée n entraîne la formation d'une zone de charge d'espace, déplétée de porteurs libres, dans laquelle existe un fort champ électrique. Ce champ électrique contrebalance la diffusion des porteurs de part et d'autre de la jonction. On peut distinguer deux régions, la zone de charge d'espace et la zone quasi-neutre de part et d'autre de la jonction. [13].

Lorsqu'un photon est absorbé dans la zone de charge d'espace, les porteurs photogénérés sont rapidement séparés par le fort champ électrique interne. La probabilité de collecte de ces porteurs est donc maximale. Lorsqu'un photon est absorbé dans une des zones quasi-neutres, les porteurs minoritaires (les électrons dans l'absorbeur de type p et les trous dans l'émetteur de type n) doivent diffuser jusqu'à la jonction afin d'être collectés. La distance caractéristique sur laquelle les porteurs minoritaires peuvent diffuser avant de se recombiner est la longueur de diffusion, notée  $L_n$  dans le cas des électrons. Pour les cellules solaires en silicium cristallin,  $L_n$  vaut quelques centaines de micromètres. Une illustration de la probabilité de collecte en fonction de la position dans la cellule solaire est décrite sur la figure 1.7.



**Figure 1.7** : Probabilité de collecte des porteurs en fonction de la position dans la cellule [13].

On considère que les porteurs générés à une distance plus grande que  $L_n$  de la jonction ne seront pas collectés et seront perdus. Les paramètres qui influencent  $L_n$  sont les différents mécanismes de recombinaisons. Les trois types de recombinaison qui limitent l'efficacité du processus de collecte sont illustrés sur la figure 1.8.

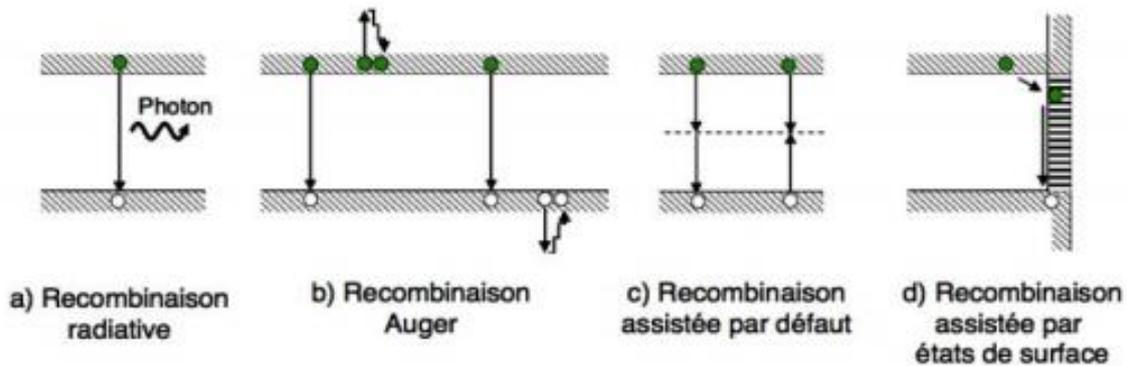
Une brève description de ces mécanismes est la suivante :

- **Recombinaisons radiatives** : Elles sont fréquentes dans un semiconducteur à bande interdite directe et ainsi peuvent être négligées dans le silicium. Elles concernent la recombinaison directe d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, produisant l'émission d'un photon d'énergie égale à la largeur de bande interdite ( $h\nu = E_g$ ).
- **Recombinaisons Auger** : Ce type de recombinaisons impliquent trois porteurs. Lorsqu'un électron de la bande de conduction recombine avec un trou de la bande de valence, l'énergie de l'électron peut être transmise à un troisième électron, appelé électron Auger qui peut s'échapper du matériau ou se thermaliser. Plus un matériau est dopé, plus le taux de recombinaison Auger est important et  $L_n$  est donc faible.
- **Recombinaisons assistées par pièges (défauts) (non radiative)** : Aussi appelées recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH), elles sont présentes dans les matériaux qui contiennent des défauts (joints de grains, impuretés, etc). Ces défauts introduisent des états électroniques dans la bande interdite du matériau. Si un électron et un trou sont capturés dans le même piège, ils recombinent. Plus le niveau du piège est proche de la bande de conduction (valence), plus la probabilité de capture du trou (de l'électron) est faible. Les

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

niveaux de piège les plus recombinants sont ceux situés au milieu de la bande interdite car ils piègent aussi efficacement les électrons que les trous.

La surface d'un semi-conducteur est aussi un lieu où les recombinaisons sont particulièrement nombreuses, en raison des liaisons non satisfaites des atomes de surface (liaisons pendantes) et autres défauts caractéristiques à température ambiante ( $T=300K$ ). Les recombinaisons en surface dépendent des conditions du traitement de la surface (passivation) ainsi que du dopage de la couche en volume.



**Figure 1.8** : Mécanismes de recombinaison [14].

Dans un matériau réel, les pertes de recombinaison non radiative sont le mécanisme dominant. La recombinaison assistée par piège est particulièrement importante au niveau des surfaces et des interfaces (pour les matériaux multicristallins et les hétérostructures) en raison de la densité élevée des défauts de surface. Les états localisés sur les surfaces peuvent être dus aux défauts cristallins, à des liaisons rompues lors de traitement de surface ou à des impuretés extrinsèques. La recombinaison de surface via les états de piège est caractérisée par la vitesse de recombinaison de surface qui est proportionnelle à la densité de pièges par unité de surface. Ces pertes par recombinaison limitent la durée de vie des porteurs de charge. Si le porteur de charge est recombiné, la paire d'excitons générées par la lumière est perdue et aucun courant ou puissance n'est généré.

Dans le cas d'une cellule solaire hybride, la non-concordance de différents réseaux cristallins qui constitue l'hétérojonction (jonction réalisée par deux matériaux différents) peut provoquer un grand nombre de liaisons pendantes à l'interface entre deux matériaux différents. La recombinaison d'interface peut être considérée comme un type de recombinaison RSH car elle dépend également des états d'interface dans la bande interdite, et l'interface devient un facteur limitant majeur résultant en une vitesse de recombinaison d'interface assez élevée, ce qui réduit ainsi la durée de vie des porteurs de charges.

Tous ces mécanismes de recombinaison peuvent dégrader le rendement de conversion du dispositif photovoltaïque. Les recombinaisons de surface peuvent être limitées par l'utilisation de la passivation de surface. Par exemple, dans les cellules solaires en silicium monocristallin, la face avant est passivée à l'aide d'une fine couche d'oxyde de silicium. Il empêche les porteurs de charges d'atteindre la surface et réduit ainsi la vitesse de recombinaison de surface.

### 1.2.2 Propriétés électriques d'une cellule solaire

#### a) Densité de courant

Dans cette partie nous présentons les caractéristiques électriques de base communes à toutes les cellules solaires. Dans l'obscurité, la densité de courant en fonction de la tension (caractéristique  $J(V)$ ) des cellules solaires ressemble à la réponse exponentielle d'une diode, avec un courant ( $I$ ) très élevé en polarisation directe, et faible en polarisation inverse. La densité de courant dans la cellule (diode) dans l'obscurité,  $J_D$ , suit l'équation suivante :

$$J_D \equiv \frac{I_D}{A} = J_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad 1.2$$

Où  $A$  est la surface de la diode,  $J_0$  est la densité de courant de saturation sous polarisation inverse,  $e$  est la charge électrique élémentaire de l'électron,  $n$  est le facteur d'idéalité ( $n=1$  pour une diode idéale),  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $V$  est le potentiel électrique appliqué [15]. Sous éclairage, la cellule génère un photo-courant ( $I_{ph}$ ) inverse par rapport au fonctionnement de la diode (de  $n$  vers  $p$ , ou de l'accepteur vers le donneur). Dans cette situation, la caractéristique  $J(V)$  de la cellule peut être décrite par l'équation 1.3 en enlevant le courant supplémentaire photo-généré ( $J_{ph}$ ).

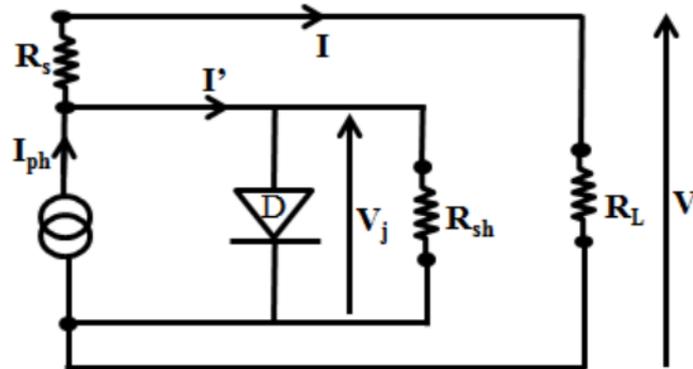
$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{ph} \quad 1.3$$

#### b) Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle

Dans les cellules réelles, il faut tenir compte des résistances de contacts entre les électrodes et la couche active et des pertes ohmiques dues à la résistivité des matériaux. Ces résistances sont représentées sous la forme d'une résistance  $R_s$  placée en série avant la résistance de charge  $R_L$  du circuit externe. De même, les fuites de courant qui apparaissent à travers la cellule, ainsi que les phénomènes de recombinaison des charges photo-générées dans la cellule, peuvent être

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

modélisés à l'aide d'une résistance parallèle ( $R_{sh}$  : résistance shunt) connectée en parallèle avec la diode idéale. Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairage est présenté sur la figure 1.9



**Figure 1.9** : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle sous éclairage.

Où  $V$  est la tension à travers la cellule,  $I$  est le courant sortant de la cellule et  $V_j$  est la tension à travers la jonction. Le courant  $I$  peut être écrit sous la forme suivante :

$$I = I_{ph} - I' = I_{ph} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{eV_j}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{R_{sh}} \quad 1.4$$

En remplaçant  $V_j$  par  $V_j = V + R_s I$ , nous obtenons :

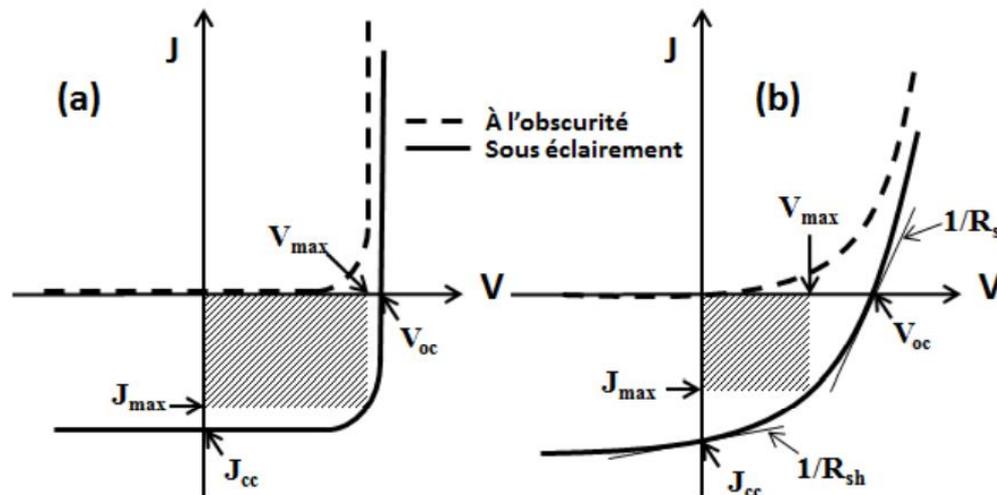
$$I = I_{ph} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{e(V + R_s I)}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad 1.5$$

A partir de cette équation, on peut constater que pour une cellule parfaite, la résistance série doit être nulle et la résistance parallèle doit tendre vers l'infini. Ces deux résistances peuvent être déterminées graphiquement à partir du tracé de la caractéristique  $J(V)$ . La pente de la courbe  $J(V)$  au point  $J=0$  représente l'inverse de la résistance série ( $1/R_s$ ), et la pente au point  $V=0$  et l'inverse de la résistance parallèle ( $1/R_{sh}$ ) comme le montre la figure 1.10(b).

### c) Paramètres photovoltaïques

La figure 1-10 présente les caractéristiques  $J(V)$ , dans l'obscurité et sous éclairage, d'une cellule photovoltaïque. Une telle représentation permet d'évaluer la plupart des performances

photovoltaïques d'une cellule. Ces paramètres sont la tension de circuit-ouvert ( $V_{co}$ ), la densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion de puissance ( $\eta$ )



**Figure 1.10 :** Caractéristiques  $J(V)$  d'une cellule photovoltaïque (a) idéale et (b) réelle.

- **Tension de circuit-ouvert ( $V_{co}$ )**

La tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ) est la tension aux bornes de la cellule solaire lorsque le courant est nul ( $J=0$ ), c'est-à-dire lorsque le dispositif est en circuit ouvert ( $R_L \rightarrow \infty$ ). La puissance, qui est le produit du courant et de la tension, est nulle à cette tension. Toutefois,  $V_{co}$  représente la limite de la puissance à laquelle des tensions peuvent être produites. Elle dépend du type de cellule, de la nature des matériaux de la couche active, et de la nature du contact entre la couche active et les électrodes.

- **Densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ )**

$J_{cc}$  est la densité de courant lorsque  $V=0$ , c'est-à-dire lorsque les deux électrodes de la cellule sont court-circuitées ( $R_L=0$ ). Encore une fois, la puissance est nulle à ce stade, mais  $J_{cc}$  représente le point de début de la production d'électricité. Il dépend de l'intensité lumineuse, de la surface de la diode et de la mobilité des porteurs. Dans les cellules idéales,  $J_{cc}$  est égal à la densité de courant photo-générée ( $J_{ph}$ ), mais dans les cellules réelles il est réduit de sa valeur idéale par la résistance série (équation 1.7). Lorsque  $R_{sh}$  décroît, la pente de la courbe au point  $J_{cc}$  augmente, ce qui diminue la tension  $V_{co}$  de la cellule. De même, l'augmentation de la résistance  $R_s$  diminue la pente de la courbe au point  $V_{co}$ , ce qui diminue le courant  $J_{cc}$ .

- **Facteur de forme (FF)**

Alors que la tension  $V_{co}$  et la densité de courant  $J_{cc}$  sont les limites de la production énergétique d'une cellule solaire, la densité de puissance maximale ( $P_{max}$ ) délivrée par la cellule se produit à la densité de courant  $J_{max}$  et la tension  $V_{max}$ , qui sont toujours inférieurs à  $V_{co}$  et  $J_{cc}$  en raison du comportement de la diode et des résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$  (Figure I-11). Graphiquement,  $P_{max}$  correspond à la surface du rectangle défini dans le 4<sup>ème</sup> quadrant de la courbe  $J(V)$  (figure 1.10) entre l'origine du repère (0 ; 0) et le point de puissance maximale ( $V_{max}$  ;  $J_{max}$ ).

$$P_{max} = V_{max} \times J_{max} \quad 1.6$$

Le facteur de forme (FF), nommé aussi facteur de remplissage (Fill Factor), est défini comme le rapport entre les densités de puissance maximale réelle ( $P_{max}$ ) et idéale ( $V_{co} \times J_{cc}$ ) ; il s'écrit sous la forme suivante :

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{cc}} \quad 1.7$$

FF représente la mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique  $J(V)$ . La diminution de la résistance série et l'augmentation de la résistance parallèle augmente le FF en approchant la cellule idéale où  $FF=1$ .

- **Rendement de conversion de puissance ( $\eta$ )**

Le rendement de conversion de puissance ( $\eta$ ), nommé aussi efficacité ou rendement théorique, est le paramètre photovoltaïque le plus discuté d'une cellule solaire. Il est défini par le rapport entre la densité de puissance électrique maximale délivrée par la cellule, et la puissance totale lumineuse incidente par unité de surface ( $P_i$ ).

$$\eta = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_i} = \frac{V_{oc} \times J_{cc} \times FF}{P_i} \quad 1.8$$

Le rendement  $\eta$  des cellules peut être augmenté en maximisant les trois paramètres du numérateur. A partir de ce rendement on peut déterminer la surface qui doit être recouverte de

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

cellules solaires pour produire une quantité donnée d'énergie. Cependant, il y a toujours des compromis entre  $\eta$  et le coût de fabrication des cellules qui doivent être équilibrés.

- **Rendement quantique externe (RQE)**

Le rendement quantique externe d'un dispositif (RQE) (EQE : External Quantum Efficiency en anglais), nommé aussi IPCE (Incident Photon to Current Efficiency), traduit la fraction de photons incidents convertis en courant. L'RQE dépend des longueurs d'ondes absorbées, et l'origine de cette dépendance est liée à l'absorption dans les couches actives des cellules qui varie en fonction de la longueur d'onde. A une longueur d'onde  $\lambda$ , le RQE est le rapport entre le nombre d'électrons générés ( $n_e$ ) et le nombre de photons incidents ( $n_{ph}$ ), et il est défini par la relation suivante :

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_e(\lambda)}{n_{ph}(\lambda)} = \frac{J_{CC}(\lambda)/e}{P_i(\lambda)/(\frac{hc}{\lambda})} \quad 1.9$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $c$ , est la célérité de la lumière et  $e$  est la charge électrique.

En remplaçant ces trois constantes par leur valeurs numériques, on obtient

$$IPCE(\lambda) = 1240 \times \frac{J_{CC}(\lambda)}{P_i(\lambda) \times \lambda} \quad 1.10$$

Avec  $J_{CC}$  exprimée en  $A/cm^2$ ,  $P_i$  en  $W/cm^2$  et  $\lambda$  en nm.

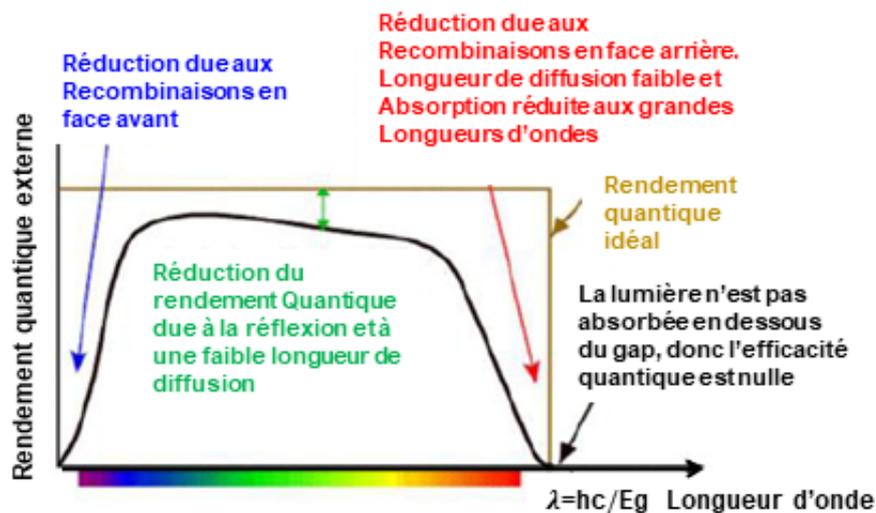


Figure 1.11 : Courbe explicative du rendement quantique [16].

Dans l'ultraviolet ( pour  $\lambda < 400$  nm), l'absorption est élevée et les paires électrons-trous seront générées dans les premiers nanomètres du silicium. Le rendement quantique externe est faible en raison de la recombinaison au voisinage de la surface (pour la face avant) et d'une réflectance du matériau silicium.

Dans le visible et le proche infrarouge (pour  $400 < \lambda < 900$  nm), l'absorption est plus faible et la génération des porteurs sera répartie sur une plus grande profondeur du silicium. Le rendement quantique externe est très élevé et atteint presque 100%.

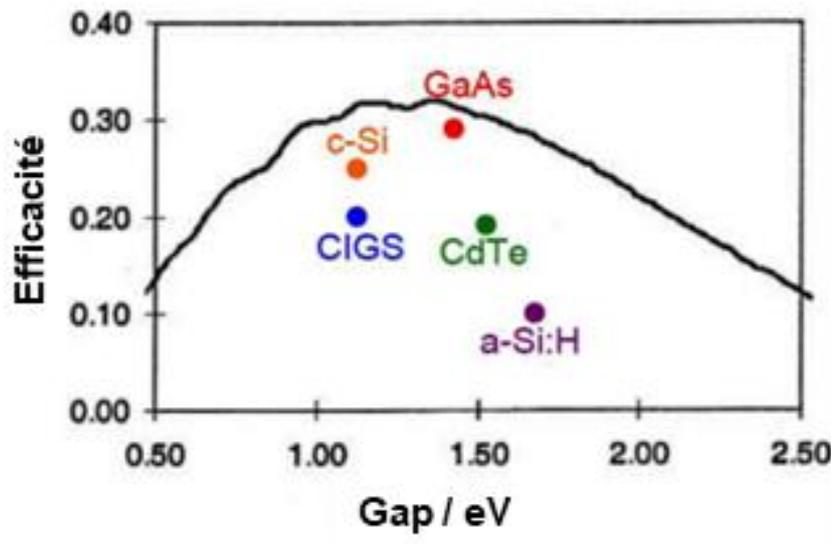
Dans l'infrarouge (pour  $900 < \lambda < 1100$  nm), l'absorption devient faible et la création de paires électrons-trous se fait à plusieurs centaines de micromètres dans la profondeur de la cellule. Cette partie de la réponse est liée à la face arrière (réflectivité, recombinaison).

Au-delà de l'énergie du gap ( $\approx 1100$  nm), le taux de génération de paires électrons-trous devient négligeable. Il est donc possible, grâce à l'évaluation du rendement quantique, de localiser plus précisément les sources limitant les performances de la cellule. Les facteurs qui réduisent le rendement quantique sont en générale les recombinaisons en surface avant et arrière de la cellule, et la faible longueur de diffusion des porteurs. Il est donc important de passiver les surfaces d'une cellule pour réduire ces recombinaisons et ainsi réduire la perte de rendement.

### 1.3 Limite théorique du rendement.

Le rendement des cellules photovoltaïques est limité, hors considérations technologiques, par les différentes propriétés physiques/électroniques intrinsèques des matériaux semi-conducteurs sélectionnés pour les fabriquer. À partir de ces différentes caractéristiques, il est possible de calculer une valeur théorique maximale du rendement de conversion associé à une cellule solaire fabriquée avec un semi-conducteur avec un gap donné. La figure 1-12 représente donc la limite maximale du rendement de conversion photovoltaïque en fonction de la valeur du gap du matériau constitutif de la cellule [17].

Dans le cas du silicium, Schokley et Queisser [18] sont, les premiers, à démontrer la limite maximale de 30% pour le rendement d'une cellule photovoltaïque. Cette limite a par la suite été à plusieurs reprises affinée, les derniers travaux de Richter ont fixé une limite supérieure de 29,4% [19]. Pour dépasser cette limite, des concepts de cellules à multijonctions sont alors nés, consistant à superposer plusieurs matériaux de gap différents chargés de convertir une partie spécifique du spectre solaire avec le maximum d'efficacité. Cependant, ces concepts de troisième génération sont encore trop coûteux pour des applications terrestres compétitives. Dans la section suivante nous allons décrire sans trop détailler les différentes technologies des cellules solaires photovoltaïques.

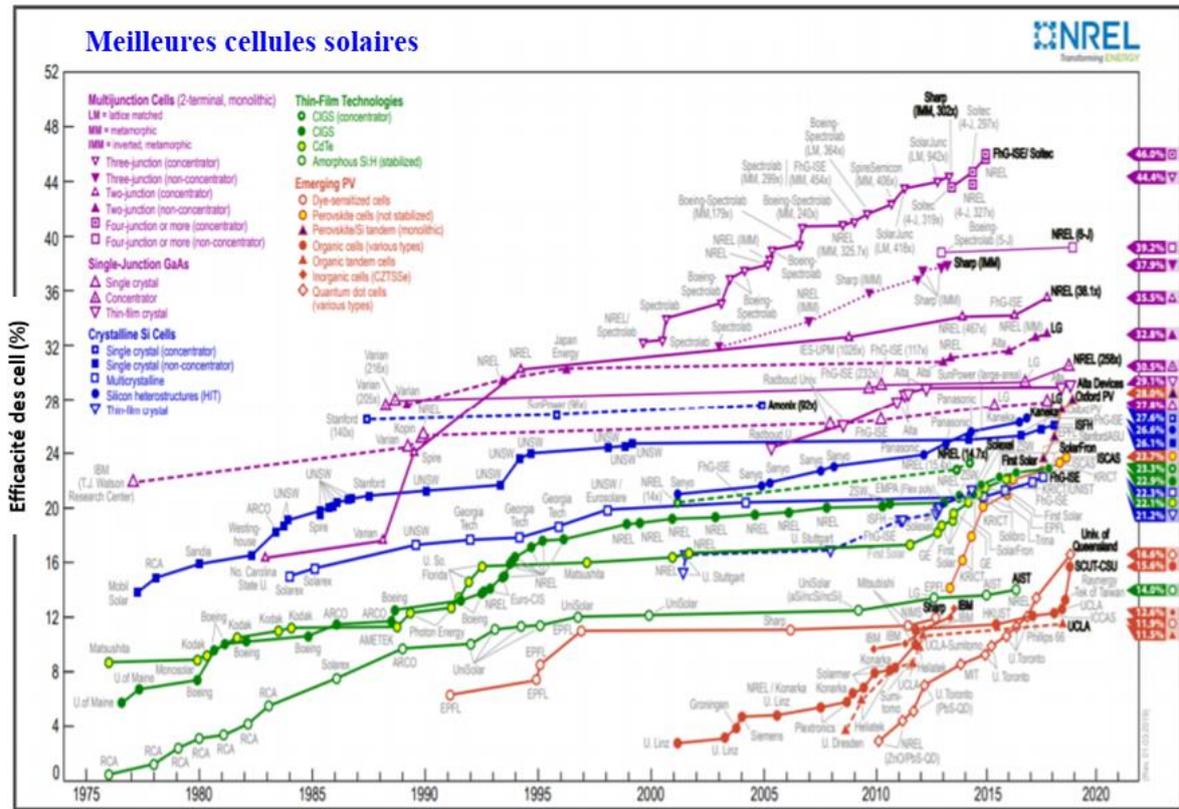


**Figure 1.12 :** Limite maximale du rendement d'une cellule photovoltaïque à une seule jonction en fonction de l'énergie de gap du matériau absorbant ; les positions des énergies de gap des principaux matériaux utilisés pour le solaire photovoltaïque sont données ; la position verticale donne le niveau du dernier record de rendement démontré en laboratoire ; c-Si correspond au silicium cristallin, a-Si correspond au silicium amorphe [17].

### 1.4 Filières photovoltaïques

La recherche sur les matériaux a parcouru un long chemin depuis la découverte de l'effet photovoltaïque par Becquerel, en 1839 [20]. Ce n'est qu'avec la découverte de la photosensibilité du sélénium, le premier semi-conducteur absorbant que la première cellule solaire fut fabriquée en 1983 par Charles Fritts avec une efficacité de conversion d'environ 1%, les faibles rendements obtenus et la rareté du sélénium cantonnèrent cette expérience à l'histoire. Le matériau qui ne tarda pas à s'imposer fut le silicium, d'une part grâce à son abondance dans la croûte terrestre, et d'autre part grâce à son utilisation toujours croissante dans le domaine de la micro-électronique, grandissant dès les années 1950. En effet après la réalisation des premières cellules PV atteignent des rendements de 6%, en 1958, des panneaux solaires équipent les satellites. Depuis cette époque pionnière, les progrès technologiques ont été progressifs, et une véritable industrie photovoltaïque s'est constituée. [21] pour développer une variété de cellules solaires pour la production d'électricité en utilisant les rayonnements solaires en tant que ressource énergétique renouvelable et respectueuse de l'environnement.

Sur la base des matériaux utilisés, les procédés de fabrication et le nombre de jonctions utilisées au sein de la cellule, les cellules solaires sont classées en filières et sont regroupées sur la figure 1.13.



**Figure 1.13 :** Evolution des rendements des cellules solaires expérimentales, en fonction de leur type. Source : NREL Juin 2016 [22].

Les meilleures cellules sont actuellement des cellules à quatre jonctions qui optimisent l’absorption des photons et réduisent les pertes par thermalisation. Ces technologies ne sont pas les plus développées sur le marché parce que leur coût de fabrication est très important.

Les filières photovoltaïques qui constituent le marché en 2017 restent inchangées depuis 2015 : il s’agit de la filière silicium en plaquettes (wafers), qui représente 95 % des capacités installées et des filières en couches minces avec le trio CdTe, CIGS et silicium amorphe, représentant les 5 % restants [22,23].

Au sein de la filière silicium on distingue les filières polycristallines et monocristallines. Le premier reste dominant avec 62 % des parts de marché, mais la tendance est cependant à l’augmentation de part de la filière monocristalline. Avec un rendement record de la cellule a une seule jonction qui atteint les 26,6 % en 2018 [24].

Une partie de la recherche est actuellement tournée vers les cellules basées sur les pérovskites, l’augmentation récente des rendements est très impressionnante mais la stabilité de ces cellules est encore à améliorer.

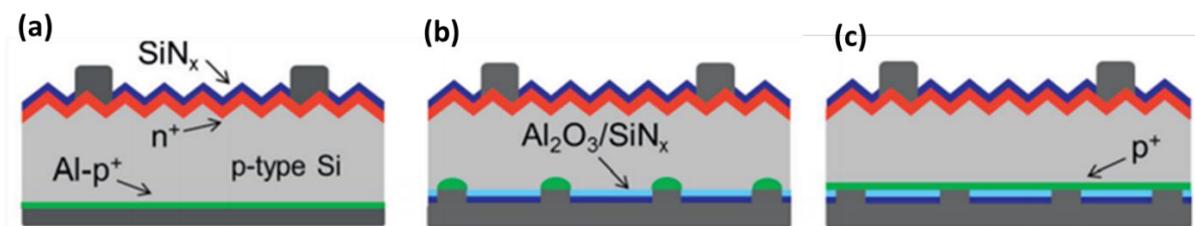
## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

Les cellules solaires organiques sont fabriquées à basse température sur une grande surface de manière peu coûteuse, mais elles sont limitées par leurs rendement insuffisant et manque de stabilité.

Le choix des meilleures technologies est basé sur le coût actualisé de l'énergie produite LCOE (Levelized Cost of Energy) ce facteur permet d'évaluer le coût de production d'une quantité donnée d'énergie dans un contexte précis. Le LCOE dépend fortement du rendement et du coût de fabrication de la cellule. Les chercheurs et les industriels s'attachent donc à trouver les cellules au rendement le plus grand possible avec des coûts de fabrication les plus faibles possibles. Les cellules à base de silicium sont donc pour l'instant les produits dominants du marché. Cependant, leur développement reste limité par leur coût élevé.

### 1.5 Structure des cellules solaires au silicium cristallin

L'absorbeur et l'émetteur qui forment la jonction P-N vue précédemment sont au cœur du fonctionnement de la cellule. Les cellules standard sont basées sur un substrat en silicium cristallin ou multicristallin avec un absorbeur de type P et un émetteur de type N qui constituent l'homojonction. Plusieurs innovations ont permis d'augmenter le rendement de ces cellules. Les schémas de différents types de cellules solaires à base de Si sont présentés dans la figure 1.14. En commençant par les cellules solaires c-Si standard (figure 1.14 (a)), des concepts de conception améliorés ont été démontrés avec succès, tels que les cellules PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) (figure 1.14 (b)) et PERT (passivated emitter and rear totally diffused) (figure 1.14 (c)) [25]. Cette évolution s'est principalement concentrée sur l'amélioration de l'efficacité des cellules. Comme montré, cependant, les structures deviennent de plus en plus complexes, on peut citer à titre d'exemple une augmentation simultanée du coût de traitement, et un plus grand nombre d'étapes de traitement à température élevée et de dépôts sous vide.



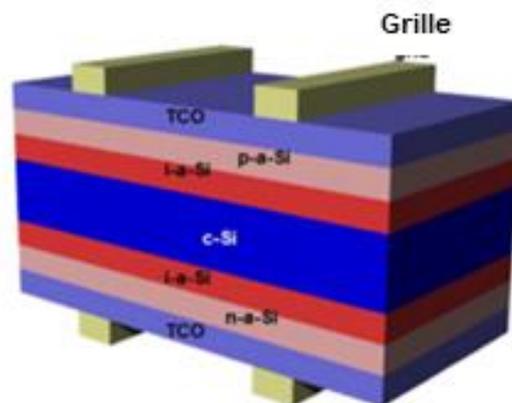
**Figure 1.14 :** Schéma des différentes structures de cellule solaire photovoltaïque en silicium (a) cellule standard (b) PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) (c) PERT (passivated emitter, rear totally diffused) [25].

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

---

Parmi les cellules conçues à partir d'un substrat en silicium cristallin, une autre structure avancée est la cellule à hétérojonction (figure 1.15) qui se différencie des cellules standard à homojonction. Les cellules à homojonction sont constituées d'un même matériau dopé différemment dans l'émetteur et dans l'absorbeur.

Dans le cas des cellules à hétérojonctions, deux semiconducteurs qui ne possèdent pas la même largeur de bande interdite ( $E_g$ ) sont utilisés. Les premières cellules à hétérojonction de silicium sont composées de silicium amorphe hydrogéné a-Si:H dopé et de le silicium cristallin c-Si pour former une simple jonction P-N[26]. Par la suite une innovation a été réalisée sur cette simple diode qui réside dans l'insertion d'une couche de a-Si:H intrinsèque c'est-à-dire non dopée qui permet une excellente passivation de surface. D'où la marque HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin film) qui décrit cette structure a été déposée par l'entreprise Sanyo qui a depuis été rachetée par le groupe Panasonic [27,28].



**Figure 1.15 :** Cellule solaire a hétérojonction HIT [26].

### 1.6 Les cellules solaires hybrides organiques/inorganiques

Une autre approche des cellules solaires à hétérojonction à base du silicium cristallin sont les cellules solaires hybrides organiques/inorganiques. Le silicium comme semiconducteur inorganique est abondant dans la nature, et stable, et il a été étudié et développé en profondeur pour former la base des technologies d'aujourd'hui, avec des capacités de production matures. Cependant, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les propriétés des polymères peuvent être facilement modifiées par des méthodes chimiques. Les polymères peuvent être facilement synthétisés et traités, et ils sont flexibles, colorés et plus polyvalents que les inorganiques. En combinant du silicium avec des polymères dans des dispositifs photovoltaïques ceci permet de gagner la polyvalence qui manque en silicium tout en

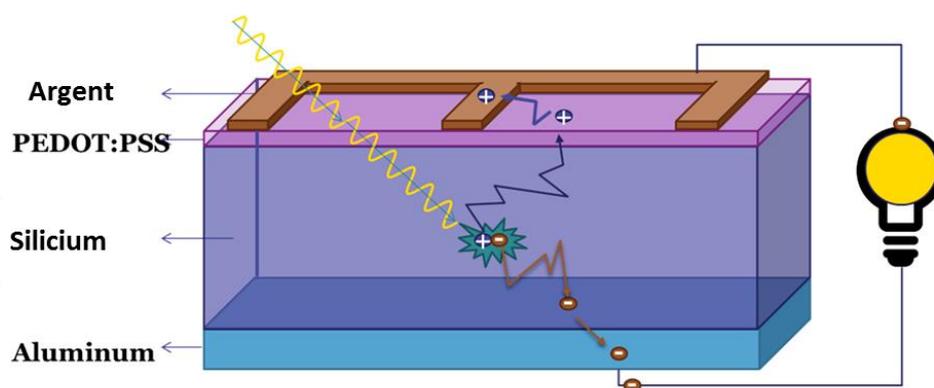
## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

améliorant la stabilité et les propriétés électroniques des polymères. Les cellules solaires hybrides (CSH) combinent les avantages des matériaux organiques et inorganiques tels que la haute stabilité, la longue durée de vie des électrons et longueur de diffusion d'un matériau inorganique ; et le faible coût, la facilité de mise en œuvre et la flexibilité d'un polymère organique. Les CSH deviennent une alternative viable aux cellules conventionnelles à base de silicium et permet de réduire considérablement le coût de fabrication.

Il existe trois types de CSH selon l'endroit où la plus grande quantité de lumière est absorbée et où les porteurs de charge sont produits [29] : (i) le chromophore organique [30], (ii) les matériaux organiques et inorganiques, [31] ou (iii) le semi-conducteur inorganique [32,33]. Les cellules conçues pour absorber la plus grande quantité de lumière à proximité de l'hétérojonction présentent une séparation de charges et une efficacité plus importante. Étant donné que les CSH sont très adaptables, elles permettent d'optimiser le spectre d'absorption et les propriétés électroniques grâce à des changements dans le matériau organique ou inorganique, offrant un moyen efficace d'optimiser l'absorption.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés au troisième type de CSH plus particulièrement les CSH à jonction p-n, basées sur du silicium de type n comme absorbeur et d'un polymère conducteur transparent de type p [poly (3,4-éthylène-dioxythiophène) poly (styrènesulfonate) (PEDOT:PSS)], comme couche d'émetteur. Il a été démontré que ce type de cellules peut produire des rendements supérieurs à 17% [34].

La figure 1.16 représente le schéma d'une cellule solaire hybride plane à hétérostructure PEDOT:PSS/ n-Si.



**Figure 1.16 :** Cellule solaire hybride PEDOT : PSS /n-Si avec une anode supérieure en argent et une cathode inférieure en aluminium.

Dans ce type de cellule la lumière est absorbée par le silicium de type n pour ensuite produire des porteurs de charge positifs et négatifs (des paires d'électrons-trous) qui peuvent être séparés spatialement par un champ électrique interne créé dans la ZCE. Ces charges séparées à l'interface pénètrent dans le circuit : les électrons sont dirigés vers la couche n (silicium) et sont collectés par la cathode en aluminium et les trous vers la couche P(PEDOTPSS) et sont collectés par l'anode en argent.

La combinaison du PEDOT:PSS de type p avec du silicium de type n produit une cellule solaire photovoltaïque hybride extraordinairement simple. En raison du faible coefficient d'absorption de PEDOT:PSS dans tout le spectre visible, la plupart de la lumière est absorbée par le silicium et des porteurs de charges sont ainsi produits [35-37] La couche PEDOT:PSS fournit le potentiel intégré à l'interface pour la séparation des charges et agit comme un milieu de transport de trous. Dans notre travail nous allons essayer d'améliorer les propriétés optiques du matériau absorbteur (du silicium dans notre cas) afin d'améliorer les performances de notre cellule solaire hybride.

### 1.7 Stratégies de piégeage de la lumière

Nous avons vu dans la section 1.2.1 que la photogénération des porteurs dépend du flux de photons incidents et non pas de la densité d'énergie des photons, et que l'efficacité de ce processus de photogénération est donc limitée par plusieurs contraintes notamment les pertes optiques qui sont dues principalement à la réflectivité de surface élevée. Les cellules solaires standard au silicium cristallin, subissent ce phénomène de réflexion car le silicium a un indice de réfraction élevé. Afin de minimiser ces pertes optiques, deux avancées technologiques sont généralement utilisées. Il s'agit d'un revêtement antireflet en couche mince [38] et d'une texturisation de surface [39-43].

La section suivante décrit comment améliorer les performances des cellules solaires par le piégeage de lumière incidente pour mieux absorber les photons à travers une géométrie de jonction bien conçue pour collecter plus de porteurs photogénérés.

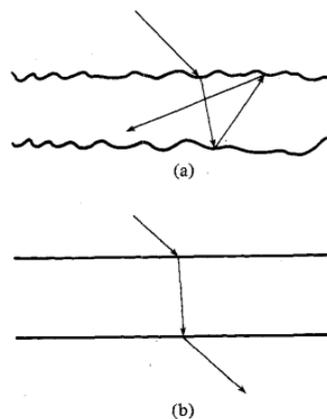
#### 1.7.1 Limite de l'absorption de la lumière dans une cellule solaire

La génération des photons dans les cellules solaires est basée sur la loi de Beer-Lambert [44] avec l'hypothèse que la lumière est absorbée en un seul passage à travers le matériau de la cellule solaire, comme le montre la **figure 1-17(b)**. Cependant, le taux de génération peut être augmenté si la lumière est piégée dans la cellule. Donc la gestion de la lumière est une étude fondamentale pour améliorer l'efficacité de la conversion de l'énergie solaire.

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

La texturation de surface est largement utilisée dans les cellules solaires en silicium cristallin (bulk silicon) et peut considérablement augmenter l'absorption de la lumière. Comme le montre la figure 1-17(a) [45], lorsque la lumière à la face arrière de la cellule solaire est réfléchi à un angle dépassant l'angle critique de réflexion totale interne (RTI), la lumière retourne à la surface avant et aucune fraction ne s'échappe de la cellule. De multiples réflexions internes totales se produisent des deux côtés de la cellule solaire provoquant une augmentation de la longueur de trajet de la lumière traversant cette cellule.

En utilisant ce principe, on comprend qu'il est possible de piéger la lumière en l'obligeant à faire plusieurs allers-retours dans le milieu absorbant d'une cellule solaire avant qu'elle s'en échappe et par conséquent l'efficacité d'absorption sera améliorée.



**Figure 1.17 :** Deux feuilles optiques avec des textures de surface qualitativement différentes. (a) Une randomisation géométrique angulaire et une amélioration de l'intensité se produisent. (b) Dans une dalle plan-parallèle, il n'y a pas de randomisation angulaire et aucune amélioration d'intensité [45].

Lorsque la taille géométrique de la cellule est beaucoup plus grande que la longueur d'onde de la lumière incidente, l'effet antireflet suit une limite théorique d'abord établie par Yablonovitch et Cody [46]. L'absorption sera augmentée au maximum d'un facteur  $4n^2$  où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau du film. Sur la base de cette théorie, les cellules solaires en silicium avec une couche antireflet des deux côtés ne peuvent avoir l'absorption maximale augmentée que de 62 fois à une longueur d'onde de 590 nm ( $n = 3,96$  à 590 nm) [47]. Étant donné que dans leur théorie, les détails géométriques de la forme de la couche antireflet sont relativement peu importants, il est tout à fait possible que cet effet de piégeage de la lumière contribue à l'absorption de la lumière dans les cellules solaires couvertes par le réseau NFSis sur la face avant. Cependant, lorsque la taille de la cellule solaire est de taille sub-micrométrique ou comparable à la longueur d'onde de la lumière incidente, la théorie appropriée pour décrire la propagation de la lumière est l'optique ondulatoire plutôt que l'optique géométrique, et la limite

optique de  $4n^2$  peut être surpassée. Dans ce qui suit une brève introduction sera présentée sur une autre stratégie de piégeage de la lumière au-delà de la limite d'absorption optique.

### 1.7.2 Piégeage de la lumière par les nanofils de silicium

Les nanomatériaux sont classés en quatre grandes familles selon leurs dimensions, les matériaux de dimension 0,1,2 et 3, et les nanofils de silicium sont des nanomatériaux de dimension 1 dont la dimension nanométrique concerne seulement le diamètre et qui sont de quelques dizaines de nanomètres pour une longueur qui peut atteindre quelques millimètres.

De nombreuses expériences et calculs numériques [48-50] ont été effectués afin de comprendre ce phénomène de piégeage de la lumière dans une assemblée de nanofils dans le but de concevoir et d'optimiser les cellules solaires au silicium nanostructuré.

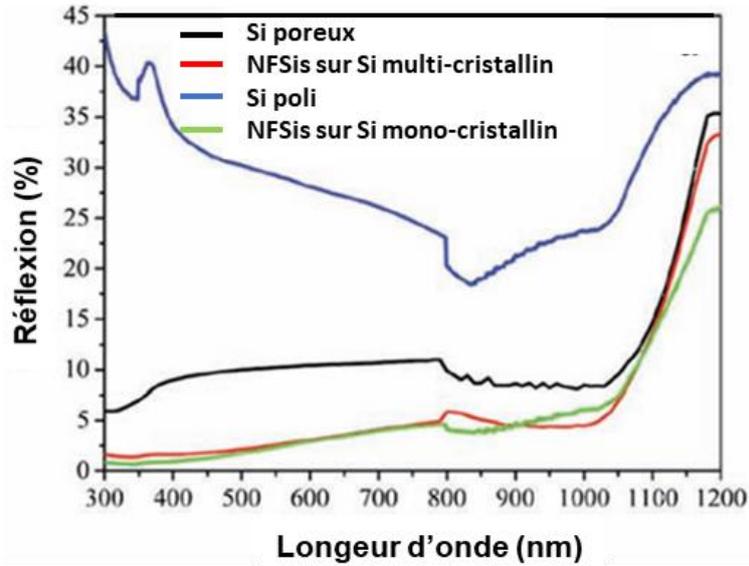
PENG et all [51-53] ont élaboré des nanofils de silicium par la méthode de gravure chimique assistée par un métal sans électrode, sur des plaquettes de silicium monocristallin et poli cristallin (cette méthode de gravure sera développée dans le chapitre 2). Ces chercheurs ont démontré qu'un réseau de nanofils de silicium présente d'excellentes propriétés antireflet comparant au silicium poli et poreux (texturisation par la création des pores en surface).

La figure 1.18 montre clairement que les nanofils de silicium suppriment drastiquement la réflexion de la lumière sur une large gamme spectrale. La réflexion est inférieure à 1,4% sur la plage de 300 à 600 nm pour les NFSis élaborés sur des plaquettes de Si monocristallin.

Cette diminution de la réflexion est attribuée à plusieurs avantages associés à la géométrie du fil à savoir :

1. Une grande surface spécifique des nanofils à haute densité
2. Les effets de piégeage de la lumière dus à la taille sub-micrometrique des NFSis
3. Les interactions de diffusion collective de la lumière entre les NFSis, qui piègent la lumière et la font parcourir de nombreux tours sur des distances beaucoup plus longues que l'épaisseur de la couche de nanofils.

Par conséquent, les cellules solaires au NFSis peuvent avoir une réflexion extrêmement faible sans aucun revêtement antireflet.

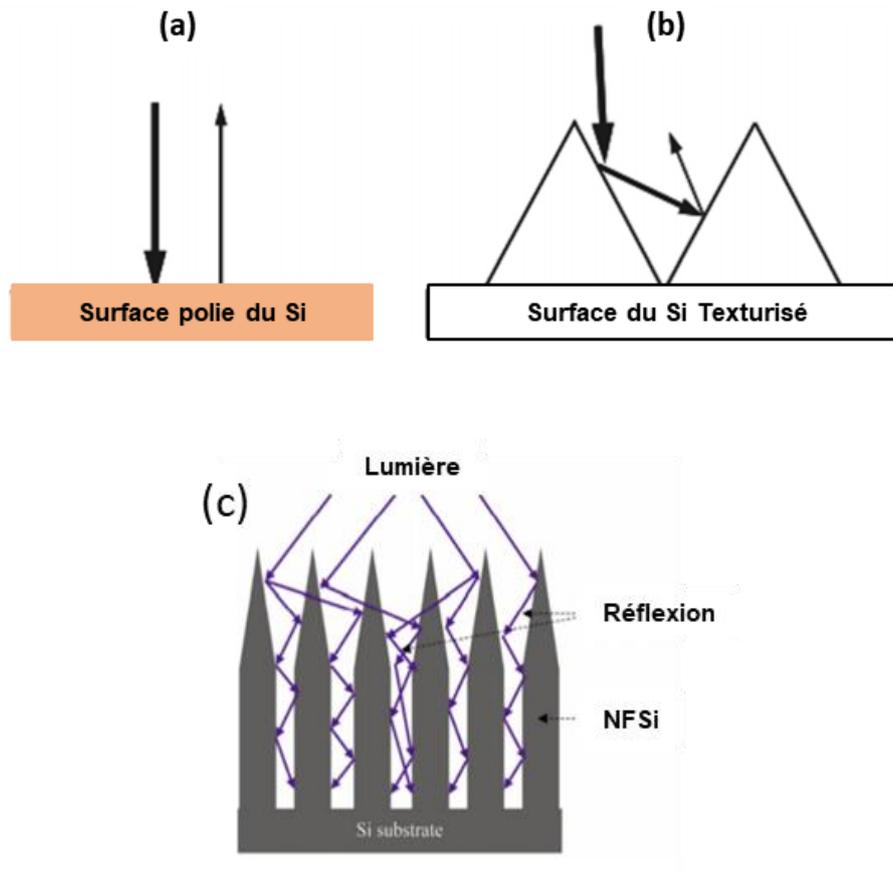


**Figure 1.18** : Mesures de réflexion des NFSis, Si poreux (PSi) et Si cristallin poli. Le PSi a été préparé par traitement dans la solution HF / HNO<sub>3</sub> [52].

Ces chercheurs ont aussi rapporté que la minimisation de la réflectance dans la gamme de 300 nm à 1000 nm est préjudiciable à l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires, ce qui est possible en optimisant les conditions de synthèse des NFSis, l'intégration des nanofils de silicium de plus grande longueur dans la cellule solaire réduit la réflectance mais augmente en même temps le taux de recombinaison, qui réduit la densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ) et la tension du circuit ouvert ( $V_{co}$ ) [54]

Le schéma de la figure 1.19 indique l'augmentation du chemin optique dans un réseau de nanofils par rapport à une surface plane et une surface à texturation pyramidale [55,56]

Le rayonnement incident a plus de chances d'être piégé dans les surfaces à base de NFSis par rapport aux deux autres surfaces grâce à de multiples réflexions provoquées par les NFSis, le parcours des rayons incidents sera augmenté et permet ainsi la possibilité d'améliorer leur absorption.



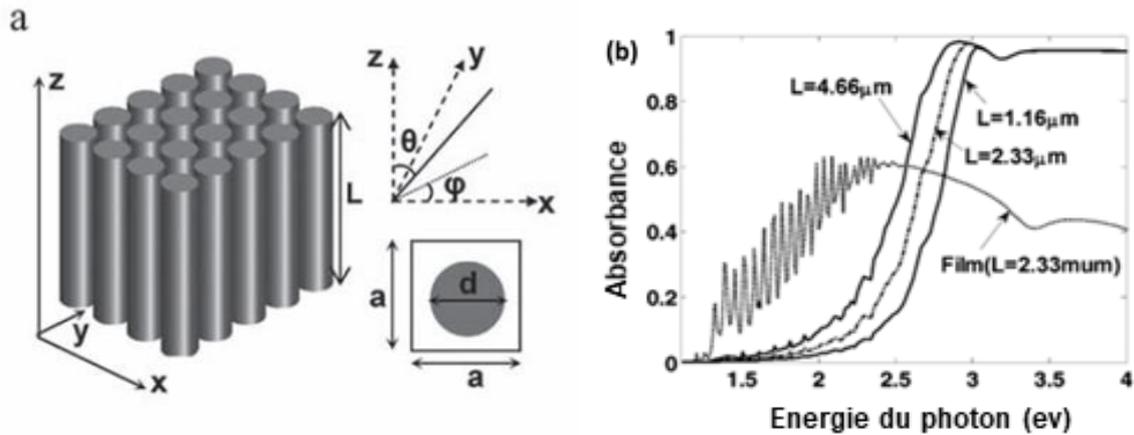
**Figure 1.19 :** Chemin optique de la lumière incidente dans une surface (a) plane (b) texturisation pyramidale (c) nanofils de silicium [55 ,56].

Certains résultats de simulation confirment l'amélioration du piégeage de la lumière dans une assemblée de nanofils de silicium.

Garnett et al. [57] ont mesuré le facteur d'amélioration de la longueur du trajet d'un photon lorsque celui-ci est dispersé dans un réseau de nanofils dans un article publié en 2010, où ils ont démontré qu'un réseau ordonné de nanofils de silicium a la capacité de fournir une amélioration de piégeage de la lumière de  $\sim 73$  fois ce qui est au-delà de la limite de l'optique géométrique comparant au silicium cristallin planaire avec une couche antireflet sur une seule face qui est environ 31 fois seulement.

Gang Chen et al [58 ,59] ont étudié par simulation les propriétés optiques des nanofils de silicium ordonnés (structure périodique) (figure 1.20) en fonction de trois paramètres clés : la longueur  $L$ , le pas  $a$ , et le diamètre  $d$ . La lumière incidente est normale au plan  $x$ - $y$ . Comparé au film mince d'une épaisseur de  $2,33 \mu\text{m}$ , les nanofils de silicium de même épaisseur ont une efficacité d'absorption plus élevée dans le régime de hautes fréquences, mais une absorption plus faible dans la gamme de faibles fréquences. Une longueur plus longue favorise une plus

grande absorption dans la gamme de fréquences inférieures. Tous les trois réseaux de nanofils partagent le même plateau d'absorption pour les photons d'énergie plus élevée.



**Figure 1.20 :** Simulation optique des nanofils de silicium à structure périodique : (a) schéma de la structure périodique des nanofils de silicium. (b) Propriétés d'absorption des nanofils avec différentes longueurs  $L = 1.16, 2.33$  et  $4.66 \mu\text{m}$  ( $d = 50 \text{ nm}$  et  $a = 100 \text{ nm}$ ) [58 ,59].

Srivastava et al ont étudié une assemblée de nanofils denses alignées verticalement (NFSis-AV) élaborés par MACE [60]. Les dimensions de ces nanofils sont inférieures à la longueur d'onde de la lumière visible avec un diamètre allant de 50 à 300 nm. Ils ont trouvé que la longueur des nanofils de Si augmente linéairement avec le temps de gravure, donc on peut contrôler leur longueur. Après une certaine longueur, les parties supérieures des nanofils de Si ont tendance à s'agglomérer (similaire à l'agglomération d'un blaireau après un rinçage à l'eau) et forment une structure de forme pyramidale engendrant un gradient de porosité causé par les forces de Van der Waals (figure 1.21.a)

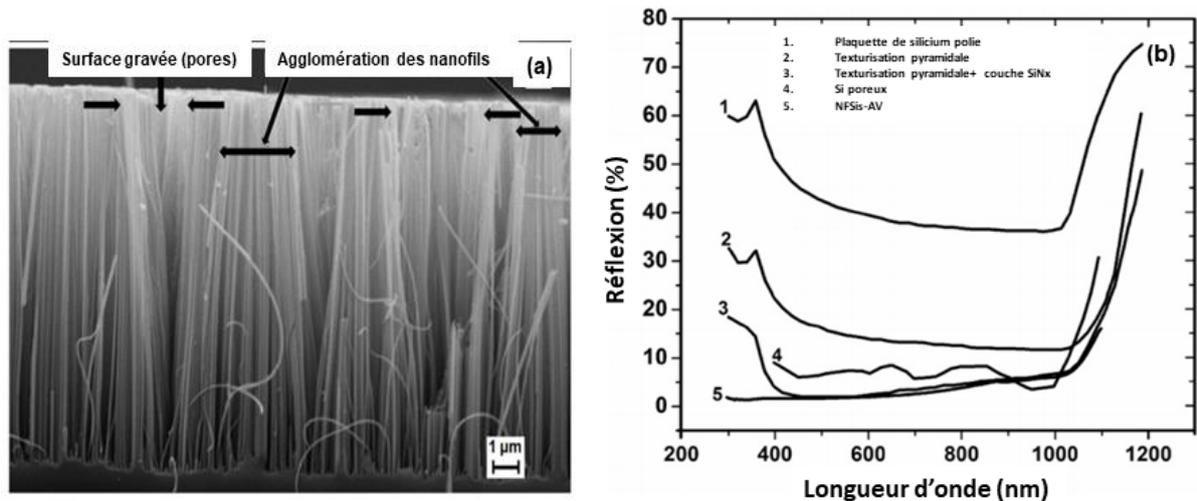
Ces chercheurs ont montré que les propriétés optiques de ces NFSis-AV sont meilleurs qu'une texturisation pyramidale avec une couche antireflet ou une surface poreuse (figure 1.21.b). Cette amélioration peut être attribuée :

1. Aux réseaux de nanofils qui ont une morphologie structurale similaire aux structures sub-longueur d'onde (SWS) comme illustré schématiquement sur la figure 1.22.a, ce qui peut supprimer les pertes par réflexion sur une large gamme spectrale
2. À la surface des nanofils qui présente une variation descendante de porosité qui diminue progressivement du haut (interface air – Si nanofils) vers le fond des nanofils (interface nanofils – substrat Si), ce gradient de porosité produit une couche d'indice de réfraction qui augmente du haut vers le bas (l'indice de réfraction «  $n$  » augmente avec la

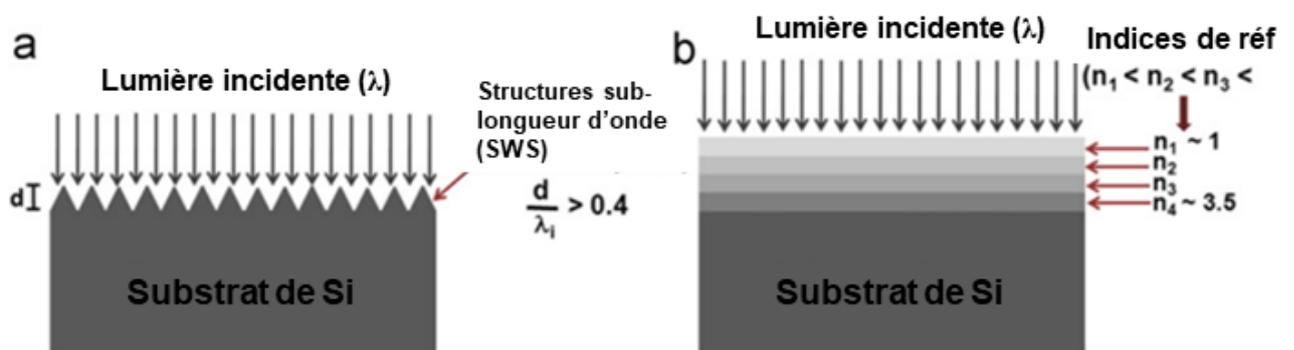
diminution de la porosité). Cette couche de nanofils est similaire à un revêtement antireflet à multicouche comme illustré schématiquement sur la figure 1.22.b.

La forte rugosité du réseau de nanofils peut entraîner une forte diffusion de la lumière et par conséquent son absorption [61-63].

En raison de leurs natures fragiles, les nanofils de silicium de grande longueur ne peuvent pas convenir pour la fabrication des cellules solaires.



**Figure 1.21 :** (a) Image MEB en section des NFSis-AV. (b) Réflectivité des différentes surfaces de silicium : (1) polie, (2) texturisé par une solution alcaline (pyramides), (3) texturisé et un revêtement de nitrure de Si (4) poreuse (5) NFSis-AV. [60].



**Figure 1.22 :** Présentation schématique de (a) structures sub-longueur d'onde d'une assemblée de nanofils (SWS) et (b) de plusieurs revêtements d'indices de réfraction différents « n », avec n croissant de haut en bas. [60]

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

Le tableau 1.1 résume les performances des NFSis., utilisées comme un revêtement antireflet, dans les cellules solaires [64].

Le résultat le plus significatif est celui des nanofils élaborés par la méthode de gravure ionique réactive profonde (DRIE). Une faible réflexion de 1% a été obtenue pour des nanofils de longueur de 800 nm avec un dépôt d'une couche de passivation d'alumine  $Al_2O_3$ . [65]

**Tableau 1.1** : les performances des NFSis, utilisées comme un revêtement antireflet, dans les cellules solaires [64].

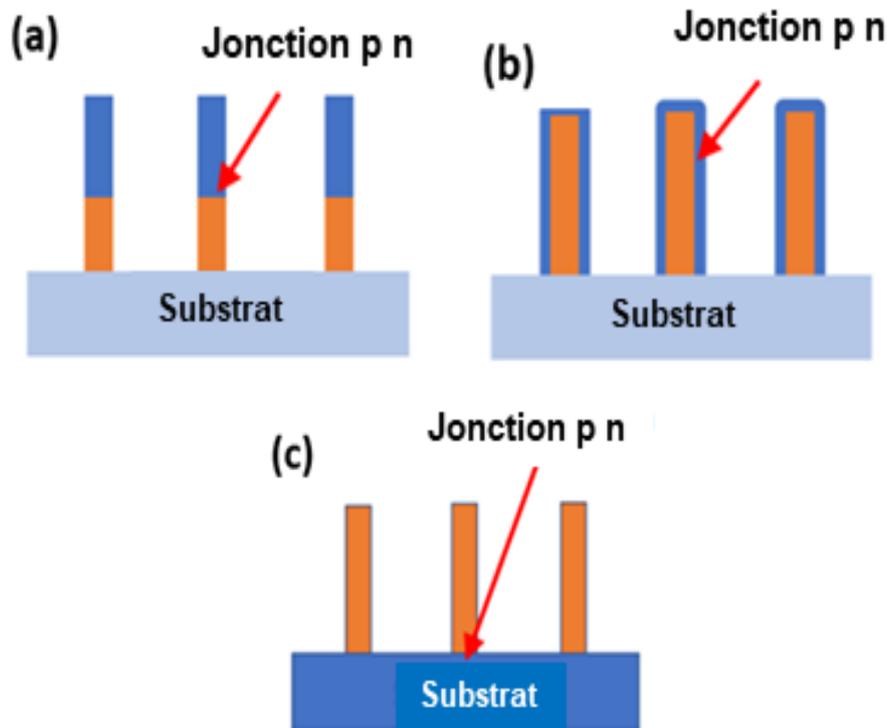
Substrat	Longueur des NFSis( $\mu\text{m}$ )	Réflectance (%)	(mv)	( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	Rendement (%)	Ref
Si-p (100)	75	1.4	548.5	26.06	65.12	9.31	[52]
Si-poly c	75	2.0	475.6	20.99	47.40	4.73	
Si-p (100)	75	1.4	548.5	26.06	65.12	9.31	[66]
Si-p (111)	10.4	5.0	580.25	27.14	72.12	11.37	
Si-p (100)	85	2.0	494	14.40	50.81	3.62	[67]
	-	1.0	520	17.67	71.36	6.56	
	0.8	1.0	665	42.2	78.7	22.1	[65]
	10	1.0	550	26.9	78	14.2	[68]

Outre le fort piégeage de la lumière, les nanofils de silicium ont l'avantage de mieux collecter les porteurs de charges si la jonction cœur-coquille est fabriquée pour chaque fil, mais la difficulté est la réalisation de la jonction dans les nanofils. Dans ce qui suit nous donnons un aperçu sur la fabrication de la jonctions P-N dans les NFSis.

### 1.8 Cellules solaires à base de nanofils de silicium

Comme nous l'avons vu précédemment, le processus clé de la collecte des charges est basé sur la jonction, et l'efficacité de la collecte des porteurs de charge dans le nanofil résulte de la configuration de sa jonction.

La jonction peut être réalisée par différentes manières : à l'intérieur des nanofils (jonction axiale) comme indiqué sur la figure 1-23 (a), ou le long de la longueur d'un nanofil (jonction radial ou jonction cœur-coquille) comme montré sur la figure 1-23 (b), ou à l'intérieur du substrat (jonction du substrat) comme illustré sur la figure 1-23 (c). La jonction du substrat et la jonction axiale peuvent avoir l'avantage du piégeage de la lumière mais perdent l'avantage d'une séparation et d'une collecte efficace des porteurs de charges. Contrairement à eux, la jonction radiale permet une collection efficace des porteurs de charge comme cela sera présenté dans la prochaine sous-section.



**Figure 1.23 :** Différentes géométries de jonction à nanofil de silicium [69].

### 1.8.1 Séparation de charge dans la jonction radiale

Dans les cellules solaires c-Si conventionnelles, le substrat c-Si doit être plus épais que la profondeur optique de la lumière incidente. Si le substrat est trop fin, l'absorption de la lumière aux grandes longueurs d'onde est insuffisante, conduisant à une diminution du photocourant de la cellule solaire. Pour le c-Si, un substrat d'une épaisseur supérieure à  $125\ \mu\text{m}$  est nécessaire pour absorber 90% de la lumière au-dessus de l'énergie du gap. La longueur de diffusion des porteurs minoritaires doit être plus longue que l'épaisseur du substrat pour une collecte efficace des porteurs photogénérés. C'est parce que les électrons ou les trous doivent parcourir un long chemin à travers le substrat avant d'atteindre l'électrode avant ou arrière de la cellule solaire pour être collectés (figure 1.24a). Pour une cellule solaire c-Si en utilisant une plaquette de type p de grade solaire (czochralski (Cz)) [70], la durée de vie des porteurs minoritaires (c'est-à-dire les électrons) est de  $1\ \mu\text{s}$  et la longueur de diffusion de l'électron est de  $53\ \mu\text{m}$ , ce qui est plus court que celui du substrat c-Si ( $> 125\ \mu\text{m}$ ). Par conséquent, les porteurs minoritaires sont recombinés avant d'être collectés aux niveaux des électrodes métalliques, ce qui réduit l'efficacité de la cellule solaire.

Les cellules solaires à NFSis à jonction p-n axiale offrent une meilleure absorption de la lumière incidente semblable aux cellules solaires à jonction p-n radiale. Cependant les porteurs

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

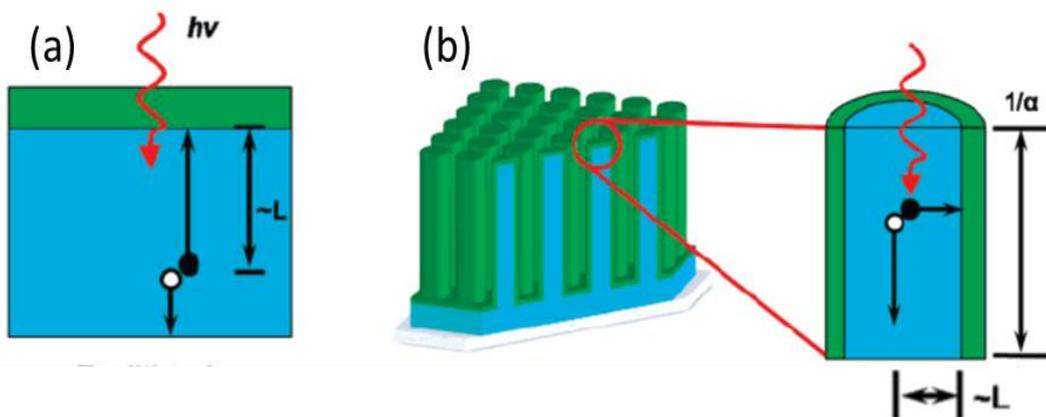
minoritaires dans une cellule solaire à base des NFSis à jonction p-n axiale doivent parcourir une longue distance le long du fil avant d'être collectés par les électrodes. Par conséquent, outre l'avantage du piégeage de la lumière, les cellules solaires NFSis à jonction p-n axiale fonctionnent essentiellement de manière similaire que les cellules de jonction p-n planaires classiques mais avec des zones de jonction p-n plus petites.

Une façon possible de surmonter cela est de découpler les directions d'absorption de la lumière et de collecte des porteurs.

La configuration cœur-coquille dans la jonction radiale, voir figure 1-24b, rend possible le découplage de l'absorption lumineuse et de l'extraction des porteurs de charges.

Lorsque les nanofils de Si sont alignés verticalement sur le substrat, la jonction p-n se forme le long de la surface des NFSis, produisant une structure cœur(base) /coquille(émetteur) (core/shell en anglais). L'absorption de la lumière se fait le long de la direction du nanofil. Plus le fil est long, plus les photons se diffusent avec la surface, et plus les photons sont absorbés. Donc, l'absorption est principalement dans la direction axiale. D'autre part, immédiatement après l'absorption des photons, les paires électrons trous sont générés, séparés dans la zone de déplétion autour du nanofil et ensuite collectées par les électrodes (les trous dans la zone P et les électrons dans la zone N du semiconducteur) [71]. La séparation et la collecte des porteurs se produisent dans la direction radiale (spatiales orthogonales) plutôt que dans la direction axiale. La longueur de diffusion requise est un rayon du NF. En raison de la courte distance de déplacement des porteurs minoritaires, la séparation des charges sera plus efficace.

Il nous est donc possible de produire des fils plus longs pour absorber plus de photons et en même temps produire un fil fin (faible diamètre) pour assurer que les porteurs de charges soient collectés autant que possible.

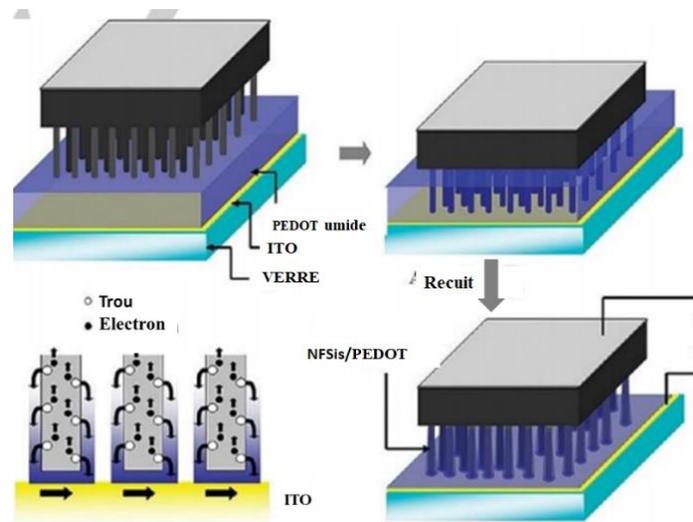


**Figure 1.24 :** Schémas de l'absorption de la lumière et de la séparation des porteurs photogénérés dans les dispositifs à : (a) jonction planaire classique (b) jonction radiale.  $\alpha$  et  $L$  représentent respectivement le coefficient d'absorption et la longueur de diffusion [71].

### 1.8.2 Hétérostructure PEDOT:PSS/Si

De nombreux chercheurs ont participé à la fabrication de cellules solaires hybrides PEDOT:PSS/Si. Outre l'avantage de l'effet de piégeage de la lumière par les nanofils de silicium, l'avantage de la collecte des porteurs de charge grâce à la jonction radiale indiquée ci-dessus, le procédé de revêtement des nanofils par la solution PEDOT :PSS est très simple et n'a pas besoin de haute température ou équipement coûteux.

Lin et al [72] ont fabriqué une hétérojonction PEDOT:PSS/NFSis en déposant une couche humide de PEDOT :PSS sur la surface de nanofils hydrophile (figure 1.25). L'architecture noyau-coquille résultante a permis d'augmenter la zone d'hétérojonction et de diminuer la longueur de diffusion des porteurs de charges, améliorant ainsi considérablement l'efficacité de leurs collectes comparant au cellules solaires planes. Au fur et à mesure que la longueur des NFSis augmentait à 7,08  $\mu\text{m}$ , un effet de piégeage de la lumière augmentait. Cependant une faible collecte des porteurs de charges a été observé. Cela est dû aux recombinaisons de surface provoquées par les longs nanofils.

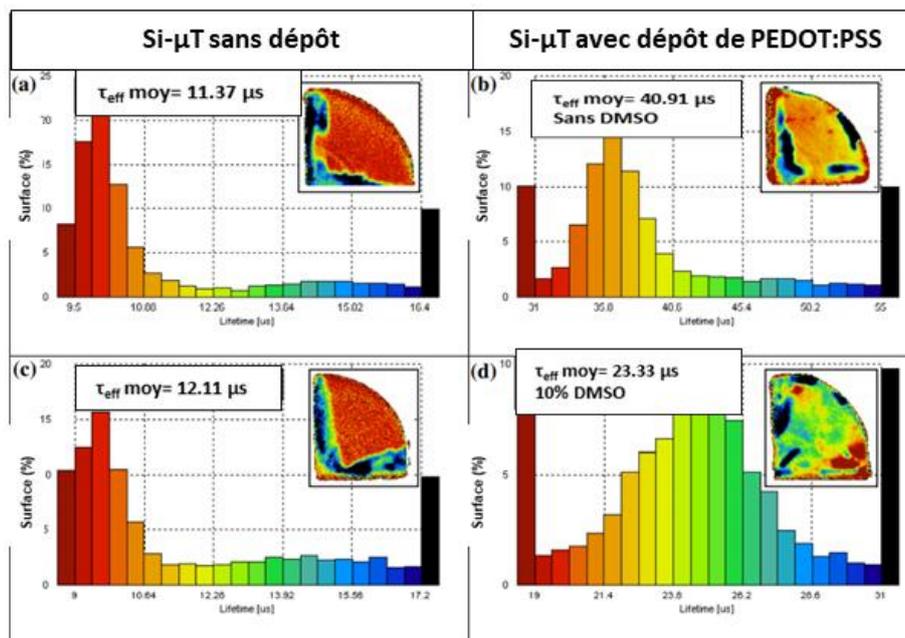


**Figure 1.25 :** Diagrammes schématiques décrivant les procédures de fabrication des cellules solaires à hétérojonction noyau-coquille NFSis/ PEDOT [72].

Jeong et al. [73] ont fabriqué une hétérostructure à base de nanocônes périodiques avec un rapport d'aspect (hauteur : diamètre) inférieur à 2 qui a fourni d'excellentes propriétés antireflet et de diffusion de la lumière et a permis une couverture de surface conforme PEDOT: PSS grâce au revêtement par centrifugation. Cette cellule solaire hybride a atteint un rendement de 11% avec une densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ) de 29,6  $\text{mAcm}^{-2}$ .

## Chapitre 1 : Généralités sur les cellules solaires

D'autre part, le silicium à base de structure micro-pyramidales peut réduire les pertes de réflexion à 10% dans la gamme spectrale utile pour les cellules solaires en silicium (400-1000 nm) sans introduire de pertes de recombinaison de surface sévères, ce qui est crucial pour les dispositifs photovoltaïques. Yameen et al [74] ont fabriqué une hétérostructure à base des micropyramides avec une efficacité de conversion raisonnablement bonne. L'ajout d'une quantité optimisée d'un solvant organique à la solution polymère a amélioré les performances de la cellule solaire hybride en particulier la densité courante. Ceci sera expliqué en détail dans le chapitre 3. Le rendement quantique a été considérablement amélioré dans une large gamme spectrale, ce qui implique une collecte efficace de porteurs de charges photogénérés. Ces chercheurs ont montré que PEDOT: PSS forme non seulement une jonction efficace mais présente également une passivation de surface du Si texturisé (figure 1.26) Ceci a été vérifié par des mesure de durée de vie avant et après dépôt du polymère



**Figure 1.26:** Histogramme de la durée de vie des porteurs minoritaires mesurés et mapping avec I-PCD du Si microtexturisé ( $\mu$ T) sans et avec dépôt de PEDOT:PSS [74].

Les compromis entre la faible réflexion de la lumière et la recombinaison de surface, nécessite le contrôle de la longueur et l'uniformité des NFSis sur toute la surface du silicium.

Dans notre travail nous allons associer les deux voies à savoir la texturisation pyramidale et les nanofils de silicium de courte longueur. L'objectif principal de ce travail est de développer de nouvelles voies pour fabriquer des cellules solaires à hétérojonction à base de **pyramides/NFSis** à bas coût et efficaces. Les objectifs spécifiques de notre recherche sont :

1. Minimiser les recombinaisons de surface en utilisant des nanofils de courte longueur

2. Diminuer la réflexion de la lumière incidente grâce à la structure binaire **NFSis/pyramides** à grande surface spécifique
3. Augmenter la surface de jonction radiale en essayant de faire adhérer le mieux possible le polymère PEDOT:PSS, au nanofils déposés sur la structure pyramidale.

### Conclusion

A travers ce qui a été illustré dans ce premier chapitre, nous constatons que la gestion de la lumière est d'une grande importance pour atteindre une balance entre les propriétés optiques et électriques des cellules solaires. Le concept d'une jonction radiale dans les cellules solaires à nanofils de silicium est l'un des défis permanents des cellules solaires à base de ces nanostructures.

## *Chapitre 2*

# *Elaboration des nanofils de silicium*

## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

### Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'ensemble des résultats de fabrication des nanofils de silicium, élaborés par gravure chimique assistée par un métal dans une solution de HF/AgNO<sub>3</sub>. Ces nanostructures ont été élaborées sur deux types de surface : une surface plane et une surface à une texturisation micropyramidale. La texturisation pyramidale est obtenue par une attaque chimique anisotropique dans des solutions alcalines d'NaOH ou de KOH. Les mécanismes de gravure de ces deux structures seront illustrés dans ce chapitre.

### 2.1 Introduction à la gravure chimique assistée par un métal

On peut distinguer principalement deux procédés de fabrication de nanofils de silicium cristallin :

- Croissance de nanofils sur un substrat quelconque : approche ascendante (bottom-up).
- Fabrication de nanofils par gravure d'un substrat de silicium ou d'une couche mince de silicium cristalline : approche descendante (top-down).

Dans l'approche bottom-up, les nanofils alignés verticalement de haute densité avec un rapport d'aspect élevé, sont directement créés sur le substrat généralement par des techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) avec un mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS). Cette méthode offre la capacité de fabriquer des nanofils de silicium (NFSi) avec un diamètre, une densité, une longueur, une position et des caractéristiques de dopage contrôlés, [75-78]. De plus, la formation des NFSis à jonction p-n peuvent être facilement préparés par le procédé VLS. Cependant, ce procédé présente quelques inconvénients :

1. La nécessité d'un précurseur de Si gazeux, tels que le silane (SiH<sub>4</sub>), le tétrachlorure de Si (SiCl<sub>4</sub>), etc., qui est souvent difficile à gérer.
2. La diffusion des atomes métalliques nobles (Au, Al, Cu, Fe, etc.), qui servent de catalyseur dans le corps du fil et deviennent des centres de recombinaison qui réduisent considérablement la durée de vie des porteurs minoritaires [79].
3. La difficulté de contrôler la direction de croissance du fil pour des nanofils de faibles diamètres (inférieur à 10 nm), rendant plus complexes leur implémentation pour des applications réelles [80,81].
4. Généralement, des densités plus élevées sont difficiles à obtenir par VLS en raison de la manipulation ardue des NP métalliques. En raison de la température élevée du

processus, une agglomération de petites particules en plus grosses se produit. Ce phénomène rend le dépôt de nanoparticules métalliques très laborieux en termes de positionnement et de préparation du substrat. [82,84]. Cette méthode nécessite toujours une salle blanche de qualité hautement protégée, et les systèmes CVD coûteux entraînent une augmentation du coût de production du matériau.

C'est en 1964 que Wagner et Ellis [85] ont rapporté pour la première fois la synthèse de NFSis via la procédure vapeur-liquide-solide (VLS) en utilisant l'or comme catalyseur et du gaz silane comme précurseur. Depuis, diverses méthodes ont été employées pour la synthèse de NFSis [50] [61] [86,87].

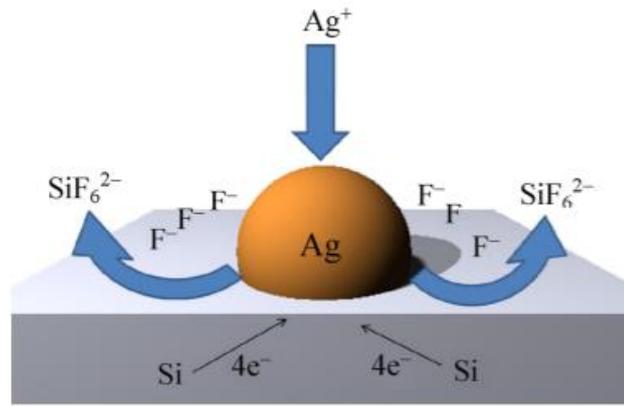
Pour l'approche top-down, une couche massive est déposée (ou alors une plaquette de silicium est utilisée) et on grave le surplus de matière afin de former des nanofils. L'avantage de la méthode top-down est qu'elle ne nécessite pas d'équipement lourd et elle est donc moins coûteuse que la méthode bottom-up.

Deux sortes de gravure pour l'approche top-down sont utilisées pour la fabrication des nanofils de silicium à savoir une gravure sèche, dans ce cas la gravure ionique réactive (pour Reactive Ion Etching (RIE) en anglais) [58] [88], et la gravure humide.

La gravure humide est la plus répandue ; c'est la gravure chimique assistée par un métal (MACE, pour metal-assisted chemical etching en anglais) [89-91]. Elle consiste à plonger le substrat de silicium dans une solution chimique pour graver le surplus de matière. En combinant les deux méthodes MACE et RIE, on peut obtenir des nanofils avec un diamètre et longueur contrôlés [92]. Dans notre travail de thèse nous avons adopté la méthode MACE.

### 2.1.1 mécanisme de gravure assistée par un métal

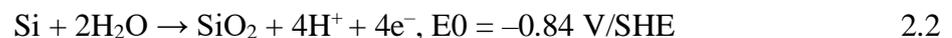
La méthode MACE implique un dépôt de métal sur un substrat de Si à partir d'une solution d'acide fluorhydrique (HF) contenant les ions de l'élément à déposer. La figure 2.1 montre une particule d'argent (Ag) déposée sur la surface du Si avant la gravure. Le dépôt de métal s'effectue suite à un processus chimique redox localisé dans lequel les deux réactions cathodiques (réduction des ions métalliques) et anodique (oxydation du silicium) se produisent simultanément à la surface du substrat de Si.



**Figure 2.1** : schéma du processus de dépôt autocatalytique du métal d'argent [93].

La première démonstration de gravure MACE de Si a été effectuée en 1997 [94], lorsque le silicium poreux a été fabriqué par gravure d'un substrat de Si recouvert d'un film d'aluminium (Al) dans une solution d'acide fluorhydrique. Il a été observé que le temps de réaction a été fortement réduit grâce à la présence du métal (Réaction sans temps d'incubation). La méthode de gravure MACE a été ensuite étudiée en détail pour la première fois par Li et Bohn [95], qui ont trouvé qu'un métal (par exemple, Au ou Pt) à la surface d'un substrat de Si catalyse la gravure de celui-ci dans une solution HF, résultant en des structures poreuses à pores droits ou colonnaires.

Peng et al. [96] ont montré que le mélange HF/AgNO<sub>3</sub> permettait à la fois le dépôt d'argent sur la surface du silicium et sa gravure pour former des nanofils de silicium. C'est cette méthode que nous avons utilisée dans notre travail. En effet deux phénomènes se produisent simultanément, une réaction cathodique pour la réduction  $Ag^+$  et les réactions anodiques pour l'oxydation du Si [97] :



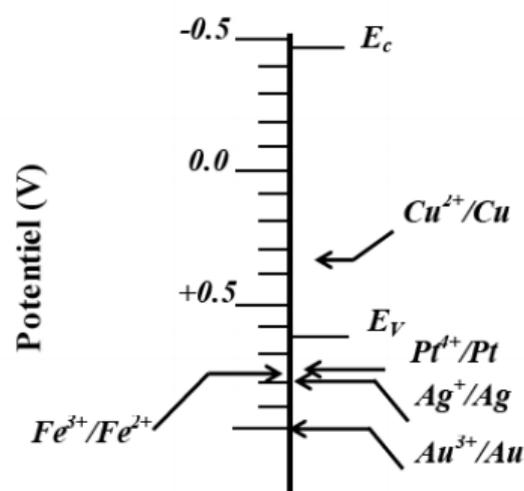
Les oxydes de Si sont gravés par HF et sont dissous dans une solution aqueuse suivant la réaction :



Le mécanisme de gravure proposé par Peng et al. [90] commence par le dépôt autocatalytique de particules d'Ag sur le substrat Si. Cela se produit via deux processus électrochimiques à la surface du Si. Tout d'abord, les ions  $Ag^+$  qui se trouvent au voisinage de la surface de silicium capturent les électrons de la bande de valence (VB) du silicium, et injectent des trous dans le

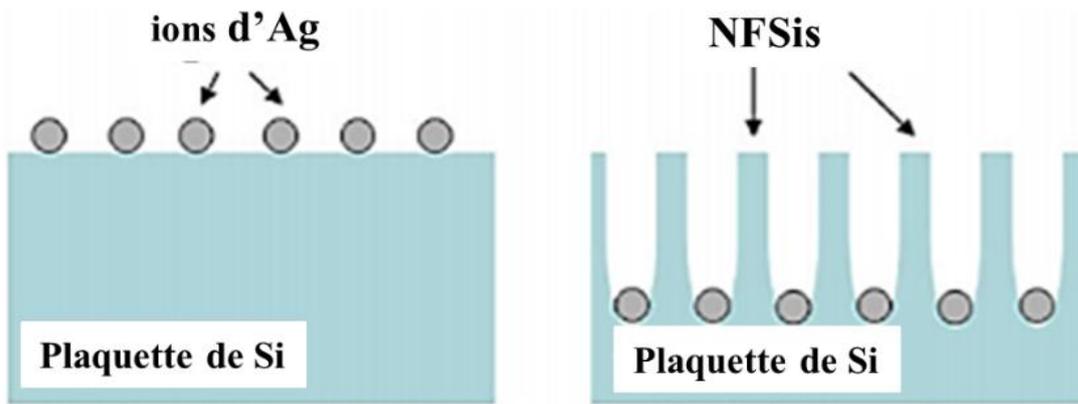
## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

silicium puis se déposent sous forme d'un nucléus d'Ag. Comme les nanoparticules métalliques (NP) adhérentes à la surface du silicium ont une électronégativité plus élevée que le silicium comme le montre le diagramme de la figure 2.2, celles-ci attirent les électrons à partir du silicium et deviennent chargés négativement. Ces NP métalliques agissent alors comme des microcathodes locales et améliorent la réaction cathodique du fait de leur activité catalytique [98-99]. Il a été démontré que l'Ag a une capacité de gravure plus élevée que d'autres éléments (Au, Pt, Cu, ou Fe) [100].



**Figure 2.2 :** Diagramme de comparaison qualitatif entre les niveaux d'énergie électrochimiques d'électrons du Si ( $E_c$  et  $E_v$  sont les énergies de bande de conduction et de valence, respectivement) d' $Ag^+/Ag$ , ainsi que quatre autres systèmes redox dans une solution d'HF [93].

Le Si se trouvant sous les particules métalliques déposées, est oxydé puis forme l'anion hexafluorure de Si ( $SiF_6^{2-}$ ), qui est soluble dans HF. Les particules métalliques continuent à graver le Si et descendent dans l'ouverture ainsi formée et les parois latérales restantes forment les NFSis comme indiqué sur la figure 2.3.



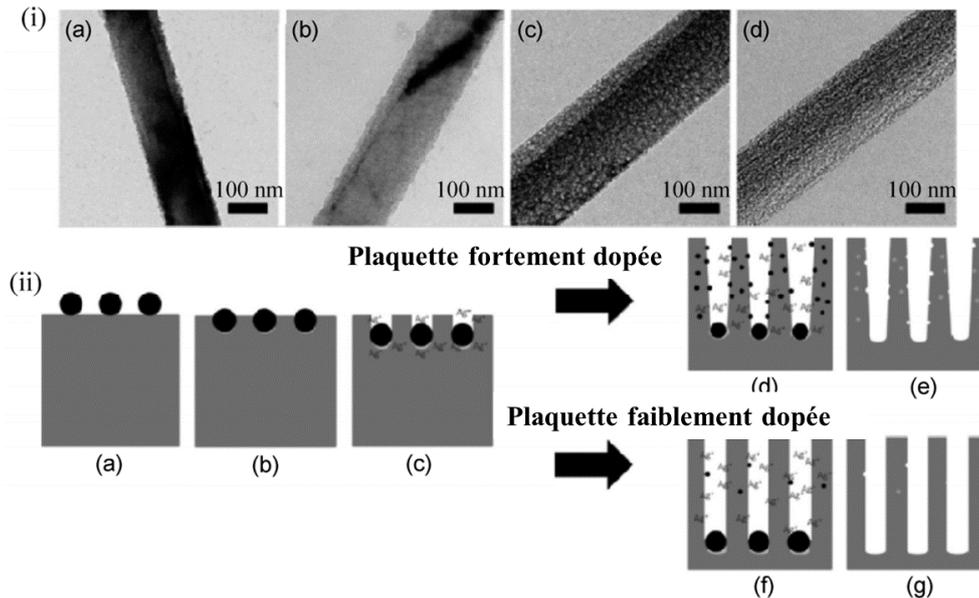
**Figure 2.3** : Schémas de gravure de la surface Si et la réduction des  $\text{Ag}^+$  en  $\text{Ag}^0$  métallique dans le processus. Le silicium restant entre les pores forme des NFSis [93].

Le processus de dépôt de métal sur métal se produit en parallèle où une partie des nanoparticules d'argent croît pour former des dendrites sur la surface du substrat et qui sont éventuellement visibles sous forme d'une éponge d'argent qui couvre l'échantillon. Afin d'éliminer cette couche dendritique, l'échantillon doit être immergé dans l'acide nitrique concentré à la fin du processus de gravure.

### 2.1.2 Influence des propriétés intrinsèques du substrat de Si sur la gravure chimique

- Niveau et type de dopage

Des études ont montré que la morphologie de NFSis formés via le processus de gravure MACE dans les mélanges  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AgNO}_3$  du silicium de type p varie en fonction de son niveau de dopage. En effet la rugosité des nanofils augmente avec la diminution de la résistivité [101,102]. La figures 2.4 (i) (a) - (i) (d) montrent une porosité croissante des NFSis avec l'augmentation de la concentration de dopage du substrat de silicium. Le schéma de la figures 2.4 (ii) décrit la formation de NFSis avec différents niveaux de dopage où on voit clairement la formation des nanofils poreux formés à partir du silicium fortement dopé [103]. Cependant, une surface rugueuse doit être évitée afin d'obtenir une cellule solaire de bonne qualité, car la rugosité peut être susceptible d'augmenter la vitesse de recombinaison de surface, ce qui est un facteur préjudiciable aux performances des dispositifs photovoltaïques qui diminue la tension du circuit ouvert  $V_{co}$  ou le facteur de forme FF. [104 ,105]



**Figures 2.4 :** (i) Images TEM des NFSi obtenus en fonction du niveau de dopage du silicium : (a) 1–5  $\Omega$ .cm, (b) 0,3–0,8  $\Omega$ .cm, (c) 0,008–0,016  $\Omega$ .cm et (d) 0,001 à 0,002  $\Omega$ .cm. (ii) Schéma du processus de formation des réseaux de NFSi poreux et non poreux avec la méthode de gravure MACE à partir du Si fortement et légèrement dopé [103].

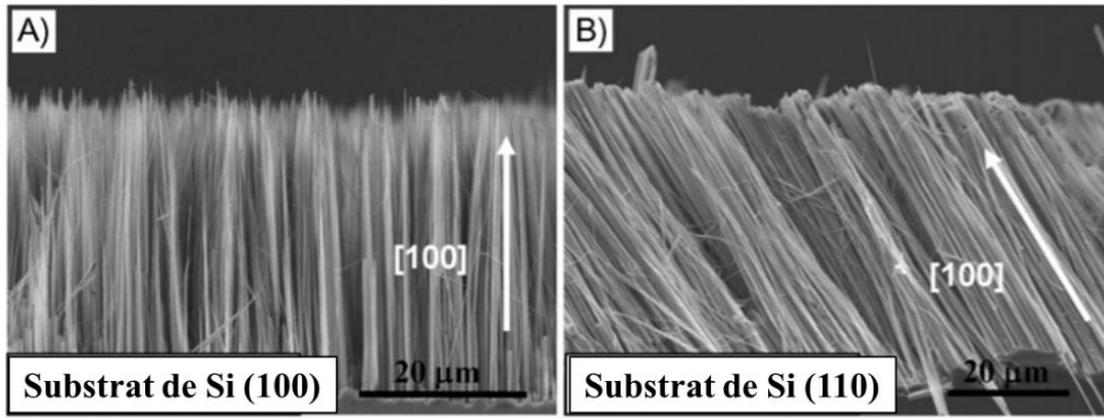
Concernant le type de dopage, Zhang et al. [106, 107], ont constaté qu'un substrat de type p (7–13  $\Omega$  cm) était gravé plus lentement qu'un substrat du type n de même résistivité. Cette relation était valable pour les substrats d'orientation (100) et (111).

Dans le cas des mélanges HF/AgNO<sub>3</sub> sans l'agent oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il s'avère qu'il n'existe pas de travaux expliquant le mécanisme de dépôt chimique d'Ag en fonction du niveau de dopage, ni de son influence sur la gravure. Shimizu et al. [108] ont obtenu des morphologies « nanofils », « structures poreuses » et « surface polie » sur du Si (100) de type p et de résistivité de 1000, 10 et 0,01  $\Omega$ .cm. Ils ont utilisé la gravure MACE en une seule étape en utilisant l'Ag comme catalyseur. Ils ont conclu qu'indépendamment de la résistivité du substrat de Si, en augmentant la concentration d'AgNO<sub>3</sub> dans la solution de gravure, la morphologie de surface du Si gravé passe du nanofil à une surface poreuse, et enfin à une surface polie.

- **Orientation**

Il a été supposé que la gravure assistée par métal est isotrope et que le métal noble catalyse toujours la gravure le long de la direction verticale par rapport à la surface du substrat quel que soit son orientation cristallographique [89] [91] [97]. Cependant, il a été démontré plus tard que la gravure est préférée le long de la direction (100). En conséquence, les nanofils se forment toujours dans la direction (100) quel que soit son orientation cristallographique et que la gravure non verticale apparaît sur les substrats (111) et (110), entraînant une inclinaison des

nanostructures alignées de Si. Un exemple est montré sur la figure 2.5B, pour une attaque dans la solution HF/AgNO<sub>3</sub> d'un substrat d'orientation cristallographique (110) sur lequel la gravure se produit d'une manière inclinée par rapport à la surface du substrat [109]



**Figure 2.5 :** Images MEB en clivage des NFSis formés sur un substrat Si (100) (A) et Si (110) (B) [109]

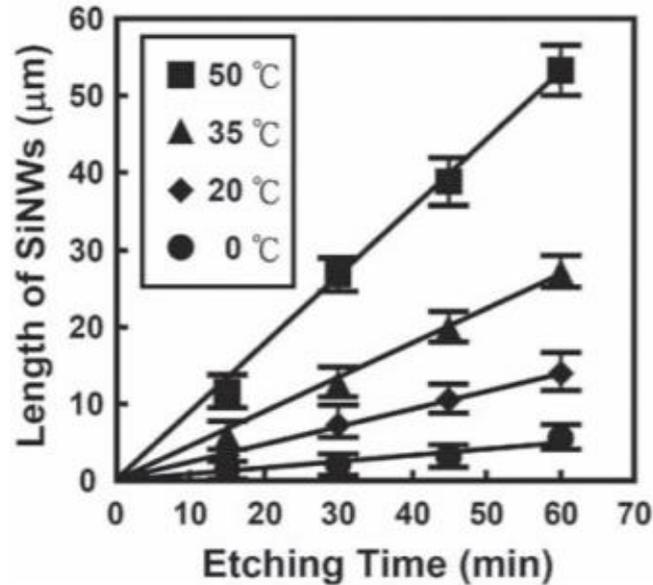
La dépendance de l'orientation peut être interprétée en termes de configuration en treillis des surfaces de silicium ; par exemple, le plan (100) présente deux liaisons covalentes dirigées symétriquement dans la solution réactive, conduisant à une géométrie qui permet d'une manière stérique graver des atomes de Si dans les directions 100 [110,111]. De plus la direction préférentielle [100] peut également s'expliquer par l'effet de passivation des atomes de silicium par des terminaisons d'hydrogène (H) [112, 113]. Le taux de terminaison H sur les plans cristallographiques Si (111) est plus élevé que sur les autres plans (c'est-à-dire que les plans Si (111) deviennent des plans qui inhibent la gravure), ce qui engendre la propagation préférentielle de la gravure le long des autres orientations. [114]

### 2.1.3 Effet de la température et le temps d'attaque sur la gravure chimique

Sur la figure 2.6, la longueur des NFSis a une relation presque linéaire avec la durée de gravure. La température du bain peut également accélérer la réaction car l'énergie d'activation est abaissée. [115]

Il est donc facile de contrôler la longueur des NFSis avec le temps de gravure, et c'est l'un des avantages de la technique MACE pour fabriquer des cellules solaires. Comme indiqué par Yang et al. [57], la longueur des NFSis peut être prolongée afin d'améliorer l'effet de piégeage, un autre effet à prendre en compte est la recombinaison de surface qui est proportionnelle à la

longueur. Le compromis entre les deux effets nécessiterait une longueur optimale qui peut être facilement réalisé en réglant la durée de gravure.



**Figure 2.6 :** Relation entre la longueur des nanofils de Si et le temps de gravure à différentes températures [115]

## 2.2 Méthodes expérimentales et discussion

Dans le cadre de notre travail de thèse nous avons essayé de réaliser une hétérojonction en couvrant les nanofils de silicium par une couche de polymère PEDOT:PSS pour former des hétérostructures à jonction radiale. Cette structure a l'avantage de piéger la lumière incidente par les nanofils de silicium, une bonne séparation de charges grâce à la structure cœur/coquille ainsi que l'effet de passivation par le polymère PEDOT:PSS.

La fabrication des nanofils a été effectuée sur du silicium à surface plane et à texturisation pyramidale. Pour ce faire, nous avons utilisé la gravure chimique assistée par un métal (décrite précédemment) dans des solutions à base d'acide fluorhydrique et de nitrate d'argent HF/AgNO<sub>3</sub>. Concernant la texturisation pyramidale nous avons utilisé une attaque anisotrope du Si dans des solutions alcalines. Ces méthodes de gravure sont simples et peu coûteuses vu que toutes les procédures ont été réalisées au niveau du laboratoire de chimie du CRTSE sans avoir eu besoin de matériel coûteux.

### 2.2.1 Techniques d'élaboration

#### 2.2.1.1 Préparation du substrat

Dans notre travail nous avons utilisé deux types de substrats : des plaquettes de silicium obtenues par croissance cristalline Czochralski (Cz) (Siltronix France) à faces poli-optiques, de

## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

---

type P (dopé au bore) et N (dopé au Phosphore), d'orientation (100) et de résistivité 0,5-2  $\Omega$ .cm et 1-3  $\Omega$  cm respectivement. Le choix de plaquettes poli-optiques est motivé par l'excellente uniformité et planéité de leur surface.

Les échantillons ont été découpés sous forme carré de dimension 1.5  $\times$  1.5 cm. Ces derniers ont été nettoyés dans un bain à ultrasons pour éliminer les contaminants organiques en surface car la surface du silicium est fortement réactive, elle présente une grande affinité chimique : il est difficile d'obtenir un état de surface propre et le maintenir propre. Divers agents sont susceptibles de contaminer la surface du silicium au cours des différentes étapes de fabrication de la cellule solaire : air ambiant, eau désionisée (solvant, rinçage), gaz (four, séchage), ustensiles de préhension utilisés tout le long du process. Les contaminants présents dans ces agents peuvent être classés en trois catégories : particules, impuretés métalliques (Ca, Fe, Ni, Al, Cr ...) et impuretés organiques (vapeurs organiques, l'air ambiant et les récipients de stockage). Donc l'opération de nettoyage est déterminante pour l'obtention de dispositif à caractéristique stable et reproductible.

Le nettoyage est effectué selon les étapes suivantes :

- Immersion dans l'Acétone pendant 10 minutes à 40°C
- Immersion dans l'Ethanol, pendant 10 minutes à 40°C
- Rinçage à l'eau désionisée (18 M $\Omega$ .cm)
- Immersion des substrats dans une solution piranha avec un rapport de volume H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(97%) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%) = 3 :1 pendant 10 min
- Rinçage à l'eau désionisé
- Désoxydation dans une solution d'acide fluorhydrique (HF 5%) pendant 30s afin d'éliminer l'oxyde formé.
- Rinçage à l'eau désionisé et séchage par un jet d'azote.

### 2.2.1.2 Elaboration des nanofils de silicium

La méthode que nous avons utilisée pour la formation des nanofils de silicium est purement chimique. Aucune polarisation électrique n'est requise, contrairement aux méthodes dites électrochimiques. Cette méthode consiste en une attaque chimique assistée par un métal. Le métal joue le rôle d'un catalyseur (l'argent dans notre cas). La formation des nanofils par cette méthode peut être réalisée selon deux voies distinctes :

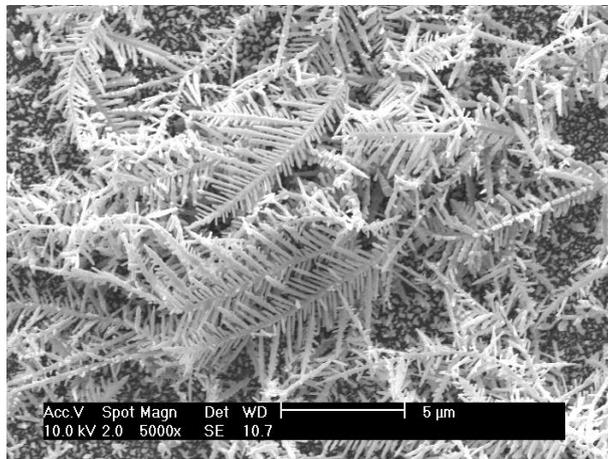
La première se fait en deux étapes :

1. Dépôt métallique.
2. Attaque chimique

## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

La seconde est réalisée en une seule étape, l'attaque chimique et le dépôt métallique se font en même temps et dans une même solution chimique. Dans notre étude nous avons utilisé l'attaque en une seule étape. Le mécanisme de dépôt métallique et d'attaque chimique simultanés a été expliqué précédemment. Après chaque attaque, l'échantillon est immergé immédiatement dans l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré pendant 15 min afin d'éliminer la couche dendritique formée sur la surface ainsi que les particules d'argent (figure 2.7). Il est ensuite rincé abondamment à l'eau désionisée, puis séché délicatement sous un jet d'azote sec.

Afin d'avoir une seule surface attaquée, la face arrière des échantillons de silicium a été recouverte avec un ruban adhésif résistant à l'HF.



**Figure 2.7 :** Vue en surface au MEB du dépôt d'argent (dendrites et particules) sur le Si (100) après gravure dans la solution HF/AgNO<sub>3</sub>.

### 2.2.1.3. Elaboration des microstructures pyramidales

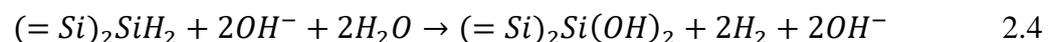
La texturisation pyramidale du silicium a été obtenue par attaque anisotropique du silicium dans des solutions alcalines et d'isopropanol (IPA). Deux solutions alcalines ont été utilisées l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH). L'attaque chimique a été effectuée en fixant le substrat dans un bécher en pyrex doté d'un couvercle afin d'éviter la perte de produit chimique pendant le processus de texturation. La solution a été chauffée à l'aide d'une plaque chauffante à agitateur magnétique et un thermocouple ayant une sonde en acier inoxydable pour le contrôle de la température.

Lorsque le Si d'orientation cristalline (100) subit une attaque chimique dans la solution alcaline aqueuse, des structures micro-pyramidales se forment avec quatre faces d'orientation cristallographiques (111). En raison de la gravure préférentielle [116,117], la vitesse de gravure est plus élevée dans les directions (100) que dans les directions (111), due au fait que la densité atomique est plus élevée pour ce dernier cas. De plus, la surface de plan d'orientation (111) a

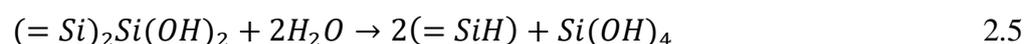
une liaison pendante par atome de Si tandis que la surface (100) a deux liaisons pendantes par atome de Si. Par conséquent, dans le Si (100), deux liaisons arrières Si – Si doivent être cassées pour détacher un atome de Si du cristal de silicium alors que dans le Si (111), trois liaisons Si – Si doivent être rompues. Ce qui provoque différentes vitesses de gravure dans différents plans. Dans la gravure chimique anisotrope, les espèces qui participent à la réaction de gravure sont des molécules d'eau et d'ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>), et les produits de la réaction sont H<sub>2</sub> et Si(OH)<sub>4</sub> (ou à pH supérieur à 12). L'IPA ajouté à la solution alcaline agit en tant que surfactant et modérateur et ne participe pas directement dans la réaction [118, 119].

La réaction chimique régissant le processus de gravure en solution alcaline est étudiée par de nombreux chercheurs et plusieurs modèles ont été proposés [120-125] [117]. Parmi les différents modèles, le model Gosalvez et al [125] est le plus approprié pour expliquer le mécanisme de gravure en solution alcaline. La gravure anisotrope consiste en deux réactions alternées à savoir l'oxydation et la gravure avec la particularité que l'oxydation est très lente par rapport à la gravure. Généralement, les atomes de surface de silicium sont terminés par l'hydrogène. Les ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>) et les molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) sont des espèces chimiquement réactives dans la solution alcaline (KOH et NaOH). Le mécanisme de gravure en solution alcaline pure est comme suit :

Dans l'étape d'oxydation chimique, les atomes d'hydrogène H liés aux atomes de surface (Si-H) sont remplacés par des ions OH<sup>-</sup> en raison de l'électronégativité plus élevée de l'oxygène par rapport à l'hydrogène. Ici, l'ion OH<sup>-</sup> agit comme un catalyseur tandis que H<sub>2</sub>O est la molécule réactive. En conséquence, les atomes de Si de surface sont oxydés. La réaction chimique du processus sur Si (100), qui a deux liaisons pendantes et deux liaisons arrières, est donnée par l'équation suivante :



L'électronégativité plus élevée de l'oxygène à la surface de l'atome de Si conduit à l'affaiblissement des liaisons arrière Si-Si. Les molécules d'eau polaires dans la solution attaquent les liaisons arrière Si-Si affaiblies et s'auto-dissocient en ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>. Les ions OH<sup>-</sup> formés se fixent sur l'atome de Si qui est gravé pour former de l'acide orthosilicique (Si(OH)<sub>4</sub>). Les ions H<sup>+</sup> forment une liaison Si-H avec les atomes de Si de la couche suivante du substrat. La réaction de gravure est indiquée dans l'équation suivante :



### 2.2.1.4 Elaboration des structures binaires

En optimisant les conditions d'attaques des NFSis et des micropyramides (MPyramides) décrites précédemment, qui donnent les meilleures propriétés morphologiques et optiques. Les structures binaires seront réalisées en synthétisant des nanofils avec des conditions optimisées, sur des microstructures pyramidales optimisées.

### 2.2.2 Résultats et discussion

La majorité des méthodes de caractérisation utilisées dans cette thèse sont disponibles au CRTSE, sauf quelques caractérisations ont nécessité un déplacement.

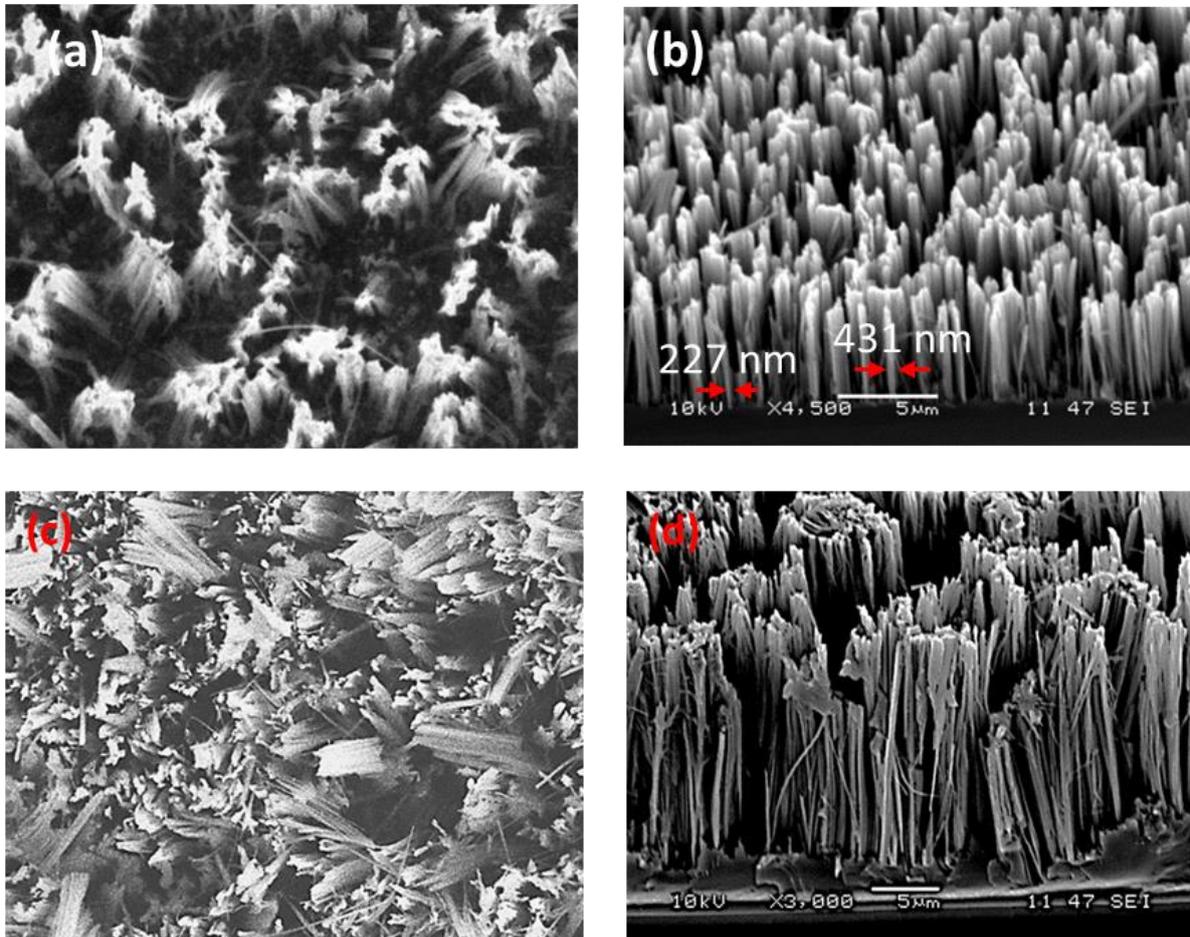
#### 2.2.2.1 Etude morphologique des nanofils de silicium de type P

La morphologie de nos échantillons peut être vue à travers les observations de microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant deux types de microscopes :

1. JEOL FE-SEM; JSM-7610FPlus, disponible au centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE)
2. JEOL 6360 LV disponible au centre de développement des technologies avancées (CDTA).

Les NFSis sont fabriqués sur une plaquette de silicium poli optique, de type P et d'orientation (100). L'état de surface des échantillons après 10 et 20 min d'attaque dans 5.6M HF-0.023M AgNO<sub>3</sub> à 60°C sont présentés sur la figure 2.8. Les résultats que nous avons obtenus avec ce procédé n'ont pas été à la mesure de notre attente bien que l'observation de ces échantillons au MEB révèle la présence de nanofils alignés verticalement comme le montre la figure 2.8, sauf qu'à l'œil nu, nous avons observé une couleur noire répartie uniquement sur quelques régions de la surface des échantillons, les autres zones sont restées brillantes, Ceci indique que la formation des nanofils n'était pas uniforme sur toute la surface ne permettant pas ainsi de passer à la réalisation de la cellule. D'après Shu-Chia Shiu et al. [127], ce résultat est dû à la passivation du silicium par la désoxydation de l'échantillon dans HF avant l'attaque dans HF-AgNO<sub>3</sub>. Comme expliqué précédemment, dans la gravure MACE la réaction cathodique pour la réduction Ag<sup>+</sup> et les réactions anodiques pour l'oxydation du Si se produisent simultanément. Cependant, la surface du silicium est protégée contre l'oxydation par les terminaux d'hydrogène. La réaction d'oxydo-réduction sous l'argent ne peut donc pas être soutenue. Ainsi, l'argent continu à se déposer sur silicium nu (non oxydé). Et en fonction de l'élévation du temps

de dépôt ils se relient horizontalement entre eux suite au échanges  $Ag^+/Ag$ , pour former des flocons d'argent (silver flakes) à la surface du silicium.



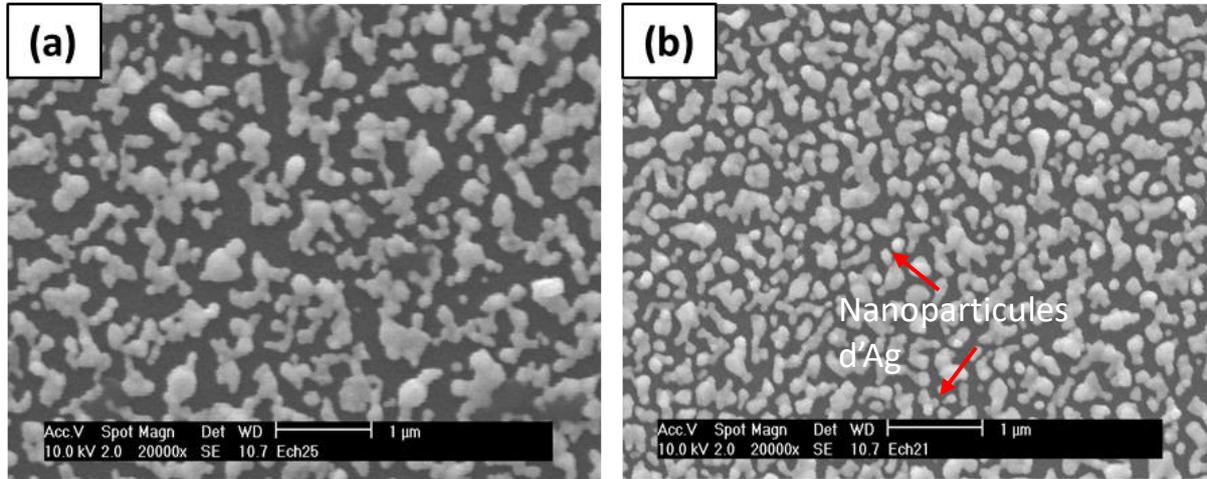
**Figure 2.8** : Vue en surface (a et c) et en section transversale (b et d) au MEB du silicium après attaque dans 5.6M HF-0.023M  $AgNO_3$  à 60°C pendant 10 min (a et b) et 20 min (c et d).

### 2.2.2.1.a Effet du prétraitement dans la solution piranha

Sur la base des résultats obtenus par Shu-Chia Shiu et al, les résultats précédents nous ont conduit à appliquer un traitement supplémentaire aux échantillons de silicium avant leur immersion dans la solution d'attaque HF/ $AgNO_3$ , afin de contrôler la morphologie des nanostructures d'argent. Après un premier nettoyage au piranha et la désoxydation des échantillons dans HF, ces derniers sont oxydés de nouveau dans le même mélange piranha bouillant pendant 10 min. Afin de voir l'effet du prétraitement piranha sur l'état de surface, nous avons soumis deux échantillons, le premier avec prétraitement et le second sans, à une gravure dans la solution HF/ $AgNO_3$  pendant 10 s pour former les nanostructures d'argent. Les figures 2.9(a) et 2.9(b) montrent le dépôt d'argent sur ces deux échantillons. L'échantillon sans prétraitement (a) présente des nanoparticules de grande taille et de faible densité comparant à

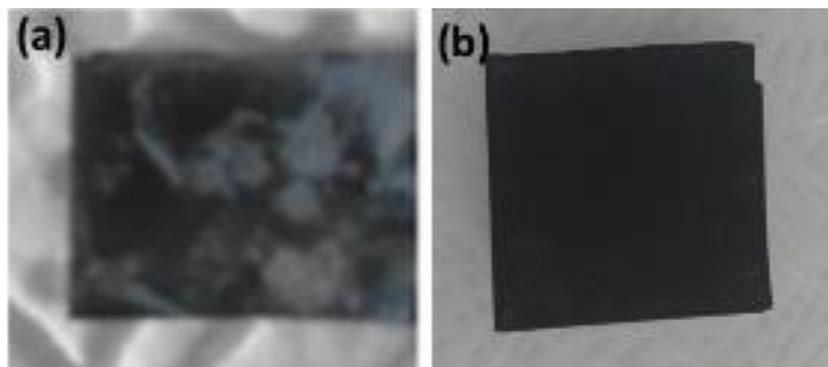
## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

l'échantillon qui a subi un prétraitement (b). En effet, on voit clairement la présence des nanostructures d'argent isolées de petite taille (d'environ 10 à 26 nm de diamètre) et de grande densité en surface.



**Figure 2.9** : Vue en surface au MEB du dépôt d'Ag sur Si (100) de résistivité (0.5-2)  $\Omega$  cm pendant 10 s à température ambiante : (a) sans prétraitement - (b) avec prétraitement.

L'effet du prétraitement est aussi perceptible sur la figure 2.10 où on peut voir les photos prises sur deux échantillons traités pendant 20 min dans la même solution avec et sans prétraitement : La photo (b) qui correspond à l'échantillon qui a subi le prétraitement montre une surface noire foncé et uniforme sur toute la surface, contrairement à l'échantillon représenté sur la photos (a) qui correspond à celui qui n'a pas subi ce prétraitement et qui représente une surface de couleur ocre répartie seulement sur quelques régions de la surface de l'échantillon.



**Figure 2.10** : Photos du silicium après 20 min d'attaque dans 5.6M HF-0.023M AgNO<sub>3</sub> : (a) sans prétraitement et (b) avec prétraitement

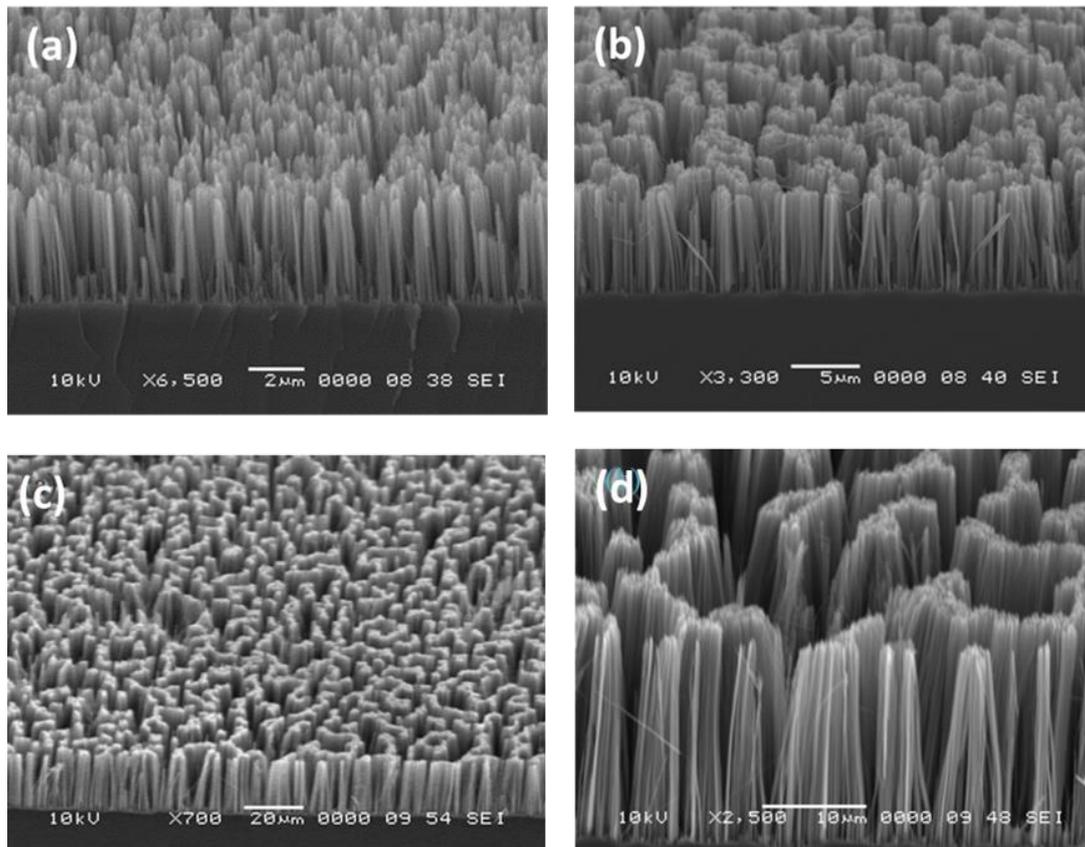
Ce résultat montre que le prétraitement au piranha peut non seulement contrôler la morphologie des nanostructures d'argent mais aussi permet l'uniformité des nanofils sur toute la surface du silicium.

Le prétraitement à  $H_2SO_4/H_2O_2$  est utilisé pour détruire les liaisons d'Hydrogènes afin de former une fine couche d'oxyde sur la surface du silicium. Dans un premier temps, la couche d'oxyde à la surface du silicium est dissoute par HF dans la solution HF/AgNO<sub>3</sub>. Deuxièmement, les cations d'argent et les cations d'hydrogène se dispersent uniformément dans la solution HF/AgNO<sub>3</sub> et commencent à réagir avec la surface du silicium. Les cations H<sup>+</sup> se lient aux liaisons pendantes de la surface du silicium. Au même temps, les cations d'argent Ag<sup>+</sup> se réduisent en nucleus d'argent et adhèrent à la surface du silicium sans les terminaisons H. le nucleus d'argent chargé négativement attire plus de cations d'argent pour les réduire en nucleus d'argent. Et parce que la surface de silicium sous le nucleus d'argent n'est pas protégée par les terminaisons H, la surface de silicium sera oxydée pour former du SiO<sub>2</sub>. Simultanément, le SiO<sub>2</sub> sera dissous par HF. Ensuite, les électrons proches de la surface du silicium continuent à se transférer à travers les nucleus d'argent vers les cations d'argent voisins, conduisant ainsi à la formation de nanoparticules d'argent sur la surface du silicium. Des millions de nanoparticules d'argent agissent comme des cathodes locales et oxydent le silicium sous-jacent, puis l'agent de gravure HF dissout l'oxyde de silicium formé. L'enfoncement des nanoparticules d'argent et la dissolution longitudinale et latérale du silicium provoquent la formation de réseaux de NFSis à forte densité.

Dans ce qui suit tous les échantillons gravés dans la solution HF/AgNO<sub>3</sub> seront soumis à ce prétraitement.

### 2.2.2.1.b Effet du temps de gravure chimique

L'état de surface des échantillons après 5,10 et 20 min d'attaque dans 5.6M HF-0.023M HF/AgNO<sub>3</sub> à 60°C après prétraitement dans la solution piranha sont présentés respectivement sur les figures 2.11a, b et c-d. Des nanofils alignés verticalement avec une forte densité sont observés pour tous les échantillons. En outre, on remarque d'après ces figures que lorsqu'on augmente le temps d'attaque la longueur des nanofils augmente (environ 4.2, 7.5 et 16.5  $\mu$ m pour 5,10 et 20 min d'attaque respectivement). On voit clairement sur la figure 2.11c et d que les nanofils sont tellement profonds qu'ils n'arrivent pas à se maintenir verticalement ce qui se traduit par l'agglomération de leurs sommets et qui engendre une plus grande porosité en surface qu'en profondeur de la couche. Ceci peut être également attribué aux forces de tension superficielle exercées (forces de van der Waals) entre les fils pendant le séchage de l'échantillon.

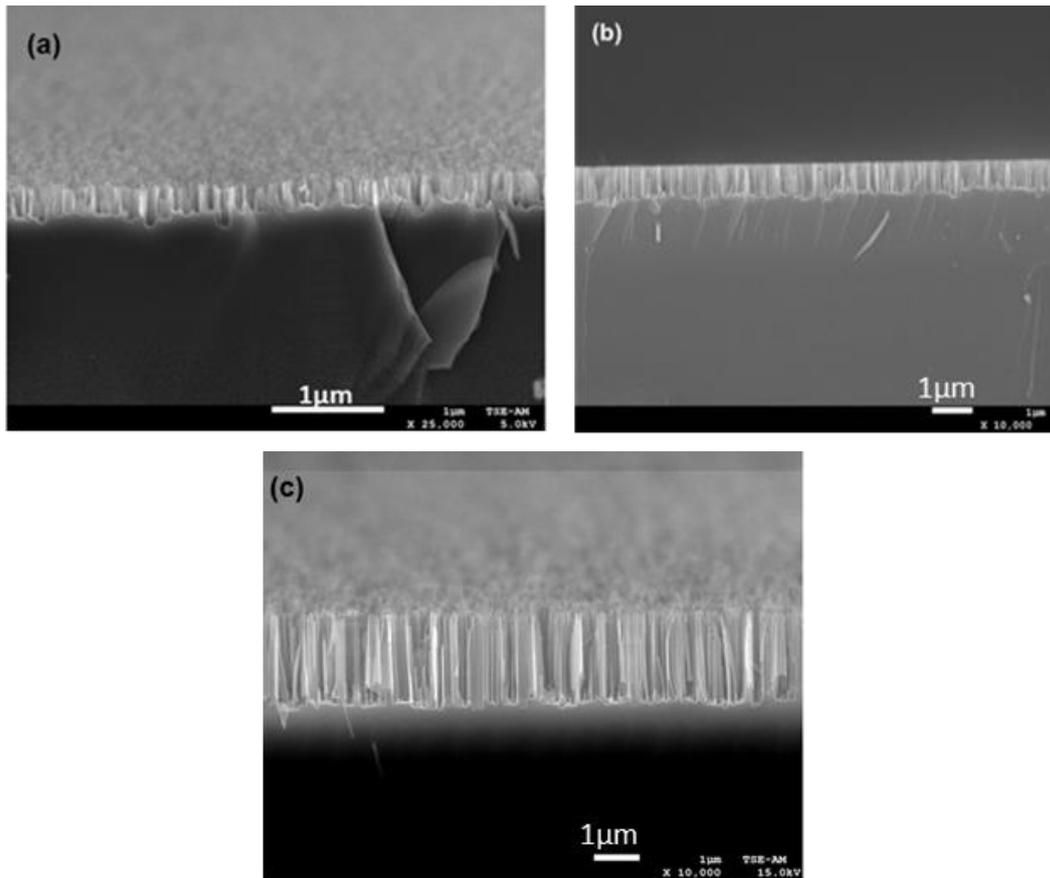


**Figure 2.11 :** Vues en section transversale au MEB des nanofils de silicium de type p formés par gravure dans la solution 5.6M HF-0.023M HF/AgNO<sub>3</sub> à 60°C pendant : 5min (a), 10 min (b) et 20 min (c (faible grossissement) et d (fort grossissement)).

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Srivastava et al. [60]. Ces observations nous permettent de conclure que l'augmentation du temps d'attaque agit sur la morphologie et augmente d'une manière considérable la longueur des nanofils ce qui nous permet de la contrôler. La densité élevée des nanofils et l'effet d'agglomération entraîneront des difficultés pour fabriquer des jonctions PN de type cœur-coquille car l'espace inter-nanofil est tellement petit que le dépôt conforme ne peut y avoir lieu.

### 2.2.2.1.c Effet de la température

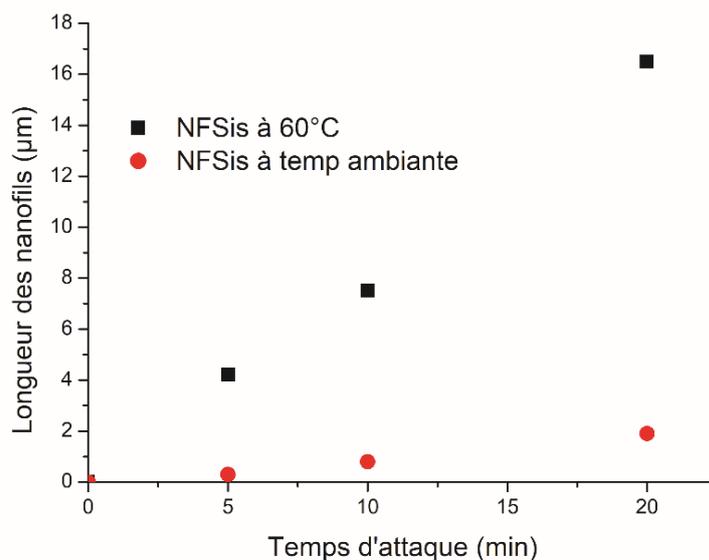
La figure 2.12 montre l'état de surface du silicium du type P après 5,10 et 20 min d'attaque dans la solution 5.6M HF-0.023M HF/AgNO<sub>3</sub> à température ambiante. On voit clairement que les longueurs de nanofils sont nettement inférieures à celles obtenues dans la solution chauffée pour les mêmes temps d'attaque. Environ 300 nm après 5min, 750 nm après 10 min et 1.9 μm après 20 min d'attaque)



**Figure 2.12 :** Vues en section transversale au MEB des nanofils de silicium de type p après attaque dans la solution 5.6M HF-0.023M HF/AgNO<sub>3</sub> à température ambiante pendant 5 min (a), 10 min (b) et 20 min (c).

Il est important de signaler que la température agit sur la longueur des nanofils, comme il a été déjà montré dans la littérature. Un autre avantage de la fabrication des nanofils à température ambiante est la suppression de leurs agglomérations notamment pour les faibles temps de gravure.

L'évolution de la profondeur d'attaque chimique en fonction du temps d'attaque dans la solution HF/AgNO<sub>3</sub> chauffée est à température ambiante est représentée sur la figure ci-dessous (figure 2.13). La vitesse de gravure est estimée à 800nm/min pour la solution chauffée tandis qu'elle est de 100 nm/min pour la solution à température ambiante.



**Figure 2.13 :** Evolution de la longueur des nanofils en fonction du temps d'attaque.

### 2.2.2.2. Effet du temps de gravure sur l'élaboration des nanofils de silicium du type N

Afin de réaliser la jonction PEDOT:PSS/NFSis, ou PEDOT:PSS/NFSis/Mpyramides, il est nécessaire d'étudier préalablement la gravure du silicium de type n, car PEDOT:PSS est considéré comme un semiconducteur de type P. La qualité de la cellule hybride est déterminée par les propriétés des NFSis et des pyramides. Par exemple, la faible réflexion souhaitée, en d'autres termes l'absorption élevée, est déterminée par la forme des NFSis et des micropyramides. La recombinaison de surface est fortement dépendante de la morphologie de surface. La qualité du dépôt de PEDOT:PSS par centrifugation dépend également de la morphologie, car les NFSis doivent être suffisamment couverts par le polymère afin de réaliser une grande surface de jonction. Pour la réalisation des nanofils, nous présenterons dans ce qui suit uniquement les résultats de gravure du silicium du type n dans la solution 5.6M HF-0.023M AgNO<sub>3</sub> à température ambiante (car elle permet d'obtenir des nanofils de courtes longueurs).

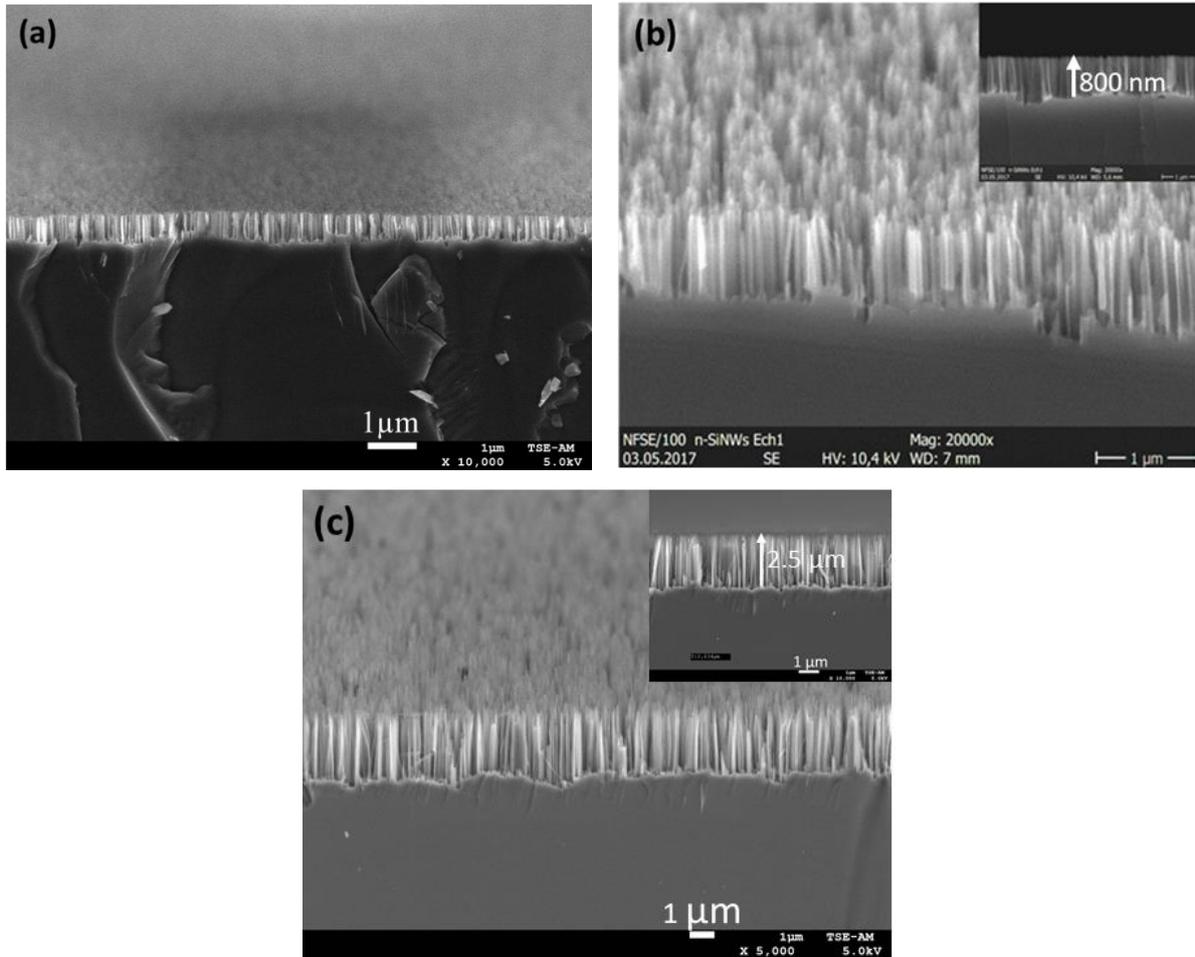
#### 2.2.2.2.a Propriétés morphologiques

La figure 2.14 illustre des images MEB du silicium de type n après 5,10 et 20 min d'attaque à température ambiante dans la solution 5.6M HF-0.023M AgNO<sub>3</sub>. A partir de ces images MEB on voit clairement que les n-NFSis sont alignées verticalement à la surface. La longueur des nanofils est estimée à partir de la figure 2-14 à 500 nm après 5 min, 800 nm après 10 min et 2.5µm après 20 min d'attaque. Pour les mêmes temps d'attaque les NFSis de type n sont légèrement plus profonds que les NFSis de type p. Ces résultats sont en accord avec ceux de Zhang et al. [106, 107]. On peut conclure que le type de dopage du substrat d'orientation (100)

## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

n'a pas un grand effet sur la longueur des nanofils dans la solution d'attaque 5.6M HF-0.023M AgNO<sub>3</sub>.

D'après les images MEB on constate une différence de morphologie entre les nanofils de type p et n : La forme du nanofil du type n ressemble plus à une ceinture plutôt qu'à un fil comme on le voit sur les nanofils du type p, ce qui les rend plus robustes. Les gros nanofils en forme de ceinture sont plus difficiles à plier que les nanofils en forme de fil.



**Figure 2.14 :** Image MEB des nanofils de silicium du type N après (a)5min, (b) 10 min et (c) 20 min d'attaque

### 2.2.2.2.b Propriétés optiques

L'un des avantages de la texturation par les nanofils ou les microstructures pyramidales, est leurs propriétés antireflets. Dans le cas des nanofils la propriété antireflet est liée à leurs densités et au diamètre des fils. L'objectif de la fabrication des NFSis pour les cellules solaires est d'absorber plus de lumière visible. Ainsi, les NFSis souhaités doivent avoir une très faible réflexion des rayons incidents. Compte tenu de la transmission nulle de la lumière visible à travers le silicium, la mesure de la réflexion est un critère suffisant pour sélectionner de bons

## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

---

nanofils de silicium : la surface de la couche des NFSis doit être aussi noire que possible. Avec ce critère, nous pouvons déterminer les paramètres optimaux même à l'œil nu à partir de la couleur de l'échantillon, même si une mesure optique précise est également effectuée avec une sphère d'intégrante pour collecter le spectre de réflexion. Dans le cas des microstructures pyramidales le principe est le même et la surface du silicium devient grise foncée indiquant une faible réflexion.

Les propriétés optiques des échantillons ont été étudiées en utilisant un spectrophotomètre UV-visible de marque Varian Cary 500 UV-VIS-NIR équipé d'une sphère intégrante disponible au CRTSE. La variation spectrale du coefficient de réflexion ( $R(\lambda)$ ) est mesurée dans la bande de longueur d'onde 300-1200 nm avec un pas de 1nm. Bien que la réflexion spectrale de tous les échantillons fût mesurée dans la bande citée ci-dessus, nous nous sommes intéressés uniquement à l'intervalle spectral utile aux cellules solaires (400-1100 nm). Par ailleurs, pour chaque échantillon, le coefficient de réflexion pondéré ( $R_p$ ) a été calculé entre 400 et 1100 nm sous les conditions d'irradiation standard en utilisant le spectre solaire AM1.5G. Il est donné par la relation suivante :

$$R_p = \frac{\int_{400}^{1100} R(\lambda).E(\lambda).d\lambda}{\int_{400}^{1100} E(\lambda).d\lambda} \quad (2.6)$$

$E(\lambda)$  = flux solaire sous les conditions standard AM1.5G.

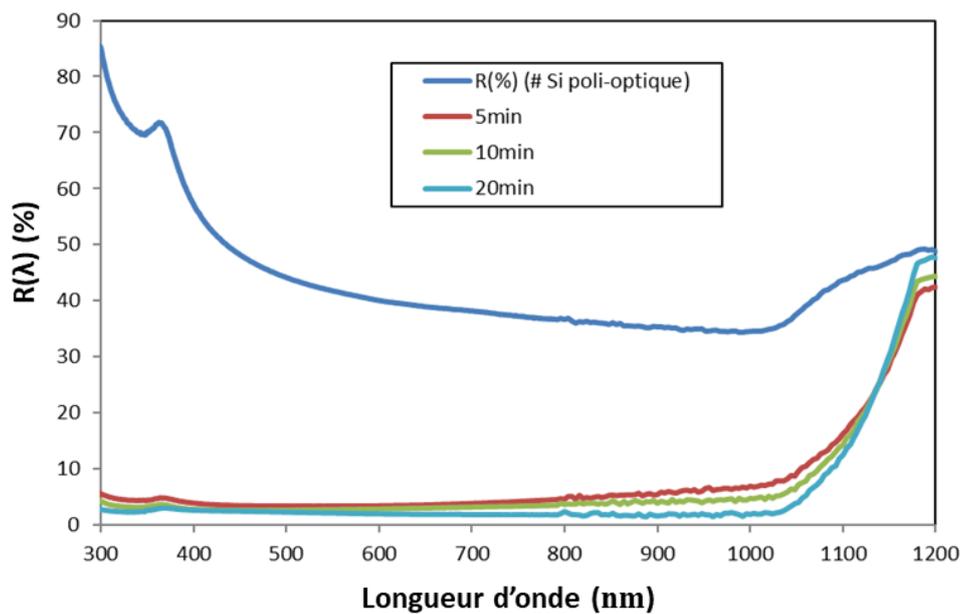
$R(\lambda)$  = réflectivité pour la longueur d'onde  $\lambda$

La figure 2.15 représente les résultats spectrophotométriques obtenus après traitement du silicium du type n dans la solution 5.6M HF- 0.023M AgNO<sub>3</sub> à température ambiante. Afin de pouvoir comparer la performance du traitement, nous avons également représenté dans ces mêmes figures la variation spectrale du coefficient de réflexion mesuré sur un échantillon poli-optique

L'ensemble des courbes montrent, dans tous les cas, une réduction de la réflectivité après attaque dans HF/AgNO<sub>3</sub>, et les valeurs de  $R_p$  obtenues indiquent une nette amélioration par rapport à l'échantillon poli-optique. Cela est dû aux effets de piégeage de la lumière par des NFSis de taille sub-micrométrique. Nous pouvons remarquer une diminution systématique du coefficient de réflexion à chaque fois que le temps d'attaque augmente, il est environ 4.5, 3.5 et 2.2% pour 5, 10 et 20 min d'attaque respectivement. La plus faible valeur de  $R_p$  est obtenue après 20 min d'attaque. Cette valeur est intéressante, cependant elle correspond à une longueur de nanofils élevée comme observé au MEB. Nous rappelons que la longueur des nanofils de

silicium doit être aussi courte que possible pour éviter une grande recombinaison de surface d'une part, et pour permettre leur couverture par le polymère lors du dépôt par spin coating d'autre part. D'après ces résultats nous pouvons conclure que la longueur obtenue après 10 min d'attaque semble intéressante car elle nous permet d'obtenir une réflexion plutôt faible dans toute la gamme spectrale pour une courte longueur des nanofils.

Pour ce qui suit nous allons donc maintenir la durée de gravure de 10 min inchangée pour toutes les cellules solaires aux nanofils de silicium sur lesquels une couche PEDOT :PSS a été déposée par centrifugation.



**Figure 2.15 :** Variation du coefficient de réflexion totale en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons traités dans HF/AgNO<sub>3</sub> à température ambiante pour différents temps de gravure.

### 2.2.2.3 Texturisation pyramidale

#### 2.2.2.3.a Propriétés optiques

Dans cette partie de notre travail, nous avons commencé à étudier les propriétés optiques des différents échantillons texturisés en faisant varier le processus de texturation. Nous avons sélectionné les conditions pour obtenir la plus faible réflectivité et le résultat optimisé a été utilisé pour fabriquer la structure binaire.

Le tableau 2.1 représente les propriétés optiques des surfaces texturisées en fonction du procédé de gravure chimique.

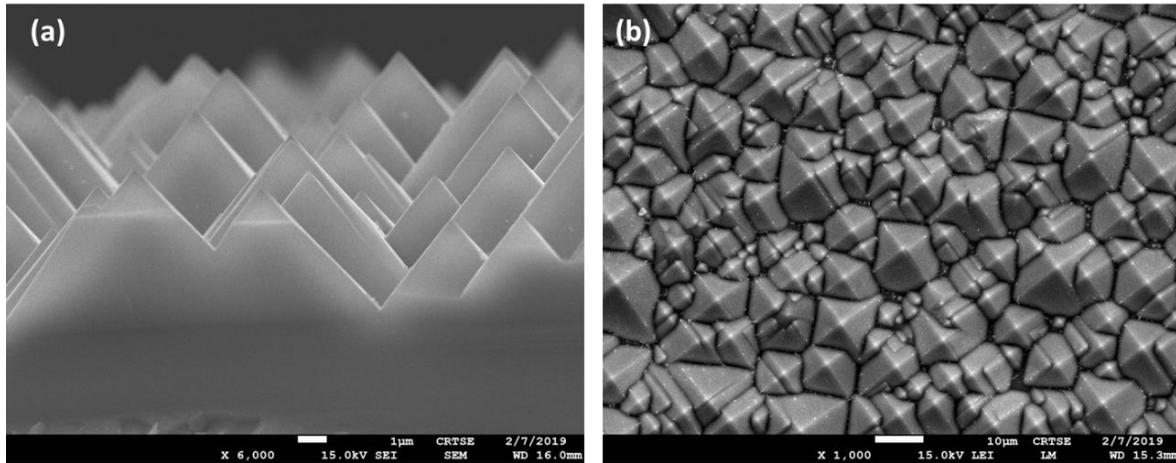
**Tableau 2.1** : Variation de la réflexion en fonction du procédé de texturisation.

Substrat	KOH (%m)	NaOH (%m)	IPA (%vol)	T (°C)	t (min)	Rp (%)
T1	1		1	70	40	23
T2	1		1	70	60	19.48
T3	1.5		3.8	70	40	15.45
T4	1.5		3.8	70	60	18.80
T5		5	7	75	30	<13
Surface polio- tique	-	-	-	-	-	40

Les résultats des mesures de réflexion nous permettent de sélectionner le meilleur traitement qui donne la réflexion la plus faible. Dans notre cas il correspond à 5% (w/w) NaOH/ 7% (v/v) (IPA)/ H<sub>2</sub>O a 75 °C pendant 30 min d'attaque.

### 2.2.2.3.b Propriétés morphologiques

L'état de surface du meilleur échantillon est représenté sur la figure 2.16. La surface est couverte par des micropyramides de différentes tailles. Les largeurs de la base et hauteurs verticales des pyramides varient entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ . Ces dimensions de pyramides permettent d'avoir un espace entre elles conduisant à une bonne couverture et une qualité de passivation élevée lors de la formation de l'hétérostructure PEDOT:PSS/Si. Il est bien connu que la vitesse de gravure dépend à la fois de la concentration de l'IPA et de la température de la solution d'attaque. En effet, elle augmente avec l'augmentation de la température et avec la décroissance de la concentration de l'IPA. D.Muñoz et all [128], ont obtenu des pyramides uniformes pour une durée d'attaque de 60 min et une température supérieure à 80°C ce qui a nécessité une condensation à reflux. Dans nos travaux, nous avons pu avoir les mêmes structures dans des conditions à basse température (75 °C) et pour une durée plus courte (30 s) en utilisant un procédé simple sans aucune condensation à reflux.



**Figure 2.16 :** Vues au MEB en section transversale (a) et en plan (b) de la surface texturisée de silicium de type n dans la solution NaOH/IPA.

Sur la base des investigations morphologiques et optiques nous avons sélectionné les meilleurs paramètres pour la fabrication de la structure binaire NFSi /MPyramides. Pour la formation des nanofils de silicium sont : immersion dans la solution 5.6M HF-0.023M AgNO<sub>3</sub> à température ambiante pendant 10min. Tandis que pour les pyramides ils sont : immersion dans la solution 5% (w/w) NaOH/ 7% (v/v) (IPA)/ H<sub>2</sub>O à 75 °C pendant 30 min. Ces conditions permettent l'obtention d'une grande surface spécifique grâce à la structure binaire, en utilisant des nanofils de faible longueur.

Rappelons qu'une oxydation secondaire dans la solution piranha est effectuée avant l'étape d'élaboration des nanofils de silicium afin d'obtenir une bonne uniformité sur la surface pyramidale.

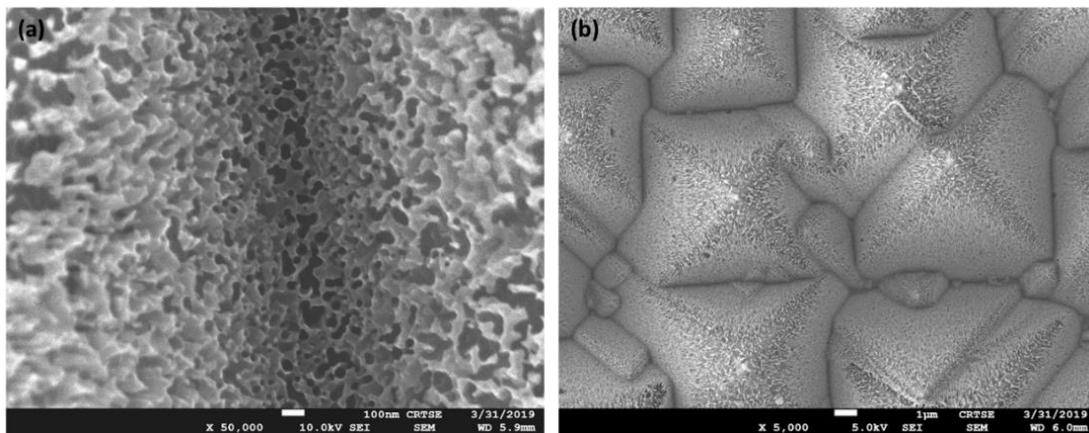
### 2.2.2.4 Structure Binaire

La figure 2.17 montre l'image MEB après la fabrication de la structure binaire NFSi /MPyramides. A droite, nous avons présenté la vue en surface de ces structures et à gauche la vue de haut à fort grossissement entre deux facettes de deux pyramides voisines. On voit clairement que les pyramides sont entièrement recouvertes de nanostructures de Si avec une haute densité. On observe une légère différence de concentration des fosses, au sommet et aux bords des pyramides par rapport à celles des facettes et des vallées.

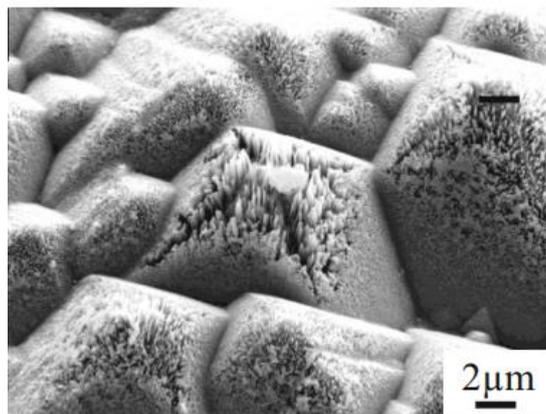
Singh et all [129], ont obtenu une grande différence de concentration de fosses au sommet et aux bords des pyramides par rapport à celles sur les facettes et les vallées (voir la figure 2.18) et ils ont expliqué ce phénomène par le fait que de grosse taille de nanoparticules d'Ag à forte concentration ont tendance à se déposer au sommet et aux bords des facettes que sur les vallées des pyramides, ce qui conduit à une vitesse de gravure plus rapide sur ces sites. Ce phénomène

## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

peut être expliqué sur la base des concepts d'énergie libre de surface (ELS). Dans notre cas, les substrats ont subi un traitement supplémentaire au piranha avant la formation des nanostructures. Cette oxydation supplémentaire de la surface permet de contrôler la morphologie des nanoparticules d'argent déposées sur les pyramides. En effet, ceci réduit considérablement la formation de gros flocons d'argent notamment au sommet et sur les bords. Cela permet la formation de NFSis uniformes et à haute densité sur ces sites. La longueur des nanofils formés est d'environ 800 nm au sommet, 450 nm au niveau des facettes et 250 nm au niveau des vallées ce qui est conforme aux concepts ELS.



**Figure 2.17 :** Vue en surface des images MEB de la structure binaire (a) vue de haut entre deux facettes (111) de deux pyramides voisines (b) vue en surface de la structure binaire.



**Figure 2.18 :** Structure binaire obtenue par Singh et all [129].

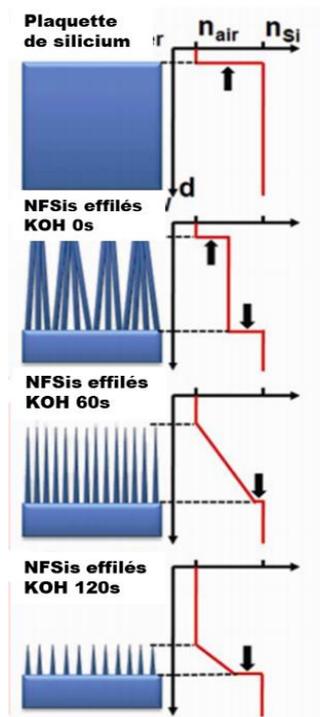
### 2.2.2.5 Effilage (Tapering) dans la solution de NaOH

Nous avons expliqué précédemment que la densité élevée des nanofils et leurs agglomérations entraîneront des difficultés dans la fabrication de la jonction PN, car dans notre étude nous essayons de réaliser une hétérostructure cœur-coquille PEDOT :PSS/ NFSis. Afin d'éviter une

## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

énorme vitesse de recombinaison de surface, nous avons tenté de réduire la longueur des NFSis à 800 nm, tout en préservant la faible réflectance. Cette longueur a permis également la suppression de l'agglomération de leurs sommets. Pour la structure PEDOT :PSS / NFSis, notre objectif est d'obtenir une couche de PEDOT :PSS entourant chaque nanofil de silicium. Cependant, les NFSis préparés sont si denses que l'espace entre les fils est trop étroit pour réaliser un dépôt conforme à l'aide de la technique spin coating. Par conséquent, un traitement dans des solutions de NaOH a été choisi pour effiler les nanofils et augmenter l'espace entre eux. Ceci permet au polymère de pénétrer plus facilement entre les nanofils et offrir donc la possibilité d'obtenir une hétérojonction de qualité. Ceci sera discuté dans le chapitre 4 lors de la fabrication de l'hétérojonction PEDOT:PSS/ NFSis.

De plus, la technique d'effilage pourrait offrir l'opportunité de conduire davantage à une diminution de la réflexion. Dans la référence [65] citée précédemment, les auteurs estiment que le processus de réduction dans la solution aqueuse de KOH de concentration 30% en poids, est capable de rendre plus pointue la pointe du nanofil de longueur 5  $\mu\text{m}$ . En conséquence, La densité de matière augmente progressivement du haut vers le bas de la couche des nanofils et entraîne une augmentation progressive de l'indice de réfraction de l'air ( $n = 1$ ) au silicium ( $n = 3,42$ ), comme le montre la Figure 2-19. Cela pourrait être la raison d'une réduction supplémentaire de la réflectance.



**Figure 2-19** : Schéma représentant la relation entre la morphologie des nanofils et le profil de l'indice de réfraction [67]

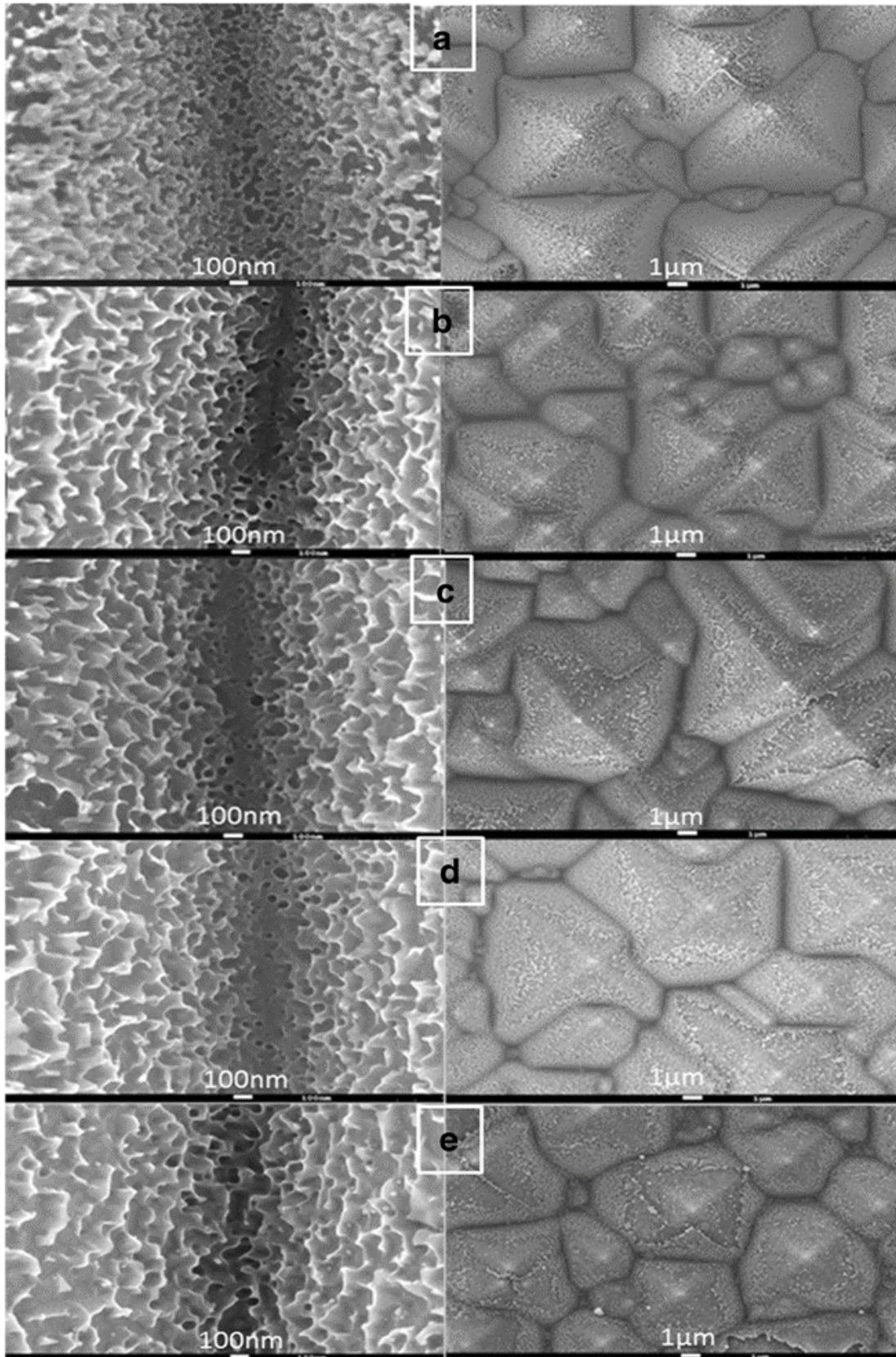
Cependant, une telle réduction de la réflexion n'est pas facile à l'obtenir sur des NFSis de type n de 800 nm avec une telle solution très agressive comme le KOH ou le NaOH.

De plus, la vitesse de gravure peut être augmentée par agitation. Cela rend difficile d'obtenir des résultats de gravure reproductibles, car toute légère secousse de l'échantillon immergé dans le bain de gravure peut faire varier la vitesse de gravure. La vitesse de gravure est encore assez rapide lorsque la solution de KOH est diluée, ce qui signifie que pendant le processus de rinçage dans l'eau désionisé, la gravure peut rester en cours en raison du reste de la solution alcaline.

Il est donc nécessaire de graver à des temps très courts sans aucune agitation et de faire en sorte que le rinçage soit rapide et abondant afin d'arrêter immédiatement la réaction d'attaque et éviter ainsi la suppression totale des nanofils.

### 2.2.2.5.a Propriétés morphologiques

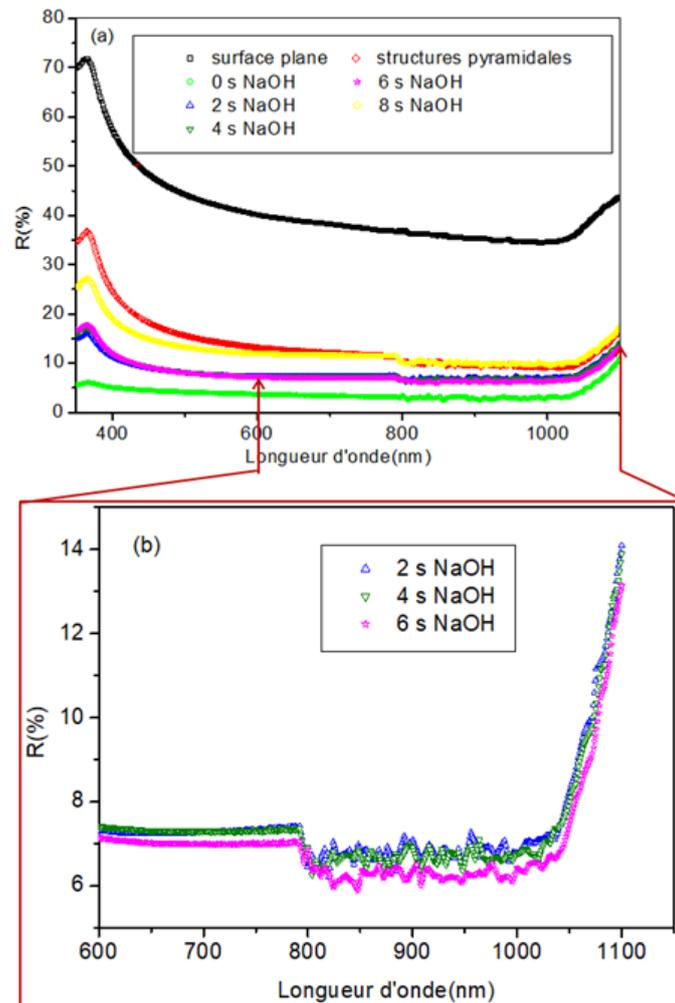
Le procédé de l'effilage des nanofils sur les NFSis du type n dans les solutions de NaOH a été réalisé pendant 4 durées, de 2 à 8 secondes, sans aucune agitation. Les observations MEB sont présentées dans la figure 2.20. Afin de voir l'effet du traitement alcalin, l'image MEB de la figure 2.17 correspondante à l'échantillon sans traitement (0 s) a été également représenté sur la même figure. Le traitement dans NaOH permet non seulement de diminuer la densité des NFSis formés sur les pyramides, mais réduit également leur rugosité de surface. Au fur et à mesure que le temps d'attaque augmente, l'espace entre ces nanostructures augmente et leur surface devient plus lisse avec une forme plus pointue. Cela permet une bonne pénétration de PEDOT: PSS entre les nanostructures conduisant à la formation d'une grande surface de jonction d'où une bonne séparation de charges. La figure 2.20b-e montre une gravure préférentielle à partir des sommets des pyramides et les bords. Cela signifie que la vitesse de gravure est plus élevée aux sommets et aux bords que les facettes. Une gravure de 8 s conduit à une disparition quasi complète des NFSis couvrant les pyramides.



**Figure 2.20** : vue en surface des structures binaires avant (a) et après attaque dans la solution NaOH a différents temps : 2 s (b), 4 s (c), 6 s (d), 8 s (e)

### 2.2.2.5.b Propriétés optiques

Les reflexions correspondantes des NFSis avec et sans l'effilage dans la solution NaOH sont représenté sur la figure la figure 2.21. A titre comparatif, les courbes de réflexion du silicium planaire et du silicium à structures pyramidales ont été également incluses sur la même figure.



**Figure 2.21 :** (a) variation de la réflexion du silicium a surface plane, du silicium a texturisation pyramidale, de la structure binaire sans (0s) et avec differents temps de traitement alcalin. (b) spectres de réflexion des substrats traités dans la solution alcaline dans la gamme de longueur d'onde 600 nm–1100 nm

La réflectivité du silicium à surface plane calculée dans la game spectrale 400 - 1100 nm était d'environ 40%. Cette valeur a été réduite à moins de 13% pour la surface à texturisation pyramidale et à ~ 3,75% pour la structure binaire NFSis /M pyramides avant effilage des nanofils avec la solution de NaOH (0 s). l'effilage pendant 8s fait augmenter significativement la reflexion au dessus de 12 % sur toute la game du spectre visible, cette valeur est proche de celle obtenue pour les substrats à texturisation pyramidale. Cela est dû à la suppression quasi-totale des nanofils de silicium comme le montrent les observations MEB. Cependant la

## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

---

reflexion a augmenté à 7,68, 7,76 et 7,47% après traitement dans cette solution pendant 2, 4 et 6 s, respectivement. Nos resultats montrent un effet de piégeage légèrement affaibli comparant aux resultats de l'éfilage des nanofils selon la reference (60) . Ceci serait du au fait que ces auteurs ont effectué un éfilage à partir des nanofils de grande longueur ce qui a permis de pouvoir bien pointer les extremités des nanofils et d'obtenir un bon gradient d'indice de refraction suite à l'augmentation progressive de la densité surfacique du haut en bas des longs nanofils d'où la réduction de la reflexion en fonction du temps d'éfilage. De plus les nanofils obtenus avait une forme d'un cone long avec un raport d'aspet elevé par raport à l'etat initial (avant l'éfilage ) et cette forme favorise mieux l'absorption de la lumière

Dans notre cas la longueur des nanofils initiale etait de 800 nm avec une structure en resau aleatoire et la solution agresive de NaOH a du supprimer quelques nanofils ( les plus courts) au lieu de les pointer d'où la forme qui tend vers des structures nanopyramidales avec un raport d'aspet diminue par raport à l'etat initial. Bien que ce traitement fait augmenter la réflectivité; cependant, la perte de lumière contribue à réduire les défauts de surface et donne la possibilité d'améliorer de plus en plus le revêtement des nanofils (elargis par la solution NaOH) par PEDOT: PSS. Par conséquent, un compromis doit être trouvé entre un meilleur revêtement des nanofils et la réflectivité. On peut noter sur la figure 2.21 b, que la plus faible réflectivité dans la gamme spectrale 600-1100 nm a été obtenue pour un temps de traitement de 6 s correspondant à une réflexion pondérée de 6,93%.

### 2.2.2.5.c Recombinaison de surface du silicium à structure binaire

La surface des plaquettes de silicium est une source de recombinaison importante à cause des nombreux défauts cristallins présents liés à la discontinuité du cristal ainsi qu'à la présence des impuretés. Ces défauts constituent ce qu'on appelle une densité d'états d'interfaces ( $D_{it}$ ), qui dans la statistique de Shokley-Read-Hall (SRH), sont caractérisés par leur position dans la bande interdite (gap), et par une section efficace ( $\sigma_{n,p}$ ). Ces pièges d'interface réduisent sensiblement la collection du courant photo-généré et par conséquent, le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque. La détermination de ces recombinaisons est obtenue expérimentalement par la mesure de la durée de vie effective. C'est le temps qui sépare la génération d'un porteur libre de sa recombinaison.

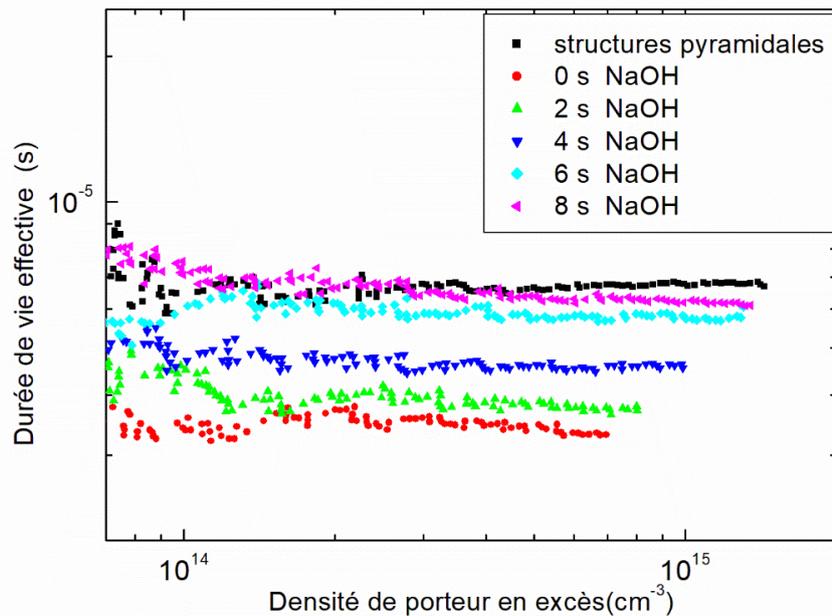
Une des techniques les plus utilisées pour mesurer la durée de vie dans le silicium est connue sous le nom de photoconductance quasi-stationnaire QSSPC (Quasi-Steady-State PhotoConductance). Cette technique est basée sur la mesure de la variation de la photoconductance  $\Delta\sigma(t)$  de l'échantillon pendant son excitation avec un flash ayant une durée ( $\approx 7ms$ )

et constante de temps ( $\approx 2\text{ms}$ ) élevées devant la durée de vie des porteurs photogénérés de l'échantillon. Cette méthode de mesure permet en pratique de mesurer des durées de vie faibles ( $< 50\mu\text{s}$ ). La durée de vie effective  $\tau_{\text{eff}}$  reflète à la fois les phénomènes de recombinaisons en volume (cœur du matériau,  $\tau_{\text{substrat}}$ ) (celle qui provient des recombinaisons SRH et Auger évoqués dans le chapitre 1) et en surface du matériau, causés par une densité surfacique de centres de recombinaison (les liaisons pendantes par exemple). Sans aller dans les détails  $\tau_{\text{eff}}$  est liée à la vitesse de recombinaison de surface par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S_{\text{eff}}}{W} \quad 2.7$$

Où  $\tau_{\text{eff}}$  est la durée de vie effective,  $\tau_b$  est la durée de vie en volume,  $S_{\text{eff}}$  est la vitesse de recombinaison de surface (VRS) et  $W$  est l'épaisseur du substrat.

Les nanofils de silicium augmentent le piégeage de la lumière mais ils ont l'inconvénient d'augmenter les recombinaisons en surface dues aux liaisons pendantes créée par la gravure chimique. Dans notre étude l'effet du traitement alcalin (l'effilage) sur la réduction de ces défauts de surface a été mis en évidence par des mesures de la durée de vie des porteurs minoritaires en fonction de leurs concentration (ou niveau d'injection  $\Delta n$ ), en comparant les durées de vie effective  $\tau_{\text{eff}}$  des structures binaires non traitées et celles dont les NFSis ont été effilés par NaOH pendants différents temps d'attaques. La technique (QSSPC) WCT-120 Lifetime Tester du fabricant Sinton instruments du CRTSE a été utilisée au cours de cette thèse. La figure 2.22 montre la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection des différents échantillons effilés pendants différents temps de gravure. Nous pouvons voir qu'au même niveau d'injection, tous les substrats à structure binaire traités au NaOH, présentent un  $\tau_{\text{eff}}$  plus élevé que celui non traité. L'augmentation de la durée de vie est attribuée à la diminution de la vitesse de recombinaison de surface puisque la recombinaison en volume est constante pour tous les échantillons. Lorsque le temps de gravure augmente, le nombre de NFSis diminue. En d'autres termes, le nombre de liaisons pendantes diminue, ce qui signifie moins de défauts de surface.



**Figure 2.22 :** Durée de vie effective en fonction du niveau d'injection des différents échantillons effilés pendant différents temps de gravure dans NaOH.

En plus de la durée de vie des porteurs minoritaires, les données QSS-PC contiennent implicitement des informations sur la tension de circuit ouvert attendue du précurseur de la cellule solaire données par des valeurs de la tension de circuit ouvert implicite ( $iV_{co}$ ). Ce paramètre est intéressant puisqu'il nous permet d'évaluer la qualité de la cellule avant métallisation et nous permet de prédire la tension de circuit ouvert de la cellule solaire hybride, son expression est calculée à partir des mesures de photoconductance à un rayonnement de 1 soleil, elle est donnée par la relation suivante :

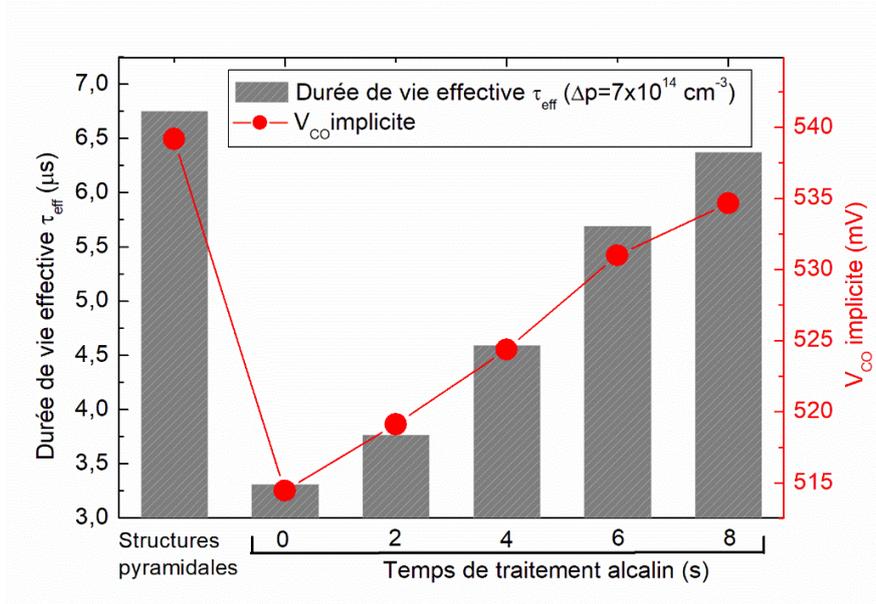
$$iV_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left[ \frac{\Delta p(N_D + \Delta p)}{ni^2} \right] \quad 2.8$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue,  $q$  est la charge électronique,  $N_D$  est la densité de dopage du donneur dans le substrat,  $ni$  est la concentration intrinsèque des porteurs minoritaires et  $\Delta p$  est leur densité excédentaire.

La figure 2.23 montre la tension de circuit ouvert implicite ( $iV_{co}$ ) et la durée de vie effective des différents échantillons à un niveau d'injection de  $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . On voit clairement que  $iV_{co}$  suit la même allure que  $\tau_{eff}$  : lorsque le temps de traitement alcalin augmente,  $\tau_{eff}$  et  $iV_{co}$  augmentent tous les deux. On peut également voir que l'échantillon traité dans la solution de NaOH pendant 8 s a les meilleures valeurs de  $\tau_{eff}$  et  $iV_{oc}$  : 6,35  $\mu\text{s}$  et 535 mV, respectivement.

## Chapitre 2 : Elaboration des nanofils de silicium

Cependant, comme mentionné sur la figure de réflexion (figure 2.21), cet échantillon montre une réflectivité élevée ( $R_w = 12\%$ ) due à la quasi disparition des nanofils de silicium. Pour cette raison, il semble que **6 s** de traitement alcalin est le temps optimal pour obtenir une faible réflectivité ( $R_w = 6,93\%$ ) et des valeurs élevées de  $\tau_{\text{eff}} = 5,75 \mu\text{s}$  et  $V_{\text{co}} \text{ implicite} = 531 \text{ mV}$ .



**Figure 2.23 :** Durée de vie effective et  $V_{\text{co}}$  implicite des différents échantillons mesurés par le QSSPC à un niveau d'injection de  $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

### Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats des procédés expérimentaux que nous avons utilisé pour l'élaboration des nanofils, les microstructures pyramidales de silicium et la structure binaire optimisée. Nous avons vu que la longueur des NFSis peut être facilement contrôlée avec la durée de gravure du fait de la relation presque linéaire entre ces deux paramètres.

Pour la réalisation de la structure binaire NFSis/Mpyramides, nous avons choisis des nanofils de longueur de 800 nm. Cette longueur semble intéressante car elle nous permet d'obtenir une réflexion plutôt faible dans toute la gamme spectrale pour une courte longueur des nanofils. Rappelons qu'une faible longueur des nanofils permet d'éviter l'agglomération de leurs sommets et la diminution de la recombinaison surfacique.

Des NFSis uniformes et sur toute la surface des micropyramides ont été obtenus grâce au prétraitement au piranha. Une faible réflexion de  $\sim 3,75\%$  a été obtenue.

Le processus d'effilage à l'aide de la solution NaOH permet d'élargir l'espace entre les nanofils tout en réduisant leur densité. Basé sur les résultats de réflexion, durée de vie et  $V_{\text{co}}$  implicite, un temps d'effilage optimal de 6 secondes a été déterminé.

## *Chapitre 3 :*

*Mesure et optimisation des  
propriétés optiques et  
électriques de PEDOT:PSS  
déposé par centrifugation  
(spin coating)*

## **Chapitre 3. Mesure et optimisation des propriétés optiques et électriques de pedot:pss déposé par centrifugation (spin coating)**

### **Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'amélioration des propriétés optiques et électriques des films PEDOT:PSS obtenus à partir d'une solution polymère commerciale, et déposés par centrifugation en utilisant une tournette (spin coating).

Un dopage secondaire a été appliqué au polymère grâce aux solvants organiques polaires. Leurs influences sur les propriétés optiques, électriques et structurales ont été évaluées et expliquées à partir de l'analyse de leurs transmissivités, morphologies, conductivités, et structurales en fonction de l'épaisseur des couches déposées.

### **3.1 Le polymère conducteur PEDOT**

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) est une sorte de polymère conducteur. Il est obtenu essentiellement par oxydation chimique ou électrochimique de 3,4-éthylène dioxothiophène (EDOT) polymérisé à partir du 3,4-éthylène dioxothiophène (EDOT) dont la synthèse se fait industriellement par le mécanisme développé par Gogte et al en 1957 pour le 3,4-éthylènedioxythiophène-2,5-diacide carboxylique [130]. La conductivité de PEDOT dépend de sa structure conjuguée (voir Figure 3-1 (a)). Le squelette du polymère comporte alternativement des liaisons simples et doubles formées par des atomes de carbone à liaison  $\sigma$ , tandis que l'orbitale p restante du carbone se chevauche avec la liaison  $\sigma$  pour s'engager dans le système  $\pi$  conjugué. En fait, les liaisons carbone-carbone dans la structure conjuguée ne sont pas de même longueur. Certains carbones sont beaucoup plus proches les uns des autres pour former une unité de répétition. La distance externe entre l'unité de répétition est plus longue que la distance interne à l'intérieur de l'unité.

L'inégalité de géométrie résulte une bande interdite de largeur 1,5 - 1,6 eV [131]

La structure alternant les liaisons est typique de tous les polymères conducteurs [132]

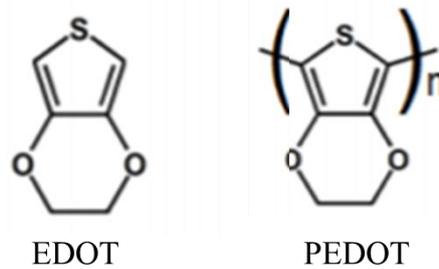


Figure 3.1 : Schéma des molécules d'EDOT et de PEDOT

### 3.2 Le polymère conducteur PEDOT:PSS

PEDOT:PSS est un composite ou un mélange de (PEDOT) et de poly (styrène sulfonate) PSS. Malheureusement, le PEDOT, n'est soluble dans aucun solvant après polymérisation. Afin d'augmenter la solubilité du PEDOT sous sa forme conductrice, il a été associé au poly(styrène acide sulfonique) PSS, un polymère soluble dans l'eau, utilisé comme contre anion lors du processus de polymérisation. L'EDOT est polymérisé avec le PSS en solution aqueuse en présence d'un agent oxydant ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) pour conduire au polymère PEDOT:PSS soluble dans l'eau. Cette dispersion donne après dépôt et séchage un matériau relativement stable à l'environnement, mais sensible à l'humidité. De plus, PEDOT:PSS est disponible dans le commerce sous plusieurs formulations suivant les additifs supplémentaires rajoutés.

La conductivité électrique du PEDOT : PSS est due au composant PEDOT, tandis que le PSS est un isolant électrique. Les groupes polymères PEDOT cationiques hydrophobes et hautement conducteurs sont adsorbés sur des chaînes polyélectrolytes PSS anioniques.

Dans la structure secondaire formée, des composants PEDOT et PSS isolés sont présents, Le poids moléculaire du PEDOT est plutôt faible (2000–4000), comparé à celui du PSS (~ 400 000). Ainsi, un court segment PEDOT se fixe à une longue chaîne PSS comme indiqué sur la figure 3.2. Le mélange de la structure secondaire avec de l'eau conduit à la formation de particules colloïdales (structure tertiaire) qui prennent une forme enroulée, est constituées jusqu'à 90-95% d'eau avec des groupes PEDOT hydrophobes situés au centre de la particule entourée d'eau et de PSS anionique. Ces particules colloïdales sont les éléments constitutifs des films et revêtements conducteurs PEDOT:PSS (structure quaternaire)

Les deux composants de la structure complexe du polymère PEDOT:PSS peuvent être mélangés dans diverses proportions allant de 1 :2,5 (pH 1,5-2,5) jusqu'à 1:20 (pH 7,0). Cette proportion contrôle la distance entre les clusters PEDOT:PSS le long de la chaîne PSS.[133] [134].

### Chapitre 3 : Mesure et optimisation des propriétés optique et électriques et pedot:pss déposé par centrifugation (spin coating)

Une distance de particules PEDOT plus grande le long de la chaîne PSS entraîne une conductivité plus faible. Le PSS peut également être produit avec une longueur de chaîne plus courte.

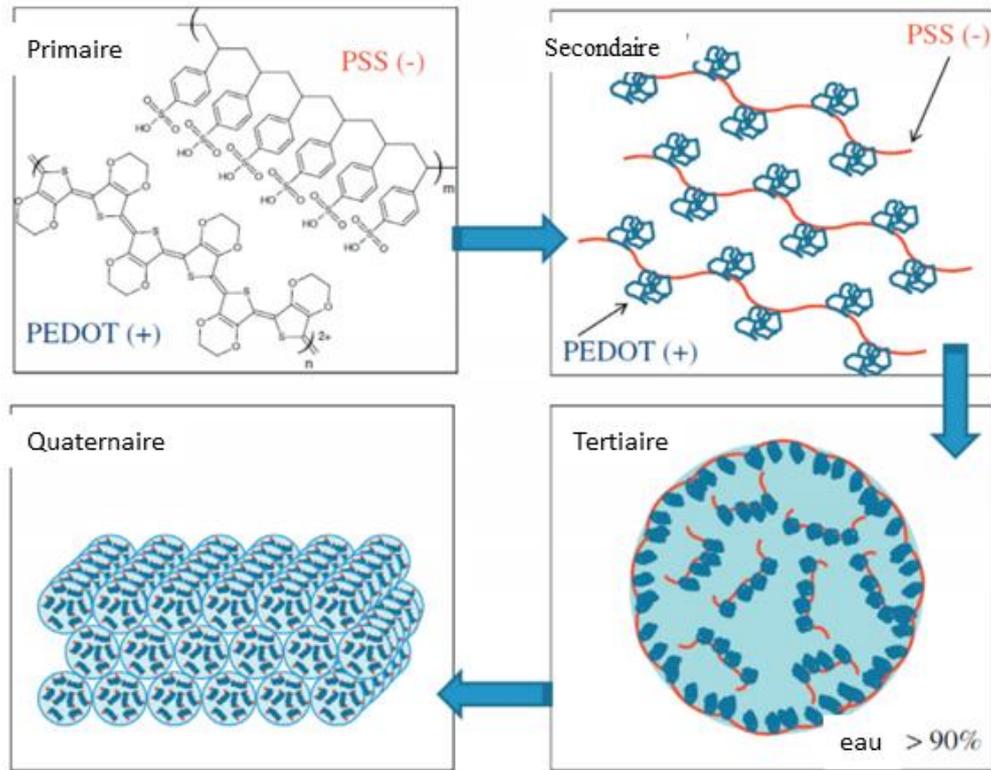


Figure 3.2 : structure de PEDOT : PSS.[133] [134].

Globalement, les grains de PEDOT:PSS dispersés dans le milieu aqueux peuvent être grossièrement imaginés comme une sorte de nanoparticule noyau-coquille: PEDOT est le noyau conducteur et hydrophobe enveloppé de la coquille PSS isolante et hydrophile.

Cette structure unique en forme de noyau-coquille a des effets très importants sur la propriété électrique du film mince PEDOT:PSS après séchage.

#### 3.2.1 Conductivité du film PEDOT:PSS

Les particules de gel individuels ou des grains (un gel est un réseau polymère gonflé par un solvant) sont répartis de manière aléatoire dans la dispersion PEDOT :PSS.

Lors du séchage du film déposé, il se produit un certain rétrécissement latéral et ainsi une diminution considérable de l'épaisseur. La liaison hydrogène entre les groupes  $\text{HSO}_3$  de l'enveloppe externe des particules de gel individuelles riche en PSS favorise la cohésion entre

les particules de gel dans le film séché. Cependant, l'existence d'une telle coquille isolante de PSS est un problème, car elle gêne la conduction électrique inter-grains dans le film séché.

- **Mécanisme de la conductivité de PEDOT:PSS.**

Le PEDOT dans son état neutre, a une faible conductivité. Similaire au semi-conducteur inorganique où un dopage est réalisé afin d'améliorer sa conductivité électrique.

Cependant, le concept de dopage dans le polymère conducteur est différent de ce du semi-conducteur inorganique. Le dopage dans un semi-conducteur inorganique est l'introduction d'atomes étrangers, tandis que le processus de dopage dans le polymère est la réaction d'oxydation de la chaîne polymère comme indiqué sur la figure 3-3.

Pendant l'oxydation, le polymère devient chargé positivement et contrebalancé électroniquement par des anions comme le  $\text{PSS}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  et ainsi de suite.

Le modèle du polymère PEDOT avec les contre-ions est illustré à la figure 3-4.

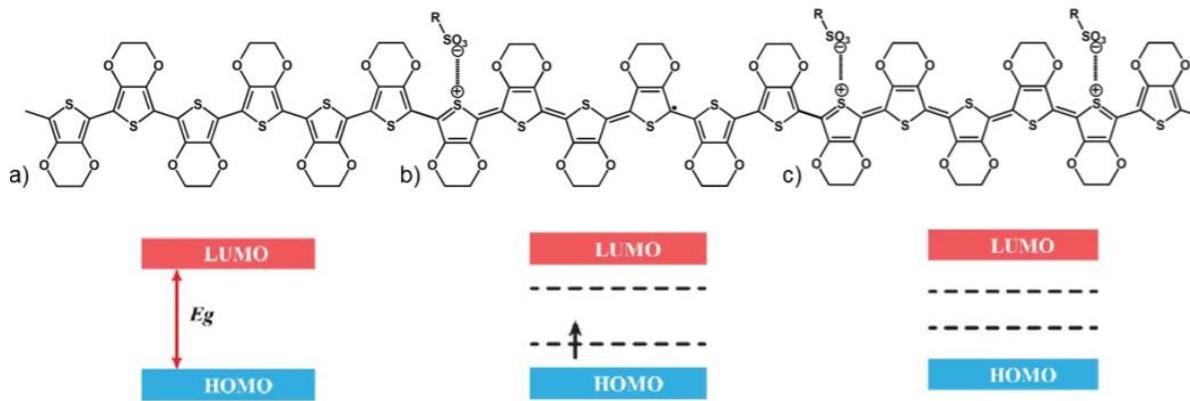
L'oxydation du polymère provoque une déformation de la chaîne carbonée et crée de nouveaux états électroniques dans la bande interdite du polymère. Avec l'ampleur de l'oxydation, le polaron, le bipolaron et le soliton apparaissent dans la bande interdite en séquence - voir Figure 3-3. Comme les semi-conducteurs inorganiques, les états nouvellement créés augmentent la conductivité du polymère en raison des charges stockées à ces niveaux [135]

Ces états polaroniques comprennent une charge et un champ de distorsion ou de polarisation du réseau associé. La conductivité de PEDOT:PSS peut être décrite par des modèles de polymères désordonnés, qui sont communément appelés modèle du "saut à distance variable" (ou VRH pour Variable Range Hopping) [136, 137].

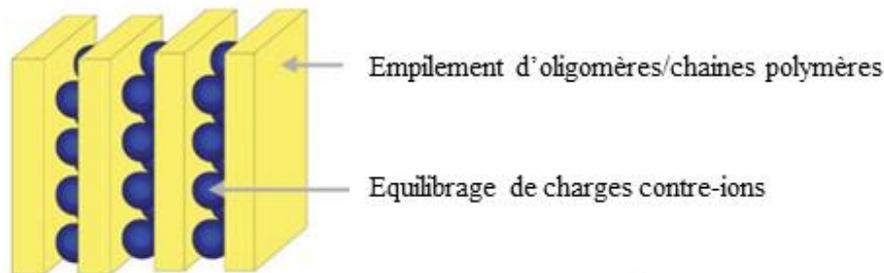
Pendant le séchage de PEDOT:PSS, une couche de PSS isolant se sépare à la surface des grains de PEDOT:PSS et représente une barrière considérable pour le transport et la séparation des porteurs de charge, influençant respectivement la conductivité du film polymère et la tension en circuit ouvert d'une cellule solaire traitée. Par conséquent, l'amélioration de la conductivité électrique de la couche de PEDOT: PSS après séchage revient à éliminer efficacement le PSS isolant.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, PSS est un polymère qui sert à disperser les segments conducteurs de PEDOT dans le milieu aqueux. Donc le retrait doit être effectuée pendant ou après la formation du film. Compte tenu de l'interaction ionique entre PEDOT et PSS expliqué ci-dessus, cette interaction doit être affaiblie pour supprimer sélectivement le PSS.

### Chapitre 3 : Mesure et optimisation des propriétés optique et électrique et pedot:pss déposé par centrifugation (spin coating)



**Figure 3.3** : Les formes possibles du PEDOT (mécanisme de conduction) : a) chaîne neutre ; b) polaron ; c) bipolaron



**Figure 3.4** : structure en pile de PEDOT. Les chaînes PEDOT sont empilées avec une distance répétée. Les contre-ions dopants sont incorporés entre les empilements [138].

Un moyen simple pour éliminer le PSS consiste à ajouter un solvant approprié dans la dispersion aqueuse de PEDOT:PSS, qui est largement connu sous le nom du «dopage secondaire».

Il a été démontré que la conductivité du PEDOT:PSS peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur simplement en ajoutant soit un solvant tel que le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou l'éthylène glycol à la solution de polymère soit par post-traitement en appliquant une solution au polymère après son dépôt. Ceci réduit la ségrégation de l'isolant PSS à la surface des grains PEDOT:PSS et entraîne une augmentation de la conductivité du polymère déjà dopé, qui peut être maintenue même après l'évaporation complète du dopant secondaire [139,140]..

Le dopage secondaire provoque généralement un changement de morphologie ou une augmentation de la cristallinité. Une gamme de produits chimiques comprenant des solvants organiques, des co-solvants [141], des liquides ioniques [142], des surfactants [143] et des sels[144] s'est avérée augmenter la conductivité des films PEDOT:PSS. La conductivité la plus

### Chapitre 3 : Mesure et optimisation des propriétés optique et électriques et pedot:pss déposé par centrifugation (spin coating)

élevée pour les films a été obtenue en post-traitement des films avec de l'acide sulfurique (4380 S / cm-1) mais l'acide fort est très destructeur pour le film [145].

En général, les propriétés souhaitables du solvant additif pour les films de PEDOT: PSS sont :

1. Un point d'ébullition élevé,
2. Une constante diélectrique élevée (faible interaction électrostatique)
3. Une solubilité dans l'eau

Ces propriétés permettent de prolonger le processus de séchage et procèdent à d'autres réarrangements moléculaires dans les films.

Différents mécanismes d'amélioration de la conductivité ont été proposés.

Premièrement, le traitement du film PEDOT: PSS par des solvants peut affecter la conformation des chaînes polymères. Lors du traitement, la structure des chaînes PEDOT passe d'une structure benzoïde à une structure quinoïde par lequel les chaînes PEDOT à structure enroulée atteignent une conformation linéaire [146]

Deuxièmement, l'effet du dopant secondaire peut conduire à une séparation de phase dans des régions isolantes riches en PSS et à la fusion des grains PEDOT: PSS pour former un réseau de conduction de PEDOT: PSS [147]

Troisièmement, le solvant peut affecter le rapport de dispersion du PEDOT : PSS à la surface du film [148]. Au cours du processus de centrifugations (spin-coating), l'excès de l'isolant PSS peut être enlevé de la surface, laissant éventuellement des grains PEDOT: PSS interconnectés comme voies de transport de charge.

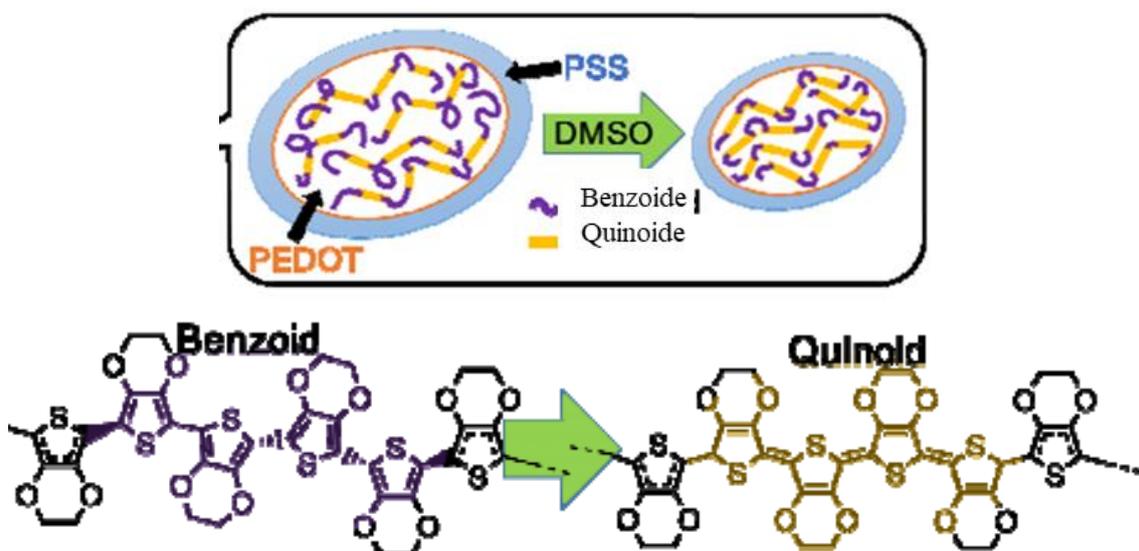


Figure 3.5 : Structures quinoïde et benzoïde de PEDOT :PSS [149].

### 3.2.2 Propriétés optiques des films PEDOT:PSS

Le PEDOT est une molécule conjuguée et possède donc une bande interdite et un spectre d'absorption distinct dans son état vierge.

En plus de l'absorption du PEDOT à charge neutre, les états polaron et bipolaron du PEDOT sont également capables d'absorber la lumière, bien qu'à des longueurs d'onde inférieures.

Les spectres d'absorption de PEDOT:PSS en fonction du potentiel électrochimique appliqué, tel que décrit par Reynolds et ses collègues, est illustré à la figure 1.7 [150, 151].

Dans ce graphique, deux pics d'absorption distincts et une large bande d'absorption peuvent être observés. Le premier pic d'absorption, à des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 725 nm, est attribué à l'état neutre du PEDOT. En raison de cette absorption, la couleur observée pour le PEDOT à charge neutre est le bleu foncé. De plus, un pic attribué au polaron peut être observé à des longueurs d'onde d'environ 725 nm à 1100 nm.

La bande d'absorption très large, absorbant principalement dans la région du proche infrarouge mais avec une queue atteignant le spectre visible, est due à l'état bipolaron du PEDOT.

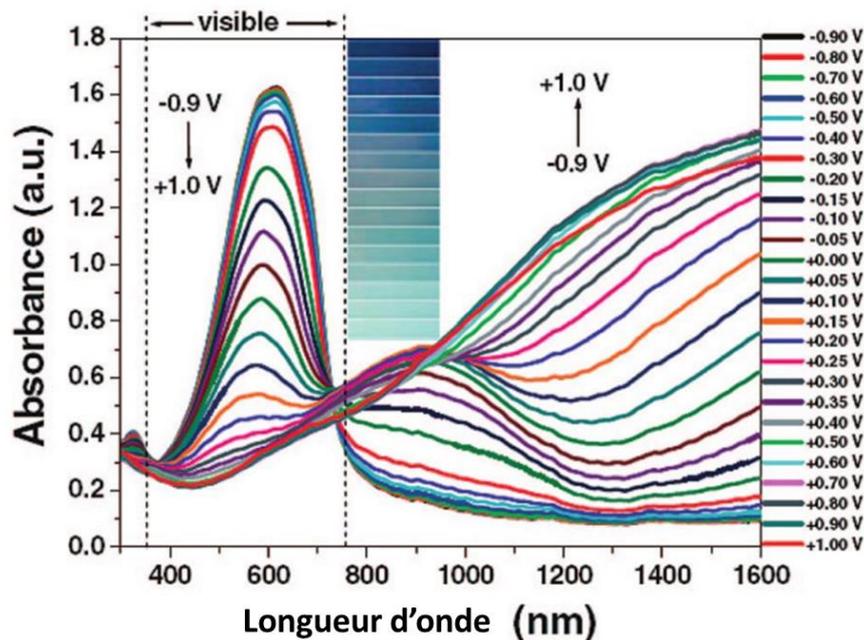


Figure 3.6 : Les spectres d'absorption de PEDOT en fonction du potentiel [150,151]. L'encart est une représentation graphique du changement de couleur sur cette plage de tension.

### 3.3 Méthodes expérimentales

PEDOT:PSS est vendu par Heraeus sous le nom de marque Clevios™ (Clevios PH1000, Heraeus Deutschland GmbH & Co.KG), qui propose différents grades avec différents rapports

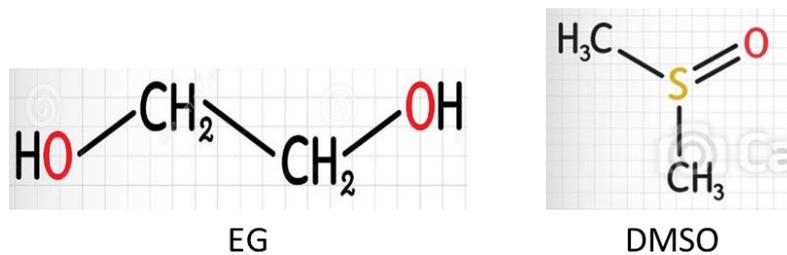
## Chapitre 3 : Mesure et optimisation des propriétés optique et électriques et pedot:pss déposé par centrifugation (spin coating)

de poids PEDOT: PSS, viscosités et conductivités insaturées variant de  $10^{-5}$  - 1 S / cm. Le populaire Clevios PH1000 a une conductivité de  $\sim 1$  S / cm, un rapport en poids PEDOT: PSS de 1 : 2,5, un point d'ébullition  $100^{\circ}\text{C}$ , un pH : 1,5-2,5 et une taille granulaire d'environ 30 nm. Le principe du dopage secondaire est présenté ci-dessus. Dans la littérature plusieurs méthodes de dopage secondaires sont utilisées [152-154].

Dans cette étude, nous avons testées deux méthodes de dopage secondaire :

- le "dopage par addition" : addition de dopant dans la solution initiale de PH1000, qui est ensuite mélangée, déposée à la tournette et séchée ;
- le "dopage par traitement" : immersion du film de polymère sec dans un bain de solvant puis séchage dans un four. Le dopage par traitement a permis la dégradation de la couche polymère déposée (décollement de la couche du substrat). Cependant uniquement les résultats du dopage par addition ont été exposés dans cette partie du travail.

Les solvants testés comme dopants secondaires sont 5% Diméthylsulfoxyde (DMSO) et 6% éthylène glycol (EG). Ils sont présentés dans la figure 3.7.



**Figure 3.7** : Structures de l'éthylène glycol (EG), et de diméthylsulfoxyde (DMSO)

### 3.3.1 Techniques d'élaboration

#### 3.3.1.1 Préparation du substrat

Le dépôt de PEDOT:PSS a été effectué en utilisant une tournette de marque VTC100C2 par MTI corporation disponible au niveau du laboratoire du CRTSE.



Figure 3.8 : VTC100C2 SPIN COATER

Nous avons utilisé deux types de substrats (le verre et le silicium) pour les mesures optiques (transmission), électriques (conductivité), structurale (spectroscopie RAMAN) et morphologique (microscopie électronique à balayage).

Les étapes de nettoyage pour le silicium ont été décrites dans le chapitre 2.

Les substrats de verre ont été découpés, et nettoyés comme suit :

- Nettoyage au détergent à l'ultrason et rinçage à l'eau désionisée
- Acétone pendant 15 minutes à 40°C
- IPA pendant 15 minutes à 40°C
- Rinçage à l'eau désionisée (18 M $\Omega$ .cm)

### 3.3.1.2 Préparation de la solution PEDOT:PSS et formation de la couche polymère

Le dépôt par tournette (ou enduction centrifuge) exploite la force centrifuge générée par la rotation du substrat. Combiné à la tension superficielle de la solution elle élimine l'excès de solution pour obtenir une couche mince à sa surface. Le principe est illustré sur la figure 3.9.

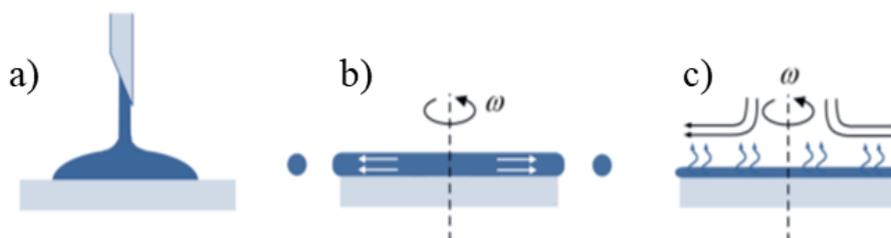


Figure 3.9 : Schéma explicatif du dépôt à la tournette : (a) dépôt de la solution sur le substrat. (b) accélération du substrat et expulsion du fluide (c) évaporation du solvant à vitesse constante.

### Chapitre 3 : Mesure et optimisation des propriétés optique et électriques et PEDOT:PSS déposé par centrifugation (spin coating)

---

Il existe un certain nombre de considérations lors du dépôt par centrifugation de PEDOT:PSS, telles que la vitesse et le temps de rotation, et l'application de solution via un dépôt statique ou dynamique, qui peuvent toutes affecter les performances du dispositif. Une considération majeure est l'épaisseur du film ( $t$ ), qui est liée à la vitesse de rotation ( $w$ ) par :

$$t \propto 1/\sqrt{w} \quad [155] \quad 3.1$$

La vitesse de séchage liée au temps et à la vitesse de rotation est importante pour la cristallisation des films. Un taux de séchage élevé peut étouffer les mouvements moléculaires dans une configuration thermodynamiquement défavorable, limitant ainsi le transport inter chaîne. PEDOT:PSS est un polymère très ductile ; pour surmonter ce problème et assurer un bon mouillage de PEDOT:PSS sur les substrats Si et verre, les solutions de PEDOT:PSS sont préalablement mélangées avec une petite quantité de Triton X-100 (surfactant) avant leurs dépôts [156] [157].

Afin d'éliminer les agglomérations. La solution commerciale de PEDOT:PSS PH1000 mélangée au solvants organiques, est filtrée en utilisant un filtre dont la taille des pores est de 0.45  $\mu\text{m}$ . Le mélange PEDOT:PSS/dopants est ensuite agité pendant 20 heures sur une plaque chauffante à 30°C. La solution résultante est ensuite prélevée avec une seringue pour couvrir la surface de dépôt.

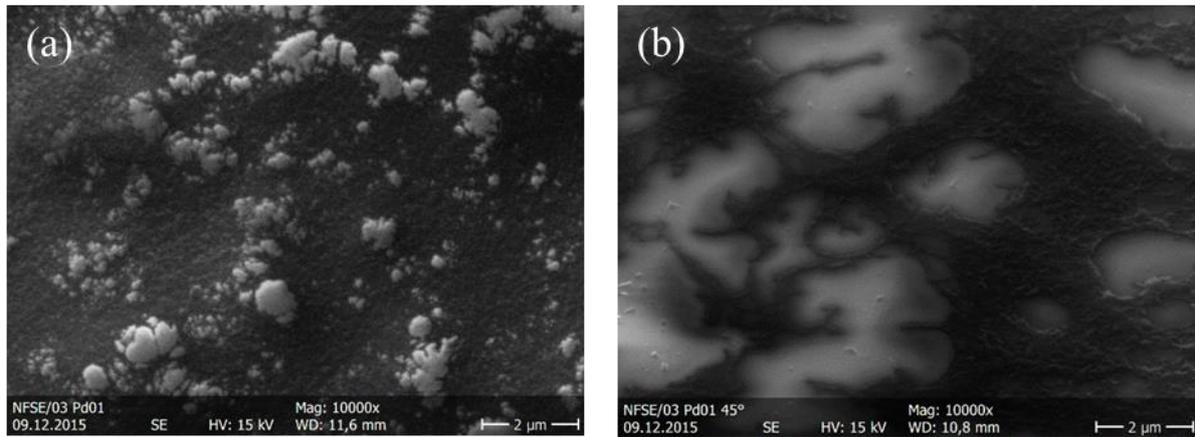
Les conditions de dépôt sur une surface plane sont les suivantes :

- vitesse de rotation : 3000 tour.min<sup>-1</sup> (RPM)
- accélération : 300 tr/min.s<sup>-1</sup>
- durée de dépôt : 60 s
- recuit à 140 °C pendant 10 min après le dépôt.

La couche obtenue est homogène sur toute la surface de l'échantillon. Les effets de bords entraînent la présence d'une surépaisseur sur les bords de l'échantillon.

#### 3.3.2 Résultats et discussion

La nature hygroscopique de PEDOT:PSS nous a emmené à caractériser les films juste après leurs dépôt. La figure 3.10 montre l'état de surface des couches de PEDOT:PSS stockées sous atmosphère pendant quelques jours et visualisées au MEB.

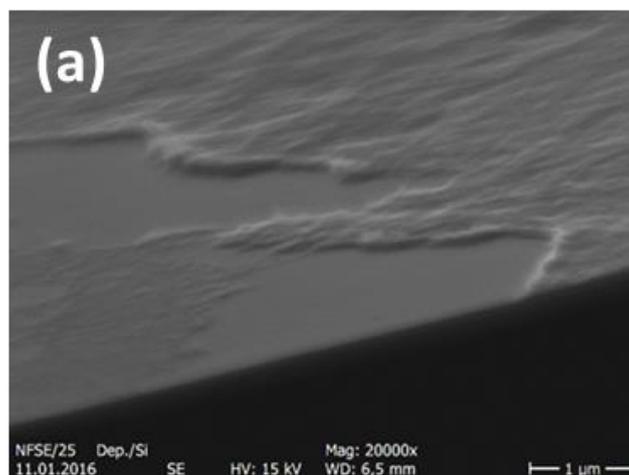


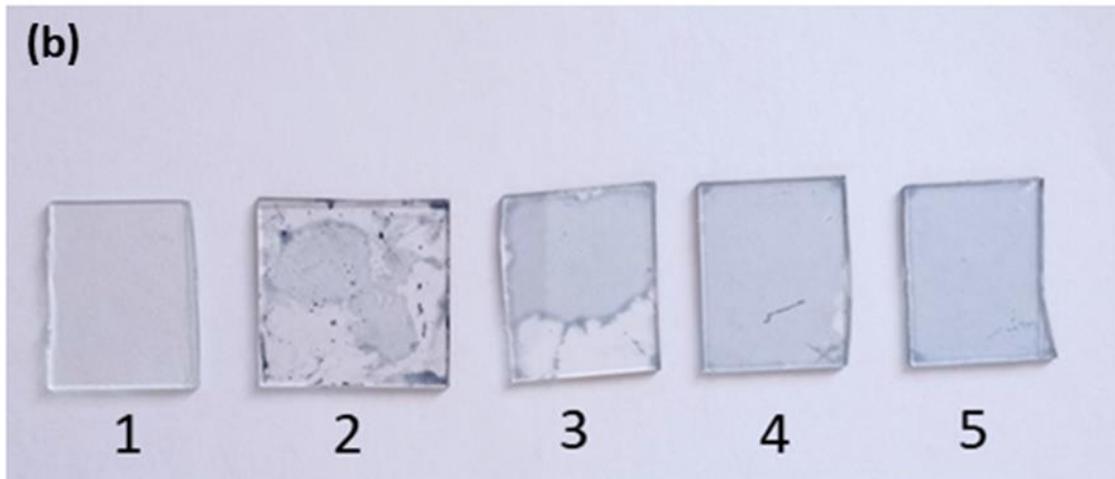
**Figure 3.10** : Caractère hygroscopique de PEDOT:PSS (a) image MEB de la couche PEDOT :PSS gonflée à cause de l'humidité (b) même image MEB vue sous un autre angle.

### 3.3.2.1 Effet du surfactant Triton X-100

L'état de surface de la couche PEDOT:PSS déposée sur du silicium sans l'ajout de triton X-100 est montré sur l'image MEB de la figure 3.11 (a). Sans traitement préalable par "triton Triton X-100", le polymère se rétracte lorsque le solvant s'évapore et la couche n'est plus continue. L'état de surface de cette couche est aussi représenté sur des photos prises sur du verre avant et après l'ajout de ce surfactant. Elles sont représentées sur les figures 3.11 (b).

Sans ajout de Triton X-100, le film PEDOT: PSS est assez rugueux et ne peut pas couvrir tout le substrat. En ajoutant le Triton X-100, l'adhésion du polymère conjugué PEDOT:PSS a été amélioré. Ceci permettra une suppression de la génération de défauts à l'interface n-Si/PEDOT:PSS lors de la réalisation des cellules solaires hybrides.



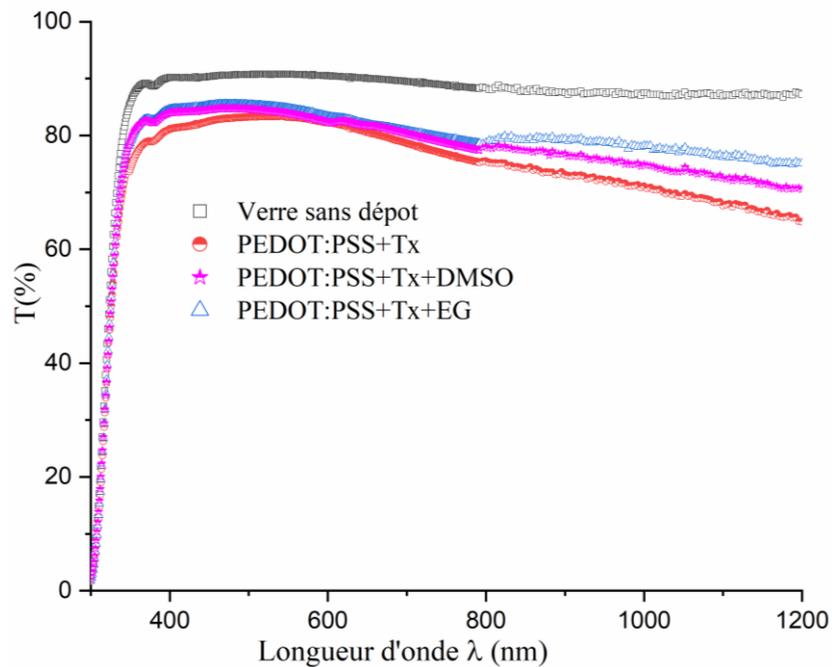


**Figure 3.11** : Etat de surface de la couche PEDOT:PSS avant et après ajout de triton X-100 : (a) Caractère ductile de PEDOT:PSS avant ajout de triton X-100 visualisé au MEB, (b)1 verre sans dépôt, (b)2 et (b)3 état de surface de la couche PEDOT:PSS avant ajout de triton X-100 ; (b)4 et (b)5 après ajout de triton X-100

### 3.3.2.2 Propriétés optiques (Mesure de transmission)

Les propriétés optiques des films déposés après ajout de dopants secondaires DMSO et EG, sont étudiées en mesurant leurs transmissions dans la gamme 300-1200 nm grâce à la spectrophotomètre UV-visible. Les mesures concernant les dépôts de PEDOT:PSS sur verre sont représentées sur la figure 3.12.

D'après les spectres de transmission on voit clairement que les films PEDOT:PSS ont montré une bonne transparence dans la gamme du visible, en particulier dans la gamme de longueurs d'onde de 400 à 800 nm, qui est la principale région d'absorption du silicium. Cela permettra aux photons de pénétrer et d'être absorbés par le silicium après la réalisation de la cellule solaire.



**Figure 3.12:** Spectre de transmission des couches PEDOT:PSS sur verre.

Afin de connaître la proportion de lumière absorbée ou réfléchiée par les couches dopées, nous avons représenté à titre de comparaison les valeurs de transmittance de chaque couche à la longueur d'onde de 500 nm. Elles sont représentées dans le tableau 3. 1.

Comme indiqué, on a observé une différence de 2 et 3 % dans la transmittance par rapport au film sans solvant pour les films PEDOTPSS+Tx+DMSO et PEDOTPSS+Tx+EG respectivement.

**Tableau 3.1:** Transmittance optique de PEDOT:PSS dopé avec différents solvants, mesurée à 500 nm.

Couche déposée	Transmittance
PEDOTPSS+Tx	78,60616
PEDOTPSS+Tx+DMSO	80,32854
PEDOTPSS+Tx+EG	80,73429

### 3.3.2.3 Etude de la conductivité de PEDOT:PSS

#### 3.3.2.3.a. Mesure par la méthode des quatre pointes

La mesure de la conductivité électrique de couches dopées au solvant organiques DMSO et EG sont effectuées par la méthode dite "quatre pointes" (Résistivimètre CMT-SR2000N

### Chapitre 3 : Mesure et optimisation des propriétés optique et électriques et pedot:pss déposé par centrifugation (spin coating)

Chang.Minco Ltd) disponible au CRTSE. Le principe de la mesure, qui peut se décliner en différentes géométries, est de poser quatre points métalliques sur l'échantillon. Un courant circule entre deux points et la différence de potentiel est mesurée entre les deux autres points. Des considérations géométriques (prenant en compte la taille et la géométrie de l'échantillon par rapport aux pointes de mesure) permettent de remonter à la résistance carrée  $R_{\square}$  puis à la conductivité  $\sigma$  en connaissant l'épaisseur ( $e$ ) de la couche déposée.

L'expression de la conductivité est donnée par :

$$\sigma = \frac{1}{eR_{\square}} \quad [158] \quad 3.2$$

Les mesures de l'épaisseur de la couche PEDOT:PSS ont été effectuées grâce au profilomètre optique.

Pour une vitesse de rotation de 3000 tr/min et un temps de rotation de 60 s, les valeurs de la conductivité électrique mesurées pour différents dopages secondaires sont représentées dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2:** Conductivité électrique des couches PEDOT :PSS en fonction du dopant secondaire.

	Épaisseur (nm)	$R_{\square}(\Omega/\square)$	$\sigma (S \text{ cm}^{-1})$	Point d'ébullition (°C)	Constante diélectrique ( $\epsilon$ )
<b>PEDOT:PSS+Tx</b>	194±9	118150	0.45		
<b>PEDOT:PSS+Tx+DMSO</b>	140±.7	140	507,665	189	47
<b>PEDOT:PSS+Tx+EG</b>	84	169	696,1364	195	37,7

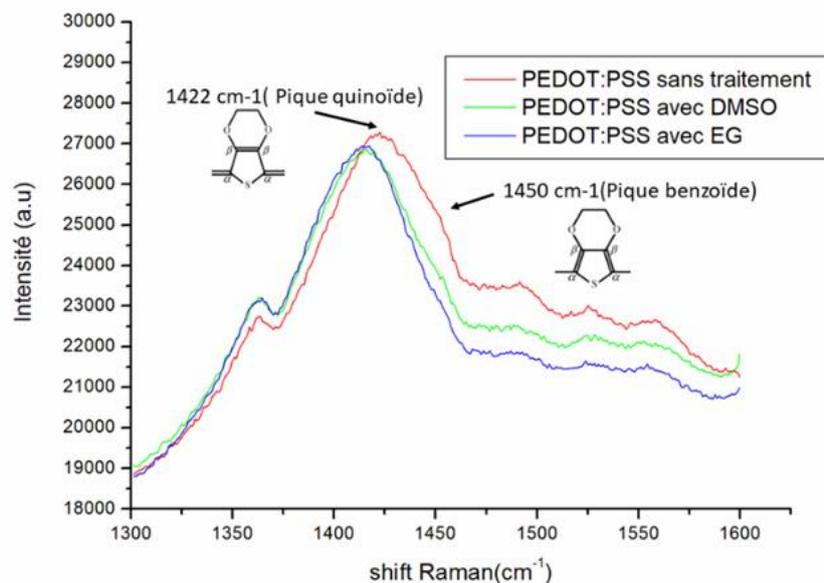
On peut voir sur le tableau 3.2 que la conductivité électrique moyenne augmente considérablement de 0,45 pour la couche non dopée, à environ 508 et 696  $S \text{ cm}^{-1}$  après ajout du DMSO et l'EG respectivement.

Kim et al [159], ont proposé que les solvants polaires avec une constante diélectrique plus élevée conduisent à un effet d'écran entre les chaînes PEDOT et les contre-ions PSS. Par conséquent, l'effet d'écran améliore le taux de saut dans le système PEDOT:PSS. Dans notre travail nous avons trouvé que le film traité à l'éthylène glycol ( $\epsilon=37,7$ ) a une conductivité supérieure au film traité avec DMSO ( $\epsilon=47$ ). Notre résultat est en accord avec les travaux de J. Ouyang et al [160]. Ces auteurs ont obtenu une meilleure conductivité pour des couches dopées dont la constante diélectrique n'était pas la plus élevée.

#### 3.3.2.3.b Spectroscopie Raman

### Chapitre 3 : Mesure et optimisation des propriétés optique et électriques et pedot:pss déposé par centrifugation (spin coating)

Afin de mieux comprendre l'augmentation de la conductivité par l'EG, nous avons étudié l'effet des solvants additifs sur les arrangements moléculaires de PEDOT:PSS en utilisant la spectroscopie Raman (mesures effectuées à température ambiante à l'aide d'un laser Ar+632,8 nm (Horiba Jobin-Yvon Raman)). Les résultats sont affichés sur la figure 3.13. Pour le film PEDOT:PSS sans traitement, un pic principal est observé à  $1422\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement à  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux caractéristiques sont associées aux modes de vibration d'étirement  $C\alpha=C\beta$  et  $C\alpha-C\beta$  des structures quinoïde et benzoïque dans les anneaux du thiophène, respectivement [161,162]. Pour les films obtenus avec les additifs DMSO et EG, l'épaulement associé à la structure benzoïque disparaît. Ceci est plus clairement observé dans le cas de l'additif EG avec un pic quinoïde plus étroit.



**Figure 3.13:** Spectres Raman ( $\lambda_{\text{excitation}} = 632,8\text{ nm}$ ) des films PEDOT:PSS sans et avec dopage secondaire avec DMSO et EG.

Ainsi, les solvants EG et DMSO permettent la transformation de la structure résonante de la chaîne PEDOT de la structure benzoïque à la structure quinoïde. La transformation de la structure des cycles thiophène devrait également affecter la transformation conformationnelle des chaînes polymères [163, 164]. La structure quinoïde favorise la structure linéaire que la structure en spirale des chaînes PEDOT, ce qui est l'inverse pour la structure benzoïque. Dans la structure linéaire, les cycles thiophène voisins dans les chaînes polymère sont orientés presque dans le même plan, donc les électrons  $\pi$  conjugués doivent être délocalisés sur toute la

### **Chapitre 3 : Mesure et optimisation des propriétés optique et électriques et pedot:pss déposé par centrifugation (spin coating)**

---

chaîne polymère. Ainsi, la structure linéaire de la chaîne PEDOT a une mobilité des porteurs de charge supérieure à la structure en bobine [165], qui peut être responsable de l'amélioration de la conductivité.

#### **Conclusion**

Dans cette partie de travail nous avons pu améliorer la conductivité électrique de PEDOT:PSS grâce au dopage au DMSO et l'EG. Nous avons constaté que le dopage avec ces deux solvants permet d'obtenir des films à grande transmission. Ainsi, les rayons incidents vont mieux traverser la couche du polymère pour atteindre l'absorbant qui est le silicium.

Le dopage à l'EG nous donne une meilleure conductivité comparant au dopage au DMSO. Pour la réalisation des cellules solaires nous allons utiliser des couches de PEDOT:PSS dopées à l'EG.

## *Chapitre 4 :*

*Réalisation et caractérisation  
des cellules solaires à  
hétérostructures de type  
pedot:pss/si*

## **Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation des cellules solaires a hétérostructures de type PEDOT:PSS/Si**

### **Introduction**

Dans cette partie de thèse nous essayons de réaliser des cellules solaires hybrides basées sur des hétérostructures PESOT:PSS/Si qui jouent le rôle de jonction de type pn. L'élaboration des nanofils, la texturisation pyramidale et la structure binaire optimisée ont été décrites dans le chapitre 2. Nous avons vu que le procédé d'effilage des nanofils dans des solutions de NaOH a permis d'obtenir une structure binaire optimale qui a donné une faible réflexion des rayons incidents et des propriétés électriques améliorées par rapport à la structure binaire sans effilage. Dans ce chapitre l'effet de l'effilage sur l'adhérence du polymère PEDOT:PSS a été démontré et la cellule solaire correspondante **Ag/PEDOT:PSS/NFSis/Mpyramides/Al** a été fabriquée et caractérisée.

Afin de voir l'effet de la texturisation à nanofils sur l'amélioration des performances du dispositif photovoltaïque, des cellules solaires de surface plane et de texturisation pyramidale ont été fabriquées à titre de comparaison.

### **4.1 Etapes de fabrication**

Comme présenté sur le schéma de la figure 4.1 les étapes de fabrication des cellules solaires hybrides sont décrites comme suit :

- Dépôt de PEDOT:PSS (mélangé avec du Triton X-100 et de l'éthylène glycol) par centrifugation sur les substrats de Si à surface plane, à texturisation pyramidale et structure binaire

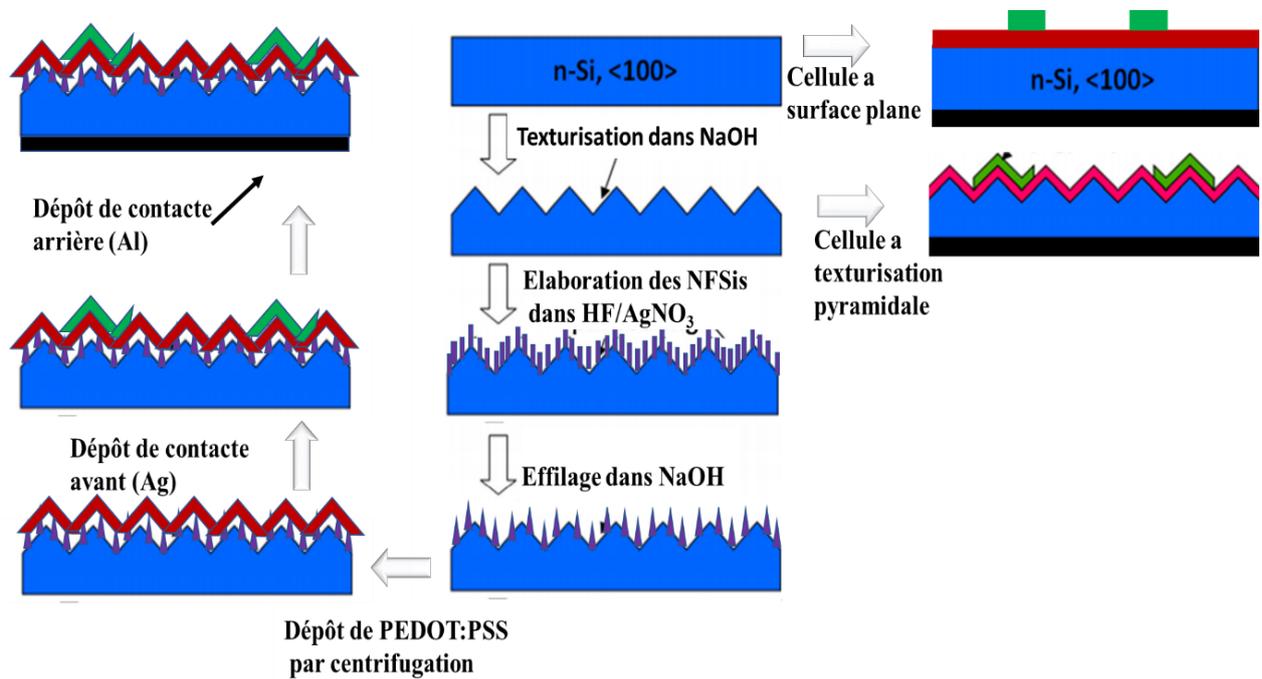
Pour une bonne adhérence du PEDOT:PSS sur la surface de Si, une couche de SiO<sub>x</sub> ultra-mince a été créée sur la surface de Si avant le revêtement avec le polymère.

- Recuits à 140 °C pendant 10 min
- Dépôt de contact avant par évaporation d'argent (Ag) à travers un masque avec un motif en forme de grille en utilisant un évaporateur sous vide.
- Dépôt d'aluminium sur la face arrière du Si comme contact arrière.

Toutes les structures binaires sont fabriquées en utilisant des NFSis de longueur 800 nm (élaborés avec la méthode MACE en une seule étape dans un mélange 5.6M HF-0.023M AgNO<sub>3</sub> à température ambiante pendant 10min) élaborés sur une surface à texturisation pyramidale (élaborée dans 5% (w/w) NaOH/ 7% (v/v) (IPA)/ H<sub>2</sub>O à 75 °C pendant 30 min).

## Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation des cellules solaires a hétérostructures de type PEDOT:PSS/Si

Cependant avant le dépôt de PEDOT:PSS sur ces structures binaires nous avons optimisé le dépôt sur du Si à surface plane.



**Figure 4.1 :** Schéma de fabrication des trois types de cellule solaires hybride (surface plane, à texturisation pyramidale et a structure binaire).

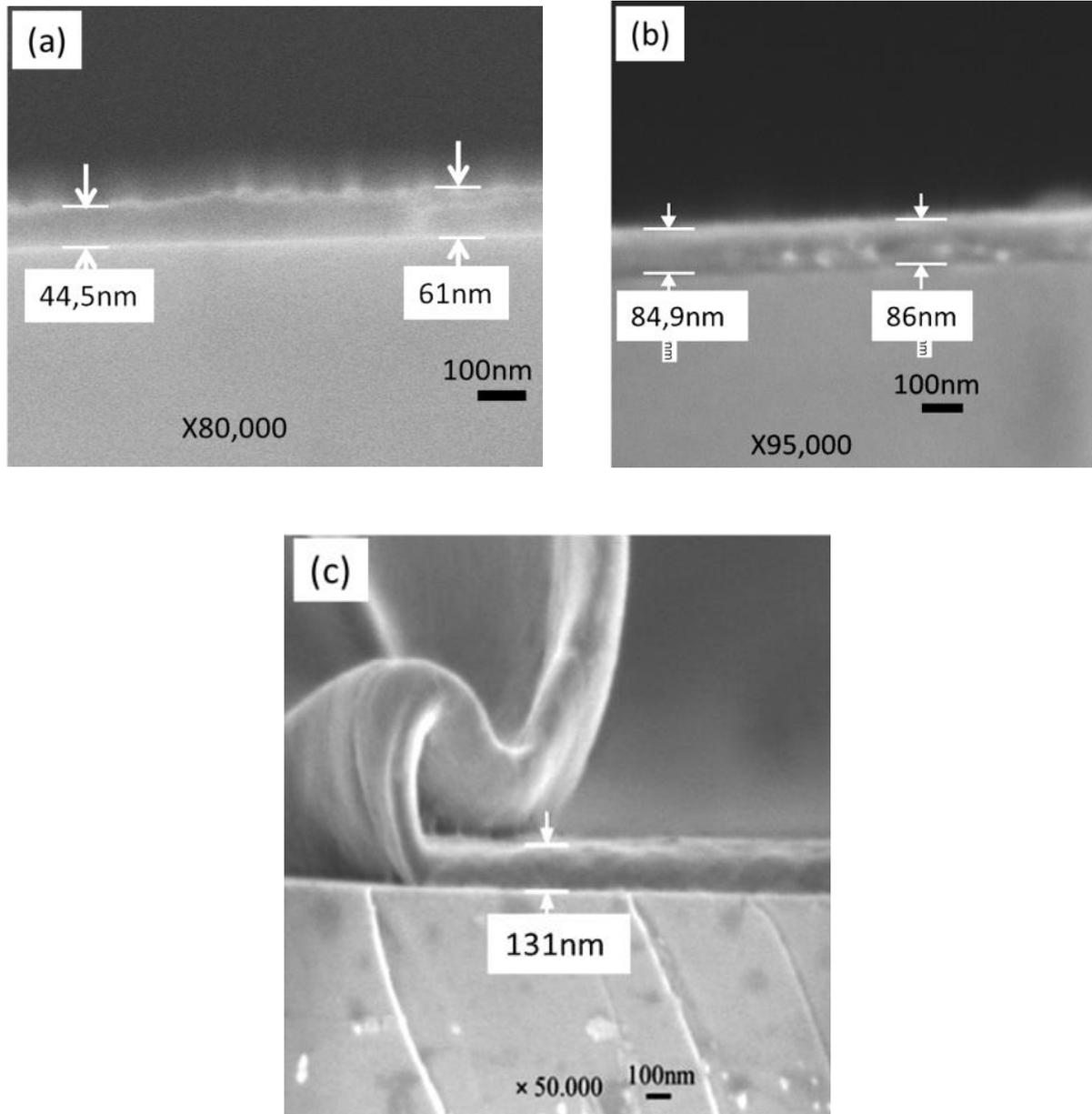
### 4.2 Cellules solaires à surface plane ; effet du temps de repos de PEDOT:PSS avant centrifugation.

L'épaisseur de PEDOT:PSS déposée par spin coating joue un rôle important dans les performances des cellules solaires hybrides. Une couche très épaisse perdra sa transparence et elle peut bloquer la pénétration des photons incidents. Une couche très mince avec une mauvaise conductivité ne permet pas de transporter efficacement les trous sur la face avant car PEDOT:PSS est responsable des échanges des porteurs de charge [166]. D'où la nécessité de contrôler l'épaisseur de la couche déposée par centrifugation. Dans ce travail, nous démontrons l'augmentation de l'épaisseur du film PEDOT:PSS avec l'augmentation du temps de repos avant de démarrer sa centrifugation. L'effet du temps de repos sur les propriétés optique et électrique de la cellule solaire hybride sera également démontré.

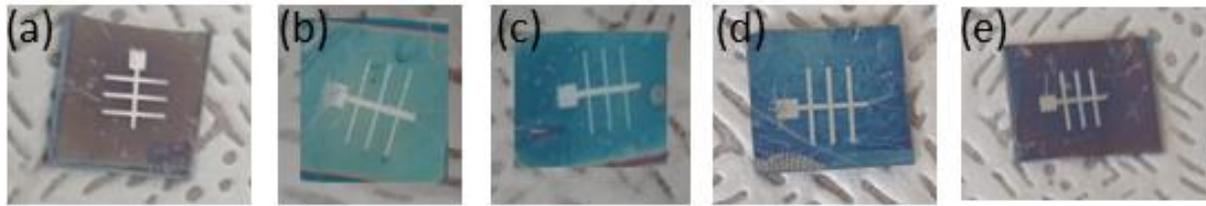
La figure 4.2 montre l'image MEB en section transversale des dépôts de PEDOT:PSS en fonction du temps de repos. Nous pouvons voir que l'épaisseur de la couche PEDOT:PSS augmente avec l'augmentation du temps de repos avant centrifugation à la tournette. Après 3 min de repos, la surface de Si est recouverte uniformément d'une couche de PEDOT:PSS d'une épaisseur de 131nm . Le temps de repos avant centrifugation a permis la réorganisation des

## Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation des cellules solaires a hétérostructures de type PEDOT:PSS/Si

chaines polymères et ainsi son uniformité. Ce résultat est perceptible sur les photos des cellules solaires correspondantes représentées sur la figure 4.3. En effet les dispositifs solaires présentent différentes couleurs de couches déposées qui sont directement liées à leurs épaisseurs.



**Figure 4.2 :** Vues au MEB en section transversale du Si couvert par un film PEDOT:PSS pour différents temps de repos avant centrifugation. a 1min, b 2min, c 3min.



**Figure.4.3** : Photographie de cellules solaires avec différents temps de repos : a 0min, b 1min, c 2min, d 3min et e 4 min

La figure 4.4 illustre l'efficacité quantique externe (RQE) des dispositifs hybrides c-Si avec différents temps de repos avant la centrifugation de PEDOT:PSS. Il est clair que l'augmentation de l'épaisseur de la couche PEDOT:PSS en augmentant le temps de repos a conduit à l'augmentation de RQE. Le meilleur résultat a été obtenu pour un temps de repos de 3 min avec un pic de 68% en RQE à une longueur d'onde de 650 nm. Après 4 min de repos le rendement quantique a diminué. Pour comprendre l'évolution de RQE en fonction du temps de repos, nous avons représenté les résultats des mesures de réflexion avec différentes épaisseurs des couches polymères déposées sur du silicium, ils sont représentés sur la figure 4.5.

Nous pouvons constater que la réflexion diminue au fur et à mesure que le temps de repos augmente. La diminution de la réflexion en fonction du temps de repos est due au fait que cette couche PEDOT:PSS agit comme un revêtement antireflet et réduit considérablement la réflexion de la lumière. Cet effet antireflet permet l'amélioration des propriétés optiques de la cellule solaire d'où l'amélioration du rendement quantique. L'uniformité de la couche a aussi permis la diminution de la réflexion sur une large gamme du spectre solaire.

Le temps de repos a permis à la couche de mieux adhérer à la surface du silicium et de constituer un revêtement conforme. Considérant ainsi une relation entre l'épaisseur de film PEDOT:PSS et sa réflectance.

Bien que la réflexion continue à diminuer après 4 min cependant la dégradation du rendement quantique a été nettement observée. Cela est peut-être dû à l'épaisseur de la couche déposée. Cette couche très épaisse n'a pas permis le passage des photons lumineux vers le silicium et a agi comme matériau absorbeur à la place du silicium

Rappelons que PEDOT:PSS doit pratiquement être transparent dans la plage spectrale utile pour les cellules solaires à base de Si. Ceci est important pour l'efficacité des cellules solaires en silicium à hétérojonctions, car les porteurs de charge sont générés dans Si et donc la plupart de la lumière incidente devrait être absorbée à l'interface ou dans la base de silicium sans être

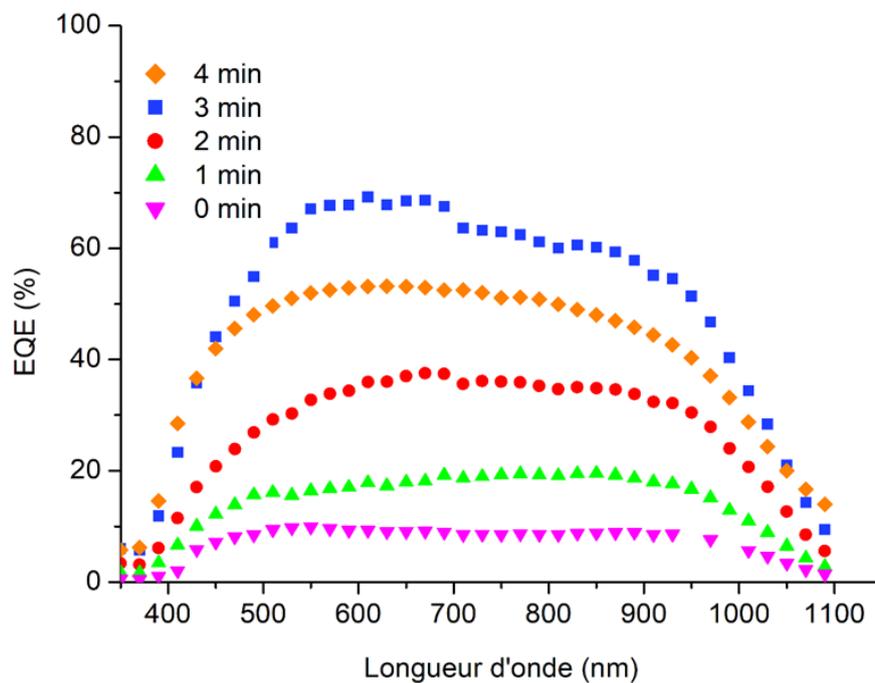
## Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation des cellules solaires a hétérostructures de type PEDOT:PSS/Si

absorbée dans PEDOT:PSS. Il est donc primordial d'optimiser l'épaisseur du film PEDOT:PSS pour obtenir une cellule solaire à haute performance [74],[167][168].

Nous pouvons conclure que le meilleur temps de repos est de 3 min. Ce résultat est important permettant l'obtention d'un matériau efficace pour le transport de trous sur la face avant de nos cellules solaires hybrides.

A notre connaissance l'étude de l'effet du temps de repos avant centrifugation sur l'épaisseur du film PEDOT:PSS n'existe pas dans la littérature. Les paramètres les plus étudiés sont généralement la vitesse de rotation et l'effet du recuit et du traitement aux additifs. [34], [134], [169].

Il est à noter que d'après les recherches effectuées jusqu'à présent il a été démontré qu'une vitesse de rotation supérieure à 1000 tr/min conduit à des épaisseurs inférieures à 100 nm. Dans notre cas la vitesse de 3000 tr/min a engendré une épaisseur supérieure à 100 nm car le temps de repos a permis l'empilement et la superposition des grains polymères avant centrifugation.



**Figure 4.4:** Rendement quantique externe des cellules solaires plane avec différents temps de repos de PEDOT:PSS.

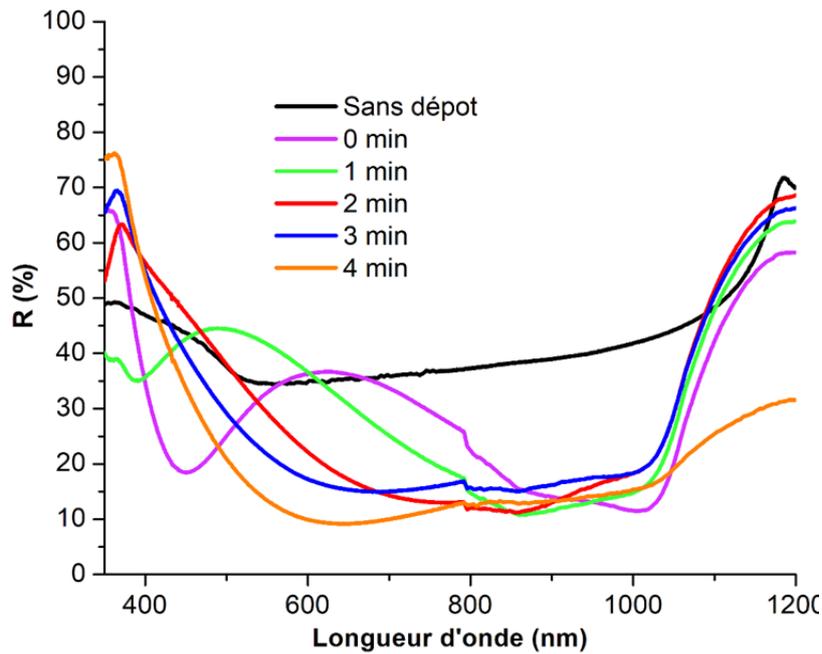


Figure 4.5 : Spectre de réflexion du Si sans et avec différents temps de repos de PEDOT:PSS

Dans ce qui suit tout les dépôts auront un temps de repos de 3min avant centrifugation.

### 4.3 Cellules solaires à surfaces texturisées

Pour la réalisation des cellules solaires à surfaces texturisées nous avons déposé PEDOT:PSS sur du silicium à surface pyramidale et à structure binaire (nanofils sur pyramides) avec différents temps d'effilage. Pour ce faire nous avons utilisé une vitesse de rotation par centrifugation égale à 8000 tr/min pour une durée de 120 s et avec un temps de repos de 3min déjà optimisé sur la surface plane. Le choix de la vitesse et le temps de rotation est basé sur la littérature [170].

#### 4.3.1 Hétérojonction PEDOT :PSS/M pyramides

La figure 4.6 montre l'état de surface du dépôt PEDOT:PSS sur le silicium à surface pyramidale. On voit clairement que les structures pyramidales sont complètement couvertes du film PEDOT:PSS avec une épaisseur de 133 nm au fond de la pyramide.

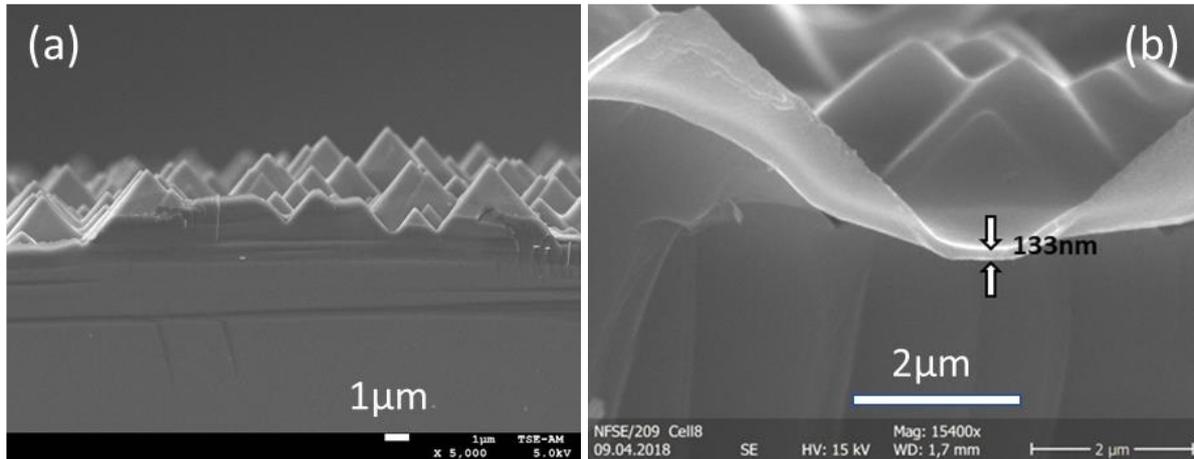


Figure 4.6 : Etat de surface du dépôt PEDOT:PSS sur le silicium a surface pyramidale (a) faible grossissement, (b) fort grossissement.

Afin de réaliser le dispositif solaire hybride à structure binaire, nous avons appliqué les mêmes paramètres de dépôt déjà réalisé sur les structures pyramidales. Les résultats des différents dépôts sont représentés ci-dessous.

#### 4.3.2 Hétérojonction PEDOT :PSS/NFSi/M pyramides ; effet de l'effilage des nanofils sur l'adhérence de PEDOT:PSS.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que le processus d'effilage des nanofils à l'aide de la solution NaOH a permis d'élargir l'espace entre les nanofils afin de permettre à la couche polymère de mieux pénétrer au fond des nanofils pour augmenter la surface de jonction de la cellule solaire. En se basant sur les résultats de réflexion, durée de vie et  $V_{co}$  implicite, un temps d'effilage optimal de 6 secondes a été déterminé.

Afin de mieux confirmer cette valeur du temps d'effilage nous avons étudié l'effet du temps de traitement alcalin sur le contact entre le film PEDOT:PSS et le Si à structure binaire couvert par centrifugation. Les résultats sont évalués par des observations MEB représentés sur la figure 4.7. Les images de droite de la figure 4.7 représentent des vues en section transversale à fort grossissement.

Comme on peut le constater sur la figure 4.7 a, pour un échantillon non traité avec une solution alcaline, le film PEDOT:PSS ne pénètre pas entre NFSis, et reste à la surface de la couche de nanofils de silicium. Ceci est dû à la longueur importante et à la densité élevées des NFSis.

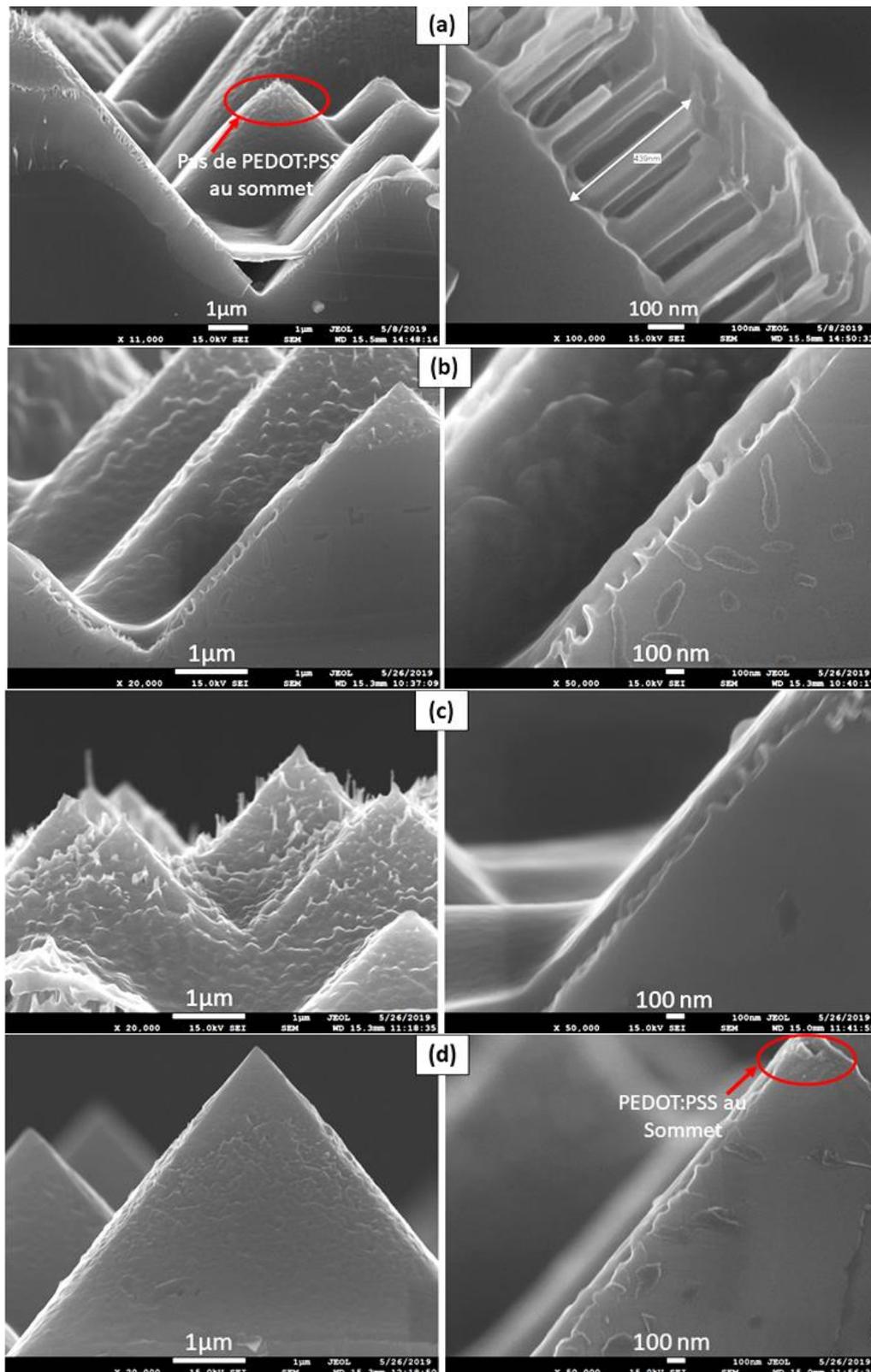
Cela peut conduire à une faible résistance de shunt qui provoque des pertes de puissance dans le dispositif solaire. Cependant, après application du traitement dans la solution NaOH, les nanofils étaient bien séparés.

## **Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation des cellules solaires a hétérostructures de type PEDOT:PSS/Si**

---

Au cours du processus de revêtement par centrifugation, la couche PEDOT:PSS a pu pénétrer entre les NFSis et mieux coller à ces nanostructures, en particulier après 6 s de traitement alcalin comme le montre la figure 4.7 d.

Par conséquent, l'échantillon de NFSis/RMpyramides effilé pendant 6 s semble être le mieux couvert de manière conforme par la couche PEDOT:PSS à tous ses niveaux. Il s'agit d'un résultat intéressant pour la fabrication des cellules solaires à hétérojonction PEDOT:PSS/Si avec un processus de fabrication simple.



**Figure 4.7 :** Vue en section transversale des images MEB de PEDOT:PSS déposé sur substrats Si a structure binaire, à différents grossissements : a substrat sans traitement alcalin, b–d substrats traités avec NaOH pendant 2 s, 4 s et 6 s, respectivement.

### 4.3.3 Effet de la texturisation à NFSis sur l'efficacité du dispositif photovoltaïque hybride

Afin d'évaluer la faisabilité de la texturisation nanofils de silicium sur l'efficacité du dispositif solaire, une caractérisation des différentes cellules solaires hybrides sous éclairage AM 1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup> est nécessaire afin de quantifier la conversion des photons piégés en porteurs photogénérés. Rappelons que l'efficacité de conversion est le paramètre le plus efficace décrivant les performances des cellules solaires. Il est défini comme le rapport entre la production d'énergie de la cellule solaire et l'énergie des photons incidents. Ce rendement s'écrit sous la forme d'une équation basée sur les paramètres de la cellule solaire:

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{cc} \times FF}{P_i} \quad 4.1$$

Par conséquent, ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme FF, la densité de courant de court-circuit  $J_{cc}$  et la tension en circuit ouvert  $V_{co}$ .

La texturisation de la surface du substrat de Si permet de réduire la réflectance lumineuse. Cela signifie une forte absorption lumineuse dans les cellules solaires fabriquées, ce qui entraîne une augmentation de la densité de courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ).

Dans nos travaux expérimentaux nous n'avons pas pu mesurer le rendement de conversion des différentes cellules car le simulateur solaire que nous disposons au niveau du CRTSE est conçu pour la mesure des rendements des cellules de grande surface et dans notre étude nos cellules sont de dimension 1x1 cm<sup>2</sup>. Nous avons donc représenté la réponse spectrale des cellules solaires que nous avons obtenues à partir des différentes hétérostructures réalisées.

Les valeurs du rendement quantique externe (RQE) en fonction de la longueur d'onde sont représentées sur la figure 4.8. On voit clairement que le RQE des structures binaires (nanofils/MPyramides) sans ou avec traitement alcalin sont nettement élevées comparant au rendement quantique des cellules à surface plane ou à texturisation pyramidale. Cela est dû à l'excellente capacité de piégeage des photons incidents par ces structures.

La cellule solaire à structure binaire (nanofils/MPyramides) avant le traitement dans la solution NaOH (0s NaOH) présente la réponse spectrale la plus élevée, en particulier dans la plage des courtes longueurs d'onde. Cela est dû à l'effet du piégeage de la lumière en raison des longs nanofils de silicium comme illustré sur le spectre de réflexion de la figure 2.21 du chapitre 2 ainsi que les résultats de la réflexion des cellules obtenues représenté sur la figure 4.9.

## Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation des cellules solaires a hétérostructures de type PEDOT:PSS/Si

Cependant cette structure a donné un  $V_{oc}$  implicite le plus faible dû aux processus de recombinaisons de surface provoquées par les liaisons pendantes. Le compromis donc a été obtenu après traitement alcalin de 6 secondes bien qu'en terme de capacité de piégeage de lumière ne soit pas le meilleur.

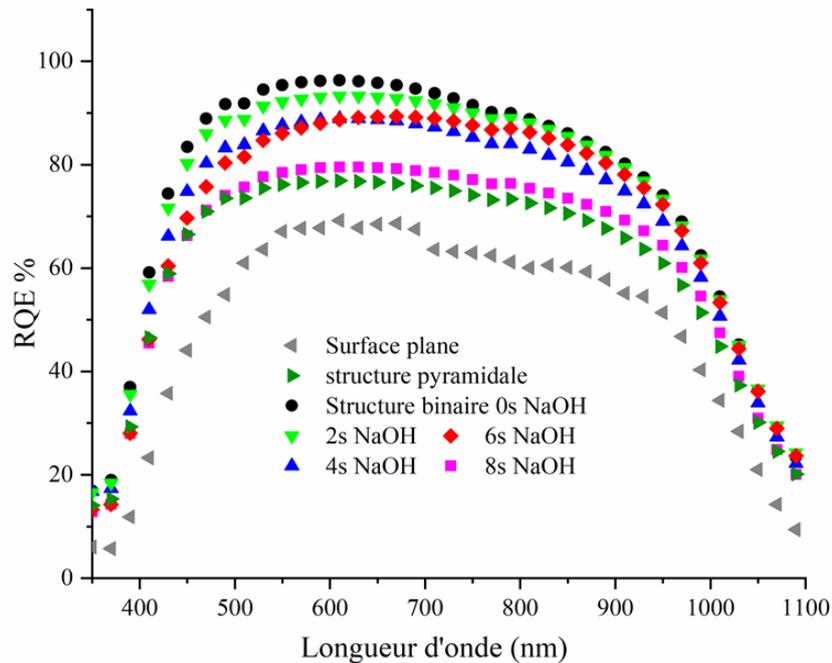


Figure 4.8 : Rendement quantiques externes des différentes cellules solaires hybrides.

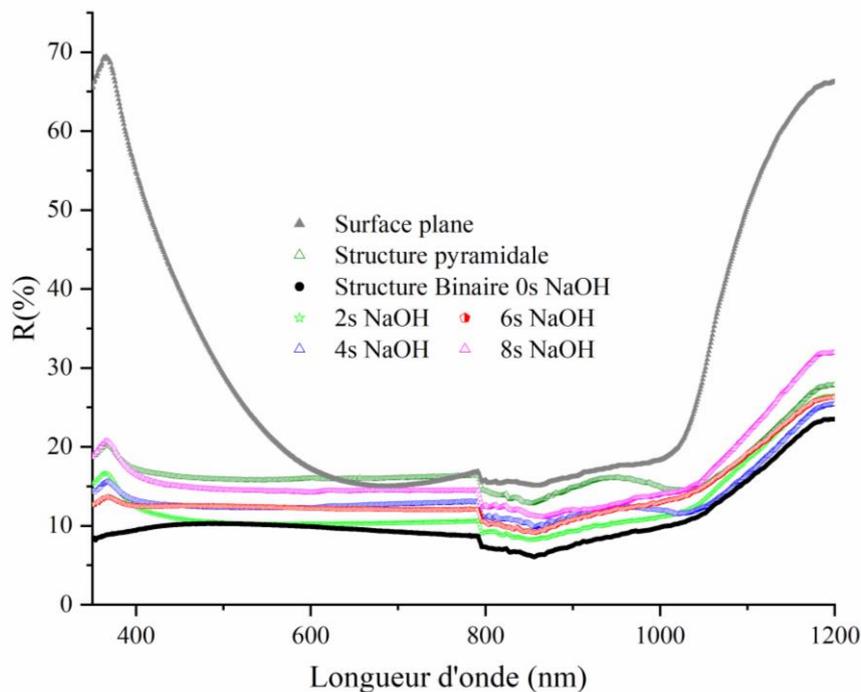


Figure 4.9 : Spectre de réflexion des différentes cellules solaires hybrides.

## Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation des cellules solaires a hétérostructures de type PEDOT:PSS/Si

---

Pour confirmer ce compromis après dépôt de PEDOT:PSS et la réalisation des cellules solaires hybrides, nous avons tracé l'évolution de la densité de courant de court-circuit calculée à partir du spectre du rendement quantique (RQE), en fonction de la réflexion pondérée ( $R_p$ ) des différentes cellules solaires. A titre de comparaison nous avons également représenté dans la même figure le résultat obtenu dans la littérature. Elles sont représentées sur la figure 4.10.

$J_{cc}$  est calculée à partir du rendement quantique externe suivant la relation suivante :

$$J_{cc,RQE} = \int_{300nm}^{1200nm} \frac{q\lambda}{hc} \Phi_{AM1.5}(\lambda) RQE(\lambda) d\lambda \quad 4.2$$

Avec  $\Phi(\lambda)$  = flux solaire sous les conditions standard AM1.5G.

RQE = rendement quantique externe

q = charge électrique

h = constante de Planck

$\lambda$  = longueur d'onde

C = célérité de la lumière

Les valeurs de  $R_p$  (%) et  $J_{cc,RQE}$  sont regroupées dans le tableau 4.1.

Guoyu Su et all [171] ont étudié l'influences du temps de gravure au traitement acide du silicium noir (black silicon) élaboré sur des plaquettes de silicium multicristallin par la technique MACE sur les propriétés des cellules solaires. Par ces voies, le rendement de conversion le plus faible a été obtenu pour des cellules dont les nanostructures n'ont pas été modifiés par le traitement acide bien qu'elle ait eu la plus faible réflectivité.

L'étude de l'évolution du  $J_{cc}$  (mesuré en utilisant le simulateur solaire) en fonction de  $R_p$  faite par Guoyu Su et al a permis d'obtenir un compromis et qui correspond au pique de la courbe. Dans notre étude l'évolution suit la même allure que la courbe obtenue par ces chercheurs mais le compromis n'est pas perceptible. Car les réflexions obtenues à partir de nos cellules solaires sont situées dans la gamme des réflexions élevées.

Ces valeurs de réflexions sont peut-être dues à l'effet de l'ombrage des contacts métalliques (grille d'Ag) déposés en face avant car le dépôt de contact n'a pas été étudié et optimisé. Cela fera l'objet d'une étude ultérieure afin de pouvoir confirmer Cette balance piégeage optique/amélioration de la collecte des porteurs de charges (électrique) de ces cellules solaires hybrides basées sur des structures binaires aux nanofils modifiés.

## Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation des cellules solaires a hétérostructures de type PEDOT:PSS/Si

**Tableau 4.1** : Densité de courant de court-circuit en fonction de la réflexion pondérée des différentes cellules solaires hybrides

Cellule	Rp (%)	$J_{cc,RQE}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Surface plane	24,29709	22,94859
Surface pyramidale	15,78306	27,86635
Surface a structure binaire (0sNaOH)	9,38775	34,48964
Surface a structure binaire (2sNaOH)	10,64196	33,7562
Surface a structure binaire (4sNaOH)	12,31525	31,9011
Surface a structure binaire (6sNaOH)	12,17668	32,15484
Surface a structure binaire (8sNaOH)	14,40011	28,80501

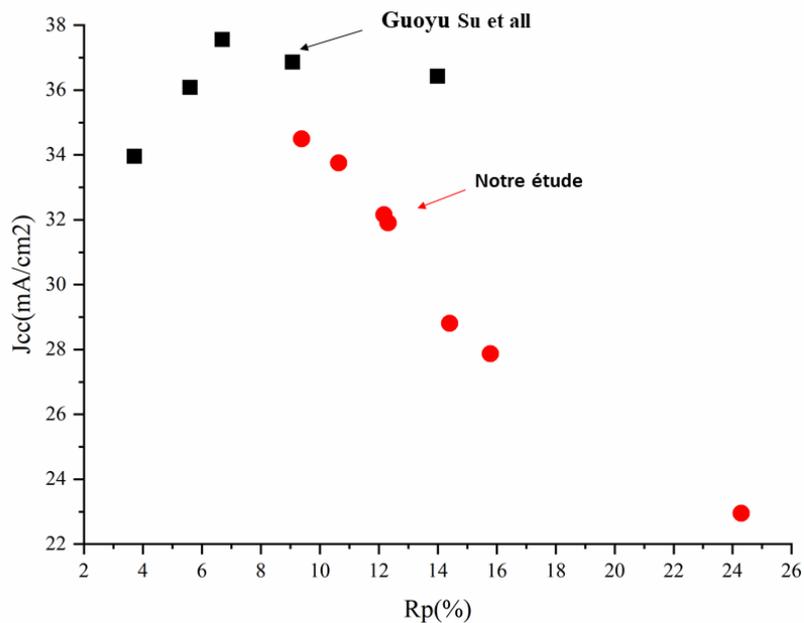


Figure 4.10 : Evolution du courant de court-circuit en fonction de la réflexion pondérée.

### Conclusion

Dans cette dernière partie de travail des hétérostructures PEDOT:PSS/Si ont été réalisées sur des surfaces planes, pyramidales et structures binaires. Un temps de repos de PEDOT:PSS avant centrifugation optimal de 3min a été déterminé.

L'effet de l'effilage des nanofils de silicium par traitement alcalin à NaOH sur la couverture de ces nanostructures par le polymère PEDOT:PSS a été étudié. Le temps d'effilage optimale de 6s déterminé sur la base des investigations de réflexion, durée de vie et  $V_{co}$  implicite dans le chapitre 2 a été confirmé par microscopie électronique à balayage. En effet l'espace élargis entre ces nanostructures a permis une meilleure adhérence du film PEDOT-PSS. Ceci est nécessaire pour une bonne séparation des porteurs de charges et l'amélioration de l'efficacité de la cellule solaire hybride.

La caractérisation optique et électrique des cellules solaire basées sur les différentes hétérojonctions a été démontrée à partir des mesures de réflexions et de réponses spectrales respectivement. A défaut d'un simulateur solaire conçu pour la mesure du rendement de conversion des cellules solaires de petite surface, nous n'avons pas pu confirmer le compromis entre l'absorption améliorée et les pertes des propriétés électriques dû aux recombinaisons de surfaces. Néanmoins l'évolution de  $J_{cc}$  en fonction de la réflexion nous ouvre une voie pour prouver ce concept.

*Conclusion*  
*générale*

## Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous avons élaboré un procédé de texturisation de surface à base de nanofils de silicium (NFSis) par voie chimique. Nous avons pu étudier des hétérostructures polymère/NFSis/Mpyramides obtenus en déposant par centrifugation (spin coating) le matériaux semiconducteur de type P en utilisant une solution commerciale à base de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) -poly (styrène sulfonate) (PEDOT:PSS). Cette hétérostructure a été utilisée comme jonction dans les cellules solaire hybrides.

L'objectif de ce travail est l'amélioration des performances des cellules solaires photovoltaïques hybrides par l'amélioration de leurs propriétés optiques à partir de la réduction de la réflexion de la lumière incidente ainsi que la séparation des porteurs de charges grâce à l'augmentation de la surface de jonction à structure cœur/coquille. Ainsi, on pourra réduire le coût de fabrication de la cellule solaire par la réduction des étapes de fabrication comparant aux cellules solaires conventionnelles planaires à couches antireflet, obtenues en utilisant des équipements lourds et de grandes dépenses énergétiques, en faisant appel à des techniques simples et moins coûteuses.

L'approche choisie pour l'élaboration des nanofils de silicium est la gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape, cette méthode est plus simple et moins coûteuse. Elle permet l'élaboration des NFSis avec un rapport surface/volume très élevé, ainsi qu'un meilleur contrôle de leurs morphologies à savoir leur longueur qui peut être facilement contrôlée avec la durée de gravure via un processus facile et moins coûteux.

Pour la réalisation de la structure binaire NFSis/Mpyramides, nous avons choisis des nanofils de longueur de 800 nm. Le choix de cette longueur est basé sur l'obtention d'une jonction de qualité grâce à une bonne couverture des nanofils de silicium par le polymère PEDOT:PSS. Nous avons vu que cette longueur a permis d'obtenir une faible réflexion dans toute la gamme spectrale [400-1100 nm] et qu'elle a aussi permis d'éviter l'agglomération des sommets des NFSis. Des NFSis uniformes sur toute la surface des micropyramides ont été obtenus grâce au prétraitement au piranha. Les propriétés optiques par spectroscopie UV- vis -NIR de la structure binaire ont montré une faible réflexion de ~ 3,75% sur toute la gammes spectrales. Le processus d'effilage dans la solution NaOH aide à élargir l'espace entre les nanofils tout en réduisant leurs densités. Les mesures de la durée de vie ont révélé une diminution des recombinaisons de surface après effilage. Basé sur les résultats de réflexion, durée de vie et  $V_{co}$  implicite, un temps d'effilage optimal de 6 secondes a été déterminé de façon préliminaire. Ce résultat a été ensuite confirmé après l'études de l'adhérence de PEDOT :PSS aux parois des NFSis déposés sur les

structures pyramidales. En effet après 6 s d'effilage, l'espace élargi entre ces nanostructures a permis une meilleure adhérence du film PEDOT:PSS. Un bon contact à l'interface, peut améliorer considérablement le facteur de forme (FF) et la tension en circuit ouvert ( $V_{CO}$ ), et ainsi améliorer les performances des cellules solaires hybrides à base de silicium à structure binaire à grande surface de jonction.

Avant le dépôt de la solution polymère sur les structures de silicium, un dopage secondaire de PEDOT:PSS a été jugé nécessaire afin d'améliorer sa conductivité électrique. Rappelons que l'amélioration de la conductivité électrique permet un meilleur transport des trous par PEDOT:PSS grâce à sa structure quinoïde qui favorise la structure linéaire de la chaîne PEDOT. Deux types de dopants secondaires ont été utilisés ; DMSO et EG. Les investigations par les mesures des conductivités électriques et structurales par les mesures des spectres RAMAN ont permis de choisir l'EG comme meilleur dopant. Ce dernier va permettre une meilleure mobilité des porteurs de charges à l'interface des hétérostructures PEDOT:PSS/Si.

Pour la réalisation des cellules solaires hybrides, nous avons déposé PEDOT:PSS par centrifugation à la tournette sur trois types de substrats ; une surface plane, une surface à texturation pyramidale, et une surface à structure binaire NFSis/MPyramides.

La caractérisation optique et électrique des cellules solaires basées sur les différentes hétérojonctions a été démontré à partir des mesures de réflexions et de réponses spectrales respectivement. Nous avons constaté qu'un temps de repos optimal avant centrifugation permet l'uniformité du film polymère et diminue la réflexion de la lumière incidente de la cellule solaire plane, sur une large gamme de longueur d'ondes. Une valeur du rendement quantique de 68% a été obtenue à une longueur d'onde de 650 nm pour un temps optimal de 3 min. Ce temps optimal a permis d'obtenir une couche PEDOT:PSS ayant une épaisseur suffisante pour la réalisation d'un bon contact Si/PEDOT:PSS favorisant une meilleure séparation des porteurs photogénérés sans bloquer le passage des photons incidents vers le silicium. Pour la suite des cellules solaires nous avons maintenu ce temps de repos de 3min avant centrifugation.

Les rendements quantiques externes des cellules solaires à structures binaires ont été améliorés comparant aux cellules solaires planes ou à texturation pyramidale. Cela est dû à l'effet multiple de piégeage de la lumière incidente par la grande surface spécifique de ces nano/microstructures. A défaut d'un simulateur solaire qui permet de mesurer tous les paramètres du dispositif solaire ( $J_{CC}$ ,  $V_{CO}$  et FF), La détermination finale d'une structure binaire optimale par l'effilage des nanofils de silicium à l'NaOH n'a pas été obtenue en se basant uniquement sur les mesures du rendement quantique et la réflexion de la lumière incidente. Néanmoins l'évolution de  $J_{CC}$  en fonction de la réflexion nous ouvre une voie pour confirmer

le compromis amélioration des propriétés optiques/ amélioration des propriétés électriques, afin d'atteindre une cellule solaire hybride à grande surface de jonction efficace est à bas coût en utilisant un processus simple et moins coûteux.

## **Perspectives**

En perspective nous proposons de :

- Apporter des améliorations à l'effilage des nanofils de silicium en introduisant l'isopropanol IPA dans la solution alcaline, afin de diminuer la vitesse de gravure. On peut envisager d'autres solutions comme le tétraméthyle ammonium hydroxyde (TMAH) ou le tétraéthyle ammonium hydroxyde (TEAH) qui présentent une meilleure compatibilité puisque ces solutions ne contiennent pas d'ions métalliques alcalins, ainsi qu'une facilité d'utilisation liée à une faible toxicité de ces types de solutions.
- Mesurer le rendement de conversion des différentes cellules à hétérostructures réalisées, en utilisant un simulateur solaire afin de connaître leur comportement électrique via la détermination de leurs paramètres à savoir : la densité du courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ), la tension du circuit ouvert ( $V_{co}$ ) et le facteur de forme (FF). Ainsi, nous pourrions déterminer le dispositif solaire optimal.
- Appliquer les résultats optimisés sur des plaquettes de grandes surfaces. La détermination de la meilleure cellule solaire hybrides fera l'objet d'une réalisation d'un panneau solaire.

## REFERENCES BIBLIORAPHIQUES

- [1] J.Zhang , L.Zhu and Z.Wei "Toward over 15% power conversion efficiency for organic solar cells: current status and perspectives". *Small Methods*. (2017) 1700258 (1-14)
- [2] P.R Pudasaini<sup>1</sup>, and A.A. Ayon "Low-cost, high-efficiency organic/inorganic hetero-junction hybrid solar cells for next generation photovoltaic device" *Journal of Physics: Conference Series* 476 (2013) 012140
- [3] L. Hu, G. Chen, "Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications". *Nano Lett.* 7 (2007) 3249
- [4] V. Sivakov, G. Andrä, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F.Falk, S.H. Christiansen, "Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters". *Nano Lett*, 9 (2009) 1549-1554.
- [5] T. Mambrini "Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies. *Météorologie*". Université Paris Sud - Paris XI, (2014). Français. NNT : 2014PA112380. tel-01164783f
- [6] B.Elle – P.Jean-Paul, "Le rayonnement thermique du corps noir, *Encyclopédie de l'Environnement*", (2018) [en ligne ISSN 2555-0950]
- [7] T.Rousseau. *Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs*. Physique Classique [physics.class-ph]. Université d'Angers, 2011. Français. tel-00984367f
- [8] F.SAIB "Synthèse et caractérisation des oxydes semi-conducteurs appliqués à la photocatalyse et production d'hydrogène" thèse de doctorat en chimie Spécialité : Chimie des Matériaux et de L'Environnement université de Bouira (2019).
- [9] C. Kittel, P. McEuen, J. Dion, "Physique de l'état solide : cours et problèmes", Dunod, (2005).
- [10] Noël Servagent "Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux" cours en ligne issu de Consortium « Optique pour l'ingénieur », 2008 [http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/pdf/OPI\\_fr\\_M05\\_C02.pdf](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/pdf/OPI_fr_M05_C02.pdf)
- [11] D. Kyun Seo, Roald Hoffmann "Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials" *Theor Chem Acc* 102 (1999) 23-32.
- [12] I. Massiot. "Design and fabrication of nanostructures for light-trapping in ultra-thin solar cells". Other. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. English.

- [13] D.Kohen. "Etude des nanofils de silicium et de leur intégration dans des systèmes de récupération d'énergie photovoltaïque", Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENT026. tel-00859825
- [14] A.Mekemeche, "Etudes à deux dimensions de cellules solaires en silicium monocristallin à émetteur sélectif à l'aide de PC2D", Mémoire de magister, Université de Mostaganem, 2013.
- [15] J.-M. Nunzi, J.-M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices" C. R. Physique 3 (2002) 523–542 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS
- [16] I.E.Omar "Nouvelles structures de cellules solaires à base de silicium : Texturation, passivation et association de réseaux de nanostructures métalliques avec une couche Down-Conversion" thèse de doctorat université de Lille 1, (2017).
- [17] J. Nelson, "The Physics of solar cells" Imperial College Press (2003) 1–14.
- [18] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells" J. Appl. Phys. 32 (1961) 510–519.
- [19] A. Richter, M. Hermle and S. W. Glunz, "Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells", IEEE Journal of Photovoltaics, 3 (2013) 1184-1191
- [20] A. E. Becquerel, "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques" [Research on sunlight chemical radiation effects using electrical currents.]. Comptes Rendus Acad Sci. 9 (1839) 145–149.
- [21] S.Almosni, et al, "Material challenges for solar cells in the twenty-first century": Science and Technology of Advanced Materials, 19 (2018) 336–369
- [22] D.LINCOT, Photoniques 93 (2018) 37-43
- [23] Photovoltaic Report (2018), ISE Fraunhofer : [www.ise.fraunhofer.de](http://www.ise.fraunhofer.de)
- [24] K. Yoshikawa, et al, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%", Nature Energy, vol 2 (2017), no 17032.
- [25] J. Krügener and N. P. Harder "Weak light performance of PERC, PERT and standard industrial solar cells", Energy Procedia 38 (2013) 108 – 113.
- [26] W. Fuhs, K. Niemann & J Stuke. "Heterojunctions of Amorphous Silicon and Silicon Single Crystals". American Institute of Physics conference proceedings, 20 (1974) 345.
- [27] K. Wakisaka, et al, "More than 16 doped a-Si/crystalline Si) structure". Proceedings of the 22nd IEEE PSC, 2 (1991) 897–892,
- [28] T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata and E. Maruyama "Development status of high-efficiency HIT solar cells", Sol. Energy Mater and Sol. Cells. 95 (2011) 18–21

- [29] M.J. Price, J.M. Foley, R.A. May, and S.Maldonado "Comparison of majority carrier charge transfer velocities at Si/polymer and Si/metal photovoltaic heterojunctions" *Applied Physics Letters* 97, 083503 (2010)
- [30] M. Gratzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004) 3–14
- [31] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. N. Yang, and R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9505
- [32] M. J. Sailor, F. L. Klavetter, R. H. Grubbs, and N. S. Lewis, "Electronic properties of junctions between silicon and organic conducting polymers". *Nature* 346 (1990) 155-157.
- [33] W. N. Wang and E. A. Schiff, "Polyaniline on crystalline silicon heterojunction solar cells". *Applied Physics Letters*, 91(2007)133504-133506
- [34] S.S Yoon and D.Y Khang "High efficiency (<17%) Si-organic hybrid solar cells by simultaneous structural, electrical, and interfacial engineering via low-temperature processes" *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1-8
- [35] Z. S.Bittner, S.Spencer, A.Terrinoni, S. M.Hubbard,. "A Study on Hybrid Organic/Silicon Heterojunction Solar Cells". *IEEE 39th Photovolt. Spec. Conf (PVSC)* (2013) 0997-1002
- [36] M. Pietsch, M. Y. Bashouti, S. Christiansen, "The Role of Hole Transport in Hybrid Inorganic/Organic Silicon/Poly(3,4-Ethylenedioxy-Thiophene):Poly(Styrenesulfonate) Heterojunction Solar Cells". *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 9049–9055.
- [37] S.Thiyagu, C.-C.Hsueh, C..T. Liu, H..J. Syu, T.C.Lin, C..F. Lin,. "Hybrid Organic-Inorganic Heterojunction Solar Cells with 12% Efficiency by Utilizing Flexible Film-Silicon with a Hierarchical Surface". *Nanoscale* 6 (2014) 3361–3366.
- [38] Y.Wan, K. R. McIntosh, and F. Andrew "Characterisation and optimisation of PECVD SiNx as an antireflection coating and passivation layer for silicon solar cells" Thomson Citation: *AIP Advances* 3, (2013) 032113.
- [39] Munoz, P. Carreras, J. Escarre, D. Ibarz, S.M. de Nicolas, C. Voz, J.M. Asensi, J. Bertomeu, "Optimization of KOH etching process to obtain textured substrates suitable for heterojunction solar cells fabricated by HWCVD", *Thin Solid Films* 517 (2009) 3578–3580.
- [40] C.K. Lee, "A simple and cost-effective approach for fabricating pyramids on crystalline silicon wafers", *Sol. Energy Mat. Sol. C* 93 (2009) 1276–1280.
- [41] X.S. Hua, Y.J. Zhang, H.W. Wang, "The effect of texture unit shape on silicon surface on the absorption properties", *Sol. Energy Mat. Sol. C* 94 (2010) 258–262.

- [42] M.J. Madou "Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology: Manufacturing Techniques for Microfabrication and Nanotechnology 3rd edn (Boca Raton, FL: CRC Press) 2 (2011)
- [43] S M Sze "Physics of Semiconductor Devices" 2nd edn (Singapore: Wiley). (1981)
- [44] D. F. Swinehart The beer lambert law Journal of Chemical Education (1962) 39 (7), 333
- [45] E. Yablonovitch, G. D. Cody, "Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells," IEEE Transactions on Electron Devices 29 (1982) 300-305
- [46] D. M. Callahan, J. N. Munday, and H. A. Atwater "Solar Cell Light Trapping beyond the Ray Optic Limit" Nano Lett. 12 (2012) 214–218
- [47] M. A. Green and M.J. Keevers "Optical Properties of Intrinsic Silicon at 300 K " Progress in photovoltaics: research and applications, 3 (1995) 189-192
- [48] J. Li, H.Y. Yu, S. M. Wong, G. Zhang, X. Sun, P. G. Q. Lo, and D. L. Kwong "Si nanopillar array optimization on Si thin films for solar energy harvesting" Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 033102.
- [49] Y.-S. Park, J. S.Lee, "Correlating Light Absorption with Various Nanostructure Geometries in Vertically Aligned Si Nanowire Arrays". ACS Photonics 4 (2017). 2587–2594.
- [50] S. D. Hutagalung, M. M. Fadhali<sup>1</sup>, R. A. Areshi<sup>1</sup> and F. D. Tan<sup>3</sup>Hutagalung et al. "Optical and Electrical Characteristics of Silicon Nanowires Prepared by Electroless Etching" Nanoscale Research Letters 12 (2017) 425.
- [51] K. Q. Peng and S. T. Lee "Silicon Nanowires for Photovoltaic Solar Energy Conversion" Adv. Mater. 23 (2011) 198–215
- [52] K. Peng, Y. Xu, Yin Wu, Y. Yan, S.Tong. Lee, J. Zhu "Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications" Small 1 (2005) 1062-1067
- [53] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, and J. Zhu "Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles" Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 387–394.
- [54] M. Farangi, M. Zahedifar, MR. Mozdianfard, MH. Pakzamir. "Effects of silicon nanowires length on solar cells photovoltaic properties". Appl Phys A 109 (2012) 299-306.
- [55] M. K. Sahoo, P. Kale, M.K. Sahoo, P. Kale "Pyramidal Integration of silicon nanowires in solar cell structure for efficiency enhancement" A review Journal of Materiomics 5 (2019) 34-48.
- [56] A. A. Fashina, K. K. Adama, O. K. Oyewole, V. C. Anye, J. Asare, M. G. Zebaze Kana, and W. O. Soboyejo, "Surface texture and optical properties of crystalline silicon substrates" J. Renewable Sustainable Energy 7, (2015) 1941-7012.

[57] E. Garnett and P. Yang, "Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells" *Nano Lett.* 10 (2010) 1082–1087.

1. [58] Hu, G. Chen, "Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications". *Nano Lett.* 7 (2007) 3249.

[59] K. Q. Peng and S. T. Lee "Silicon Nanowires for Photovoltaic Solar Energy Conversion" *Adv. Mater.* 23 (2011) 198–215.

[60] S.K. Srivastava, D. Kumar, P.K. Singh, M. Kar, V. Kumar, M. Husain "Excellent antireflection properties of vertical silicon nanowire arrays" *Sol. Ener. Mat & Solar Cells* 94 (2010) 1506–1511

[61] C.C. Striemer, P.M. Fauchet, "Dynamic etching of silicon for broadband antireflection applications", *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2980–2982.

[62] L.L. Ma, Y.C. Zhou, N. Jiang, X. Lu, J. Shao, W. Lu, J. Ge, X.M. Ding, X.Y. Hou, Wide-band black silicon based on porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 171907.

[63] M.L. Kuo, D.J. Poxon, Y.S. Kim, F.W. Mont, J.K. Kim, E.F. Schubert, S.Y. Lin, Realization of a near-perfect antireflection coating for silicon solar energy utilization, *Opt. Lett.* 33 (2008) 2527–2529.,

[64] M. K. Sahoo, P. Kale "Integration of silicon nanowires in solar cell structure for efficiency enhancement" *A review J. of Materiomics* 5 (2019) 34-48.

[65] H. Savin, P. Repo, G. Von Gastrow, P. Ortega, E. Calle, M. Garín, et al. "Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency". *Nat Nanotechnol* 10 (2015) 624-628.

[66] H. Fang, X. Li, S. Song, Y. Xu, J. Zhu. "Fabrication of slantingly-aligned silicon nanowire arrays for solar cell applications". *Nanotech* 19 (2008) 255703.

[67] J.Y Jung, Z. Guo, S.W. Jee, H.D. Um, K.T. Park, J.H. Lee "A strong antireflective solar cell prepared by tapering silicon nanowires". *Optic Express* 18 (2010) A286- A292.

[68] M. Ben Rabha, L .Khezami, AB. Jemai, R. Alhathloul, A. Ajbar. "Surface passivation of silicon nanowires, based metal nano-particle assisted chemical etching for photovoltaic applications". *J Cryst Growth* 462 (2017) 35-40.

[69] S. Abdul Moiz, A. N. M. Alahmadi Abdulah, J. Aljohani, "Design of Silicon Nanowire Array for PEDOT:PSS-Silicon Nanowire-Based Hybrid Solar Cell", *Energies* 13 (2020) 3797.

[70] H. Um, K. Lee, I. Hwang, J. Park, D. Choi, N. Kim, H. Kim and K. Seo, "Progress on Silicon Microwire Solar Cells" *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 5395-5420

[71] B. M. Kayes, H. a. Atwater, N. S. Lewis, "Comparison of the device physics principles of planar and radial *p-n* junction nanorod solar cells" *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 114302.

- [72] S. C. Shiu, J.J. Chao, S.C. Hung, C.L. Yeh, C.F. Lin, "Morphology Dependence of Silicon Nanowire/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Heterojunction Solar Cells" *Chem. Mater.* 22 (2010) 3108-3113
- [73] S. Jeong, E. C. Garnett, S. Wang, Z. Yu, S. Fan, M. L. Brongersma, M. D. McGehee, Y. Cui, "Hybrid Silicon Nanocone–Polymer Solar Cells" *Nano Lett.* 12 (2012) 2971-2976.
- [74] M. Yameen, S. K. Srivastava, P. Singh, K. Turan, P. Prathap, Vandana, C. M. S. Rauthan, P. K. Singh, "Low temperature fabrication of PEDOT:PSS/micro-textured silicon-based heterojunction solar cells", *Springer Science Business Media New York* 50 (2015) 8046-8056.
- [75] V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz and U. Gösele, "Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties" *Adv. Mater.* 21 (2009) 2681-2702.
- [76] K.Q Peng, X. Wang, L. Li, Y. Hu and S.T Lee, "Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage" *Nano Today*, 8 (2013) 75-97.
- [77] Y. Wu and P. Yang "Direct Observation of Vapor–Liquid–Solid Nanowire Growth" *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 3165.
- [78] B.M Kayes, M.A Filler, M.C Putnam, M.D Kelzenberg, N.S Lewis and H.A Atwater "Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas with Au and Cu catalysts" *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 103110.
- [79] Yuan, K. Aruda, S. Zhou, A. Levine, J. Xie, D. Wang *Angew.* "Understanding the Origin of the Low Performance of Chemically Grown Silicon Nanowires for Solar Energy Conversion" *Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2334-2338.
- [80] R.A. Puglisi, C. Bongiorno, S. Caccamo, E. Fazio, G. Mannino, F. Neri, S. Scalese, D. Spucches, A. La Magna, "Chemical Vapor Deposition Growth of Silicon Nanowires with Diameter Smaller Than 5 nm". *ACS Omega* 4 (2019) 17967–17971.
- [81] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, and Ch.M. Liebera "Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires" *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2214–2216.
- [82] Al. Hochbaum, R. Fan, R. He, P. Yang. "Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration". *Nano Lett.* 5 (2005) 457–460.
- [83] P. R. Bandaru and P. Pichanusakorn "An outline of the synthesis and properties of silicon nanowires" *Semicond. Sci. Technol.* 25 (2010) 024003,
- [84] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, "Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires" *Nano Lett.* 5 (2005) 931
- [85] R. S. Wagner and W. C. Ellis "vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth" *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 89

- [86] S. Nichkalo, A. Druzhinin, A. Evtukh, et al. "Silicon Nanostructures Produced by Modified MacEtch Method for Antireflective Si Surface". *Nanoscale Res Lett* 12 (2017) 106.
- [87] B. Salhi, M.K. Hossain, F. Al-Sulaiman "Wet-chemically etched silicon nanowire: Effect of etching parameters on the morphology and optical characterizations" *Solar Energy* 161 (2018) 180–186.
- [88] C.M Hsu, S. T Connor, M .X Tang and Y .Cui "Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir–Blodgett assembly and etching" *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008)133109
- [89] K. Q Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao and J. Zhu "Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembling nano electrochemistry" *Adv. Mater.* 14 (2002) 1164.
- [90] K. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Zhong, Y. Xu and J. Zhu "Uniform, axial-orientation alignment of one-dimensional single-crystal silicon nanostructure arrays" *Angew. Chem. Int. Edn* 44 (2005) 2737–2742
- [91] K. Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, and J. Zhu, "Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles" *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 387–394
- [92] Z. Huang, H. Fang and J. Zhu "Fabrication of Silicon Nanowire Arrays with Controlled Diameter, Length, and Density" *Adv. Mater.* 19 (2007) 744.
- [93] W. McSweeney, H. Geaney, and C. O'Dwyer. "Metal assisted chemical etching of silicon and the behaviour of nanoscale silicon materials as Li-ion battery anodes" *Nano Research* (2015) 1395-1442
- [94] D.D. Malinovska, M S. Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova "Preparation of thin porous silicon layers by stain etching" *Thin Solid Films* 297 (1997) 9-12
- [95] X. Li, P. W. Bohn, "Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon". *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2572–2574
- [96] K. Q. Peng, YJ. Y.SP. Gao, Z. Zhu "Dendrite assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition" *advanced functional materials* 13(2003) 127.
- [97] K. Q. Peng, H. Fang, J. J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Yan, J. Y. S. Lee, "Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution". *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 7942– 7947.
- [98] I. Teerlinck, P. W Mertens, H. F Schmidt, M. Meuris, M. M. Heyns, "Impact of the electrochemical properties of silicon wafer surfaces on copper outplating from HF solutions". *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), 3323–3327.

- [99] P. Gorostiza, R. Díaz, J. Servat, F. Sanz, J. R. Morante, "Atomic force microscopy study of the silicon doping influence on the first stages of platinum electroless deposition". *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 909–914
- [100] H. Tang, J. Tu, X. Liu, Y. Zhang, S. Huang, W. Li, X. Wang, C. Gu, "Self-assembly of Si/honeycomb reduced graphene oxide composite film as a binder-free and flexible anode for Li-ion batteries". *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 5834–5840.
- [101] A. I. Hochbaum, D. Gargas, Y. J. Hwang, P. D. Yang, "Single crystalline mesoporous silicon nanowires". *Nano Lett.* 9 (2009) 3550–3554.
- [102] S. Ashrafabadi, & H. Eshghi, "Single-crystalline Si nanowires fabrication by one-step metal assisted chemical etching: The effect of etching time and resistivity of Si wafer". *Superlattices and Microstructures*, 120 (2018), 517–524.
- [103] X. Zhong, Y. Q. Qu, Y. C. Lin, L. Liao, X. F. Duan, "Unveiling the formation pathway of single crystalline porous silicon nanowires". *ACS Appl. Mater. Inter.* 3 (2011) 261–270.
- [104] E. C. Garnett, P. Yang "Silicon Nanowire Radial p–n Junction Solar Cells" *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9224.
- [105] M. D. Kelzenberg, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, S. W. Boettcher, R. M. Briggs, J. Y. Baek, N. S. Lewis, H. a. Atwater, "High-performance Si microwire" photovoltaics *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 866.
- [106] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, U. Gösele "Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review" *Adv. Mater.* 23 (2011) 285–308
- [107] M. L. Zhang, K. Q. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee, N. B. Wong "Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching" *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4444–4450
- [108] T. Shimizu, T. Yamaguchi, F. Inoue, M. Inada and S. Shingubara, "AgNO<sub>3</sub>-Dependent Morphological Change of Si Nanostructures Prepared by Single-Step Metal Assisted Etching Method," *Jpn. J. of Appl. Phy.* 51 (2012) 11PE021–11PE024.
- [109] C.Y. Chen, C.S. Wu, C.J. Chou, T.J. Yen "Morphological Control of Single-Crystalline Silicon Nanowire Arrays near Room Temperature" *Adv. Mater.* 20 (2008) 3811–3815
- [110] R. L. Smith, S. D. Collins, "Porous silicon formation mechanisms" *J. Appl. Phys.* 71 (1992) R1–R22.
- [111] v. Lehmann, "The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon" *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2836

- [112] M. Christophersen, J. Carstensen, A. Feuerhake, H. Foll, "Crystal orientation and electrolyte dependence for macropore nucleation and stable growth on p-type Si" *Mater. Sci. Eng. B* 69 (2000) 194
- [113] J. Carstensen, M. Christophersen, H. Foll. Pore "formation mechanisms for the Si-HF system" *Mat. Science and Engineering: B* 69 (2000) 23-28
- [114] M. Christophersen, J. Carstensen, S. Ronnebeck, C. Jager, W. Jager, H. Foll, "Crystal Orientation Dependence and Anisotropic Properties of Macropore Formation of p- and n-Type Silicon" *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E267.
- [115] S. L. Cheng, C. H. Chung, H. C. Lee, "A Study of the Synthesis, Characterization, and Kinetics of Vertical Silicon Nanowire Arrays on (001)Si Substrates" *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) D711.
- [116] PK Singh, R Kumar, M Lal, SN Singh, BK Das "Effectiveness of anisotropic etching of silicon in aqueous alkaline solutions". *Sol Energy Mater Sol Cells* 70 (2001) 103–113
- [117] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. Orientation dependence and behavior of passivation layers". *J Electrochem Soc* 137 (1990) 3612–3626
- [118] E. Vazsonyi, KD Clercq, R Einhaus, EV Kerschaver, K Said, J Poortmans, J Szlufcik, J Nijs "Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells". *Sol Energy Mater Sol Cells* 57(1999) 179–188
- [119] ED Palik, HF Gray, PB Klein "A Raman study of etching silicon in aqueous KOH". *J Electrochem Soc* 130 (1983) 956–959
- [120] Pal.P. Swarnalatha, V. Rao, A.V.N. et al. "High-speed silicon wet anisotropic etching for applications in bulk micromachining: a review". *Micro and Nano Syst Lett* 9 (2021) 4
- [121] ED Palik, VM Bermudez, OJ Glembocki "Ellipsometric study of orientation dependent etching of silicon in aqueous KOH". *J Electrochem Soc* 132 (1985) 871–884
- [122] NF Raley, Y Sugiyama, T Van Duzer "(100) Silicon etch rate dependence on boron concentration in ethylenediamine pyrocatechol water solutions". *J Electrochem Soc* 131 (1984) 161–171
- [123] M. Elwenspoek "On the mechanism of anisotropic etching of silicon". *J Electrochem Soc* 140 (1993) 2075–2080,
- [124] P. Allongue, H. Brune, H. Gerischer "In situ STM observations of the etching of n-Si (111) in NaOH solutions". *Surface Sci* 275 (1992) 414–423

- [125] P. Allongue, V C. Kieling, H. Gerischer "Etching of silicon in NaOH solutions II. Electrochemical studies of n Si (111) and (100) and mechanism of the dissolution. J Electrochem Soc 140(1993) 1018–1026
- [126] MA. Gosalvez "Atomistic modeling of anisotropic etching of crystalline silicon". PhD Thesis, Laboratory of Physics Helsinki University of Technology Espoo, Finland y (2003)
- [127] Shu-Chia Shiua, Shin-Bo Lina, Shih-Che Hung, Ching-Fuh Lina, Influence of pre-surface treatment on the morphology of silicon nanowires fabricated by metal-assisted etching Applied Surface Science 257 (2011) 1829–1834
- [128] D. Muñoz, P. Carreras, J. Escarré, D. Ibarz, S. Martín de Nicolás, C. Voz, JM. Asensi, J. Bertomeu "Optimization of KOH etching process to obtain textured substrates suitable for heterojunction solar cells fabricated by HWCVD". Thin Solid Films 517 (2009) 3578–3580.
- [129] P Singh, SK Srivastava, M Yameen, B Sivaiah, V Prajapati, P Prathap, S Laxmi, BP Singh, Vandana, CMS Rauthan, PK Singh "Fabrication of vertical silicon nanowire arrays on three-dimensional micro-pyramid-based silicon substrate". J Mater Sci 20 (2015) 6631–6641
- [130] V. Gogte, L. Shah, B. Tilak, K. Gadekar, et M. Sahasrabudhe. "Synthesis of potential anticancer agent-I, synthesis of substituted thiophenes". Tetrahedron, 23(5):2437–2441, 1967.
- [131] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, et O. Inganäs. "Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue". Polymer, 35 (1994)1347–135.
- [132] A. J. Heeger "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials". The Journal of Physical Chemistry B 105(36) (2001) 8475-849
- [133] D Valtakari , R Bollstrom , M Toivakka and J J Saarinen "Influence of anionic and cationic polyelectrolytes on the conductivity and morphology of poly(3,4-ethylenedioxy thiophene):poly(styrenesulfonate)" films Thin Solid Films 590 (2015)170–6
- [134] D.Y. Khang "Recent progress in Si-PEDOT:PSS inorganic–organic hybrid solar cells" J. Phys. D: Appl. Phys. 52 (2019)
- [135] S. Kirchmeyer and K. Reuter "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) " J. Mater. Chem., 15 (2005) 2077–2088 |
- [136] L Zuppiroli, M N Bussac, S Paschen, O Chauvel and L Forro "Hopping in disordered conducting polymers" Phys, Rev. B 50 (1994) 203
- [137] A N Aleshin, S R Williams and A J Heeger "Transport property of poly(3,4ethylenedioxythiophene)/ poly(styrenesulfonate)" Synth. Met. 94 (1998)173–7

- [138] S. Kirchmeyer and K. Reuter Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 2077–2088
- [139] A. M. Nardes, M. Kemerink, M. M. De Kok, E. Vinken, K. Maturová, & R. A. J. Janssen, "Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT: PSS thin films treated with sorbitol". *Organic Electronics*, 9(2008) 727-734.
- [140] a. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, "The Concept of Secondary Doping as Applied to Polyaniline". *Synth. Met.* 65 (1994) 103–116
- [141] Y. Xia, J. Ouyang, "PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells" *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4927–4936
- [142] M. Dobbelin, R. Marcilla, M. Salsamendi, C. Pozo-Gonzalo, P.M. Carrasco, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes, "Influence of ionic liquids on the electrical conductivity and morphology of PEDOT:PSS films" *Chem. Mater.* 19 (2007) 2147–2149
- [143] G. Fang, S. Wu, Z. Xie, Y. Geng, L. Wang, "Enhanced performance for polymer solar cells by using surfactant-modified PEDOT:PSS as the anode buffer layer" *Macro Chem. Phys.* 212 (2011) 1846–1851
- [144] E. Montibon, L. Jarnstrom, M. Lestelius, "Characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) adsorption on cellulosic materials" *Cellulose* 16 (2009) 807–815
- [145] N. Kim, S. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y. R. Jo, B. J. Kim, K. Lee, "Highly Conductive PEDOT:PSS Nanofibrils Induced by Solution-Processed Crystallization". *Adv. Mater.* 26 (2014) 2268–2272.
- [146] J. Ouyang, Q. Xu, C.W. Chua, Y. Yanga, G. Li, J. Shinar, "On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4- ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment", *Polymer* 45 (2004) 8443–8450.
- [147] X. Crispin, F.L.E. Jakobsson, A. Crispin, P.C.M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W.R. Salaneck, M. Berggren, "The origin of the high conductivity of poly(3,4- ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) plastic electrodes" *Chem. Mater.* 18 (2006) 4354–4360.
- [148] S.K.M. Jonsson, J. Birgerson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A.W. Denier van der Gon, W.R. Salaneck, M. Fahlmana, "The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4- ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films" *Synth. Met.* 139 (2003) 1–10.

- [149] N. Ikeda, T. Koganezawa, D. Kajiya, and Ken-ichi Saitow "Performance of Si/PEDOT:PSS Hybrid Solar Cell Controlled by PEDOT:PSS Film Nanostructure" *J. Phys. Chem. C*, Just 13 (2016) 201.
- [150] P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, "Color control in pi-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices.," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 268–320, 2010.
- [151] G. Sonmez, P. Schottland, and J. R. Reynolds, "PEDOT/PAMPS: An electrically conductive polymer composite with electrochromic and cation exchange properties," *Synth. Met.* 155 (2005) 130–137.
- [152] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, Dr. L. Müller-Meskamp, Prof. K. Leo "Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells" *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 1076–1081.
- [153] Q. Li, J. Yang, S. Chen, J. Zou, W. Xie and X. Zeng "Highly Conductive PEDOT:PSS Transparent Hole Transporting Layer with Solvent Treatment for High Performance Silicon/Organic Hybrid Solar Cells" *Nanoscale Research Letters* 12 (2017) 506
- [154] J. P. Thomas and K. T. Leung "Mixed co-solvent engineering of PEDOT:PSS to enhance its conductivity and hybrid solar cell properties" *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 17537–17542
- [155] Donald McGillivray "Enhanced Conducting Polymer PEDOT:PSS/ Silicon Hybrid Solar Cells: Optimization of Thin Film Properties and Heterojunction Interactions" Thèse de doctorat en chimie Université de Waterloo, Ontario, Canada, 2019
- [156] M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi, Z. Bao, "Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes". *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 421–428.
- [157] J. P. Thomas, K. T. Leung, "Defect-Minimized PEDOT:PSS/Planar-Si Solar Cell with Very High Efficiency". *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4978–4985.
- [158] N. A. Sh. logo, Z. Ahmad , A. W. Azman , Y. F. Buys and N. Sarifuddin "Mechanisms for doped PEDOT:PSS electrical conductivity improvement" *Mater. Adv.* 2 (2021) 7118-7138
- [159] J.Y. Kim, J.H. Jung, D.E. Lee, J. Joo "Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents" *Synthetic Metals* 126 (2002) 311–316.
- [160] J. Ouyang, C.-W. Chu, F.-C. Chen, Q. Xu, Y. Yang "High-Conductivity Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices" *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 203-208.

- [161] J. Ouyang, C.W. Chu, F.C. Chen, Q. Xu, Y. Yang, Polymer optoelectronic devices with high-conductivity poly(3,4- ethylenedioxythiophene) anodes, *J. Macro Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* 41 (2004) 1497–1511.
- [162] X. Crispin, F.L.E. Jakobsson, A. Crispin, P.C.M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W.R. Salaneck, M. Berggren, "The origin of the high conductivity of poly(3,4- ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) plastic electrodes" *Chem. Mater.* 18 (2006) 4354–4360.
- [163] G. Latessa, F. Brunetti, A. Reale, G. Saggio, A. DiCarlo, "Piezoresistive behaviour of flexible PEDOT:PSS based sensors", *Sens. Actuators B* 139 (2009) 304–309.
- [164] J. Ouyang, C.W. Chu, F.C. Chen, Q. Xu, Y. Yang, "High-conductivity poly(3,4- ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices", *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 203–208.
- [165] E. Montibon, M. Lestelius, L. Jaernstroem, "Electroconductive paper prepared by coating with blends of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) and organic solvents", *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 3524–3532
- [166] H. V. Nguyen, S.Kato, K. Gotoh, Y. Kurokawa and N. Usami, "Evidence of solute PEDOT:PSS as an efficient passivation material for fabrication of hybrid c-Si solar cells" *Sustainable Energy Fuels*,3 (2019) 1448-1454.
- [167] D. McGillivray "Enhanced Conducting Polymer PEDOT:PSS/ Silicon Hybrid Solar Cells: Optimization of Thin Film Properties and Heterojunction Interactions" Thèse de doctorat Waterloo, Ontario, Canada, (2019)
- [168] X. Jiang, P. Zhang, J. Zhang, J. Wang, G. Li, X. Fang, L. Yang and X. Chen "High Performance of PEDOT:PSS/n-Si Solar Cells Based on Textured Surface with AgNWs Electrodes" *Nanoscale Research Letters* 13 (2018)
- [169] S. Funda, T. Ohki, Q. Liu, J. Hossain, Y. Ishimaru, K. Ueno, and H. Shirai "Correlation between the fine structure of spin-coated PEDOT:PSS and the photovoltaic performance of organic/crystalline-silicon heterojunction solar cells" *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 033103.
- [170] T.G. Chen, B.Y. Huang, E.C. Chen, P. Yu, and H. Fei Meng "Micro-textured conductive polymer/silicon heterojunction photovoltaic devices with high efficiency", *Appl. Phys. Lett.* 101, (2012) 033301.
- [171] G. Su, R. Jia, X. Dai, K. Tao, H. Sun, Z. Jin, and X. Liu "The Influence of Black Silicon Morphology Modification by Acid Etching to the Properties of Diamond Wire Sawn Multicrystalline Silicon Solar Cells" *IEEE journal of photovoltaics* 8 (2018) 937-942

## VALORISATIONS

### Dans le cadre de la thèse

#### Publications internationales

- Yasmina Si Ahmed, Toufik Hadjersi, Nabil Khelifati, Amar Manseri & Hamid Menar "*Binary-Structured Si Surface Modification by an Alkaline Treatment: Application to Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Poly(Styrene Sulfonate)/Silicon Heterojunction Solar Cells.*" Silicon Springer Nature B.V.2020 13(1) DOI 10.1007/s12633-020-00419-
- Y. Si Ahmed, T. Hadjersi, R. Chaoui, «*Fabrication of Pyramid/Nanowire Binary Structure on n-Type Silicon Using Chemical Etching*'' ACTA PHYSICA POLONICA 130 (2016) 385-387, DOI: 10.12693/APhysPolA.130.385

#### Communications internationales

- Yasmina Si AHMED, Toufik Hadjersi, Moulai Fatsah, BrahimMahmoudi, Amar manseri, Friha Seif-Eddine, Hamid.Menari. "*Effect of rest time before spinning of PEDOT: PSS on the quantum efficiency of Si/organic heterojunction hybrid solar cells*". 1st International Conference on Advanced Materials (CIMA2019). 25-28 Octobre 2019, Hammamet, Tunisie.
- Yasmina.Si Ahmed, , Toufik Hadjersi, Sihem Aissiou, Amar.Manseri, Hamid. Menari «*Effect of Tapering of n-type silicon-nanowire on penetration of pedot:pss for core-shell junction in hybrid solar cells* ». presentation poster a ICCESSEN17 du 04 au 08 Octobre 2017 a Antalya Turquie.
- Y. Si Ahmed, T. Hadjersi, R. Chaoui, «*Fabrication of Pyramid/Nanowire Binary Structure on n- Type Silicon Using Chemical Etching*'' présentation poster a ICCESSEN15 14-19 Octobre 2015 a Antalya Turquie
- Y. Si Ahmed, T. Hadjersi and R.Chaoui "*OPTICAL PROPERTIES OF N-TYPE SILICON NANOWIRE FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATION*" Journée d'Etude sur l'Interaction Lumière-Matière le 07 Mai 2015 Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

- Yasmina. Si Ahmed<sup>1</sup>, Toufik Hadjersi, Rachid. Chaoui, Hamid. Menari. "*Effect of alkali treatment on morphology and reflectivity of the n-type silicon-nanowire* " présentation par affiche au SSNA'2015 Summer School on Nanostructures and Applications Organisée par le CRTSE du 07 au 1 Septembre 2015.
- Yasmina Si Ahmed, Toufik Hadjersi, "*Silicon nanowire antireflection coating on pyramid textured surface for solar cells using chemical etching in HF-AgNO<sub>3</sub>*". 1st International Conference on Materials for energy and Environmental Engineering- ICM3E'14- 23-25 Novembre 2014 Hotel HILTON Alger