

UNIVERSITÉ ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR

UFR : Sciences et Technologies

Département : Physique



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de master

Mention : Physique et Applications

Spécialité : Physique des Matériaux

Sujet :

Elaboration et caractérisation photovoltaïque de nanostructures de silicium

Présenté et soutenu par **M^{lle} ISSEU NGOM**

Le 25/03/2022

Sous la direction de : **Pr Diouma KOBOR**

Devant le jury composé de :

Président	Moustapha	THIAME	Maître de conférences	UASZ
Rapporteur	Sérigne	THIAO	Assistant	UASZ
Examineur	Mouhamadou	SY	Assistant	UASZ
Examinatrice	Ndèye Coumba Yandé	FALL	Docteure	UASZ
Directeur de mémoire	Diouma	KOBOR	Professeur Titulaire	UASZ

Année académique 2020-2021

DEDICACES

Je dédie ce travail

A ma très chère mère pour son amour et ses sacrifices

*A mon père pour son soutien et la confiance qu'il m'a
accordée, A mes frères et sœurs et toute la famille Ngom*

A toute mes amies et tous ceux qui m'aiment

A mes frères et sœurs en ALLAH

REMERCIEMENTS

Je remercie **ALLAH** le Tout Puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Les travaux de recherche de ce mémoire se sont déroulés au sein du Laboratoire de Physique et de Chimie des Matériaux (LCPM) de l'Université Assane Seck de Ziguinchor (UASZ).

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Professeur **Diouma KOBOR**, mon directeur de mémoire. Merci de m'avoir accordé l'opportunité d'explorer le monde de la nanotechnologie, de m'avoir fait confiance, de m'avoir encadré, guidé, conseillé. Vous avez été disponible, gentil et attentionné. Vos qualités humaines et scientifiques m'ont permis de mener ces travaux dans de bonnes conditions.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions en commençant par le Professeur **Moustapha THIAME** d'avoir accepté de présider ma soutenance. Je remercie également Docteur **Sérigne THIAO** pour avoir accepté d'examiner mes travaux en tant que rapporteur et Docteur **Mouhamadou SY** d'avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'examineur. Merci aussi au Docteur **Ndéye Coumba Yandé FALL** d'avoir répondu présente à cette invitation.

Je tiens également à remercier l'ensemble des chercheurs et doctorants du LCPM pour avoir apporté de la bonne humeur et de la convivialité au labo et pour avoir été là quand ça n'allait pas bien durant les expériences. Je pense bien entendu à Ndéye Coumba Yandé Fall, Abdou Khadri Diallo, Phillipe Himbane, Rémi Ndioukane et Seydou Ba.

Une mention particulière aux personnes sans qui ce travail n'aurait pas été le même plus particulièrement à Abdourahim Diallo pour son aide à la rédaction de mon manuscrit, son soutien et ses encouragements et à Ousmane Diatta pour sa culture scientifique, son esprit pédagogique et sa disponibilité.

Merci aussi à Bintou Diatta et Halima Diallo pour leur sympathie et leur disponibilité.

Je ne saurai oublier tous mes amis et mes camarades de promotion qui de près ou de loin ont toujours été là pour me conseiller et m'apporter leur bonne humeur.

Enfin, mes plus grands remerciements vont à ma famille particulièrement à ma chère maman et à mon papa ainsi que mon frère Saliou et ma sœur Fatima pour leur soutien et leurs encouragements durant tout mon parcours universitaire. Je vous aime !

TABLE DES MATIERES

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Table des matières	iv
Sigles et abréviations.....	vi
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	viii
Résumé	x
Abstract	xii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre 1 : Revue de la littérature.....	3
Introduction	4
1.1 Généralités sur les nanostructures de silicium.....	4
1.1.1 Choix du silicium comme matériau pour les nanostructures	4
1.1.2 Propriétés générales du silicium	4
1.1.3 Nanostructures de silicium.....	6
1.1.4 Confinement quantique	7
1.1.5 Pourquoi des cellules solaires à nanofils ?.....	8
1.1.5.1 Considération électrique.....	11
1.1.5.2 Considération optique.....	12
1.1.6 Techniques d’élaboration des nanofils.....	12
1.1.6.1 Approche ascendante ou bottom-up	13
1.1.6.2 Approche descendante top down.....	13
1.2 Le dopage des nanofils	17
1.3 Conclusion	19
Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale	20
Introduction	21
2.1 Élaboration des nanostructures de silicium	21
2.1.1 Le nettoyage du substrat de silicium.....	21
2.1.2 Préparation des solutions et gravures.....	24
2.2 Elaboration des cellules solaires : fabrication de la jonction PN	29

2.2.1 Préparation du gel à base de P_2O_5	29
2.2.2 Dépôt par spin-coating ou enduction centrifuge	30
2.2.3 Séchage	32
2.2.4 Recuit des échantillons par le four thermolyse	33
2.2.5 La Métallisation	33
2.3 Caractérisation des échantillons	34
2.3.1 Microscope électronique à balayage	34
2.3.2 Caractérisation électrique : Caractérisation I-V	36
2.4 Conclusion	38
Chapitre 3 : Résultats et discussions	39
Introduction	40
3.1 Caractérisation morphologique.....	40
3.1.1 Les cellules gravées sous lumière artificielle.....	40
3.1.2 Les cellules gravées sous lumière naturelle pour les échantillons de 30, 45, 60 et 90 mn de gravure	43
3.2 Caractéristiques photovoltaïques	45
3.2.1 Pour les échantillons gravés sans lumière.....	46
3.2.2 Pour les échantillons de gravure sous lumière artificielle.....	49
3.3 Conclusion	51
Conclusion générale et perspectives.....	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	54

SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AgNO₃ : Nitrate d'argent

BC : Bande de conduction

BV : Bande de Valence

CFC : Cubique à face centrée

Cr AIF : Crome Alumine Fluore

CVD : Chemical Vapor Deposition

DC : Direct current

EBL : Electron-beam lithography

FF : Facteur de forme

GIEC : Groupe d'Expert Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

HCL : Acide chlorhydrique

HF : Acide fluorhydrique

HNO₃ : Acide nitrique

HSQ : Hydrogen silses quioxane

H₂O : Molécule d'eau (monoxyde dihydrogène)

H₂O₂ : Eau oxygénée

H₂SO₄ : Acide sulfurique

I_{cc} : Courant court-circuit

InP : Phosphure d'indium

IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change

J_{cc} : Densité du courant court-circuit

LCPM : Laboratoire de Physique et de Chimie des Matériaux

MACE : Metal Assisted Chemical Etching

MEB : Microscope électronique à balayage

min : minutes

MOSFET : Metal Oxide Semiconducteur Field Effect Transistor

NB : Nota bene (notez bien)

NFs : Nanofils

PN : Dopage positif de type P et dopage négatif de type N

PZN-PT : Perovskite inorganique

P₂O₅ : Pentoxyde de phosphore

RIE: Reactive Ion Etching

SEM: Scanning Electron Microscope

SiO₂ : Dioxyde de phosphore

UASZ : Université Assane Seck de Ziguinchor

UFR : Unité de formation et de recherche

V_{co} : Tension à circuit ouvert

VLS : Vapeur Liquide Solide

ZCE : Zone de charge d'espace

Zn : Zinc

ZnO : Oxyde de zinc

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1 : Maille cubique de silicium. Structure « diamant » composée d'un réseau CFC en bleu et d'un autre décalé représenté en vert [5].</i>	5
<i>Figure 2 : Structure de bandes d'énergie du silicium cristallin [6].</i>	6
<i>Figure 3 : Représentation de la densité d'états électroniques en fonction de l'énergie pour différentes dimensions d'un matériau (3D, 2D, 1D et 0D) [8].</i>	7
<i>Figure 4 : Assemblage de nanofils à jonction axiale par l'Institut Max Planck [11].</i>	10
<i>Figure 5 : Résultats de l'équipe de Harvard sur une cellule à nanofil unique à jonction radiale [12].</i>	10
<i>Figure 6 : a) Image MEB des NFs d'InP synthétisés par une approche ascendante ; b) Caractéristique I (V) correspondant aux couches de NFs par approche ascendante ; c) Image MEB des NFs d'InP synthétisés par l'approche descendante ; d) Caractéristique I (V) correspondant aux couches NFs par approche descendante [14].</i>	11
<i>Figure 7 : Les deux approches de fabrication de nanostructures [15].</i>	13
<i>Figure 8 : Représentation schématique du procédé de la réalisation d'un masque.</i>	14
<i>Figure 9 : Représentation schématique du processus de réalisation d'un réseau de nanofils verticaux, (a) Réalisation du masque, (b) Transfert du masque, (c) Dissolution des restes de la résine.</i>	15
<i>Figure 10 : Image MEB des nanofils de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (AgNO₃) pour différents temps de gravure et à température ambiante [22].</i>	16
<i>Figure 11 : Image MEB avec des nanofils à 22,8 M de concentration HF pendant 30 min de gravure (a) vue de face avec 0,073 kX d'agrandissement et (b) 1,5 kX d'agrandissement [23].</i>	17
<i>Figure 12 : Image MEB de surface avec des nanofils à 9,6 M de concentration HF pendant 60 mn de temps de gravure vue de face d'agrandissement (a) 1,5 kX et (b) 6,5kX [23].</i>	17
<i>Figure 13 : Schéma de bande du silicium dopé au phosphore (a) et dopé au bore (b) [25].</i>	18
<i>Figure 14 : Silicium dopé de type n au phosphore et de type p au bore [26].</i>	19
<i>Figure 15 : Découpage du wafer en de petits échantillons de Silicium.</i>	22
<i>Figure 16 : Bain à ultrasons et béccher contenant le silicium.</i>	23
<i>Figure 17 : Echantillons du silicium après immersion dans la solution HF/AgNO₃ (a) dendrites d'argent et (b) après nettoyage dans HCL/HNO₃.</i>	25
<i>Figure 18 : Processus de gravure et de nettoyage de l'échantillon de silicium pour la fabrication de nanofils [28].</i>	25
<i>Figure 19 : Principe d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal dans une solution d'HF/AgNO₃ [29].</i>	26
<i>Figure 20 : L'électrocinétique induite par effet catalytique des particules d'Ag dans le silicium. (a) champ électrique auto-généré à partir d'un gradient de protons hydratés à travers la particule d'Ag, (b) mouvement d'auto-électrophorèse axés sur les particules d'Ag, (c) mouvement collectif sous forme de tunnel des particules d'Ag dans une matrice de Si conduisant à la formation de nanofils de silicium [30].</i>	28
<i>Figure 21 : Dissolution du P205 par agitation magnétique.</i>	30
<i>Figure 22 : (a) le spin-coater avec le détail des éléments constitutifs (b) spin-coater installé avec la pompe [31].</i>	30
<i>Figure 23 : Principe de dépôt par Spin-Coating [31].</i>	31

<i>Figure 24: Etuve pour séchage type VL 115.</i>	32
<i>Figure 25: Four thermolyse pour le recuit des échantillons.</i>	33
<i>Figure 26 : Microscope électronique à balayage de type JEM-1400.</i>	34
<i>Figure 27: Principe de fonctionnement du MEB.</i>	35
<i>Figure 28 : Banc de caractérisation I(V) [32].</i>	36
<i>Figure 29 : Caractéristiques J (V) d'une cellule photovoltaïque sous éclairement et dans l'obscurité [33].</i>	37
<i>Figure 30 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 30 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X100 en (a), X1500 en (b) et X3000 en (c).</i>	41
<i>Figure 31 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 45 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X100 en (a), X1500 en (b) et X1000 en (c).</i>	41
<i>Figure 32 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 60 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X900 en (a), X2200 (b) et X3000 en (c).</i>	42
<i>Figure 33 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 90 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X500 en (a) et X2200en (b).</i>	42
<i>Figure 34 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 30 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X100 en (a), X1500 (b) etX3000 en (c).</i>	43
<i>Figure 35 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 45 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X500 en (a), X1000 (b) et X1500 en (c).</i>	44
<i>Figure 36 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 60 minutes dans la solution de HF/AgNO₃.les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X500 en (a), X1000 (b) et X1500en (c).</i>	44
<i>Figure 37 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 90 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X3000 en (a), X5000 en (b) et X5500 en (c).</i>	44
<i>Figure 38 : Caractérisation de la cellule solaire avec nanotextures de Si obtenus après 30 mn de gravure.</i>	46
<i>Figure 39 : Courbes I (V) des nanotextures de silicium (a) 30 min, (b) 45 min et (c) 60 min gravées sous lumière naturelle à température ambiante.</i>	47
<i>Figure 40 : Variation du rendement, du facteur de forme, de la tension à circuit ouvert et du courant court-circuit des nanotextures de silicium en fonction du temps de gravure sous lumière naturelle à température ambiante.</i>	48

Figure 41 : Courbes I (V) sous ombre et sous lumière avec les nanotextures de (a) 30 min, (b) 45 min et (c) 60 min gravées sous lumière artificielle et à température ambiante. 49

Figure 42 : Variation du rendement, du facteur de forme, de la tension à circuit ouvert et du courant court-circuit des nanotextures de silicium en fonction du temps de gravure sous lumière artificielle à température ambiante. 51

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les différents paramètres photovoltaïques des cellules des échantillons gravés sous lumière naturelle. 48

Tableau 2 : Les différents paramètres photovoltaïques des cellules sous lumière artificielle. 50

RESUME

Ce mémoire a pour objectif d'élaborer des nanofils de silicium par une méthode simple et peu coûteuse pour l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques à base de silicium. Pour cela, nous avons fabriqué des nanostructures de silicium par la méthode de la gravure chimique assistée par un métal (MACE) (Metal Assisted Chemical Etching). Les observations faites par la microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent des nanotextures très poreuses sur la surface du silicium. Après la nanostructuration, nous avons réalisé un dopage avec un gel à base d'Oxyde de Phosphore (P_2O_5) avec la méthode de dépôt de couche mince par voie sol-gel (spin coating). Ensuite nous avons fait un recuit thermique de nos échantillons pour une diffusion homogène du phosphore en volume.

La caractérisation courant-tension des cellules de nanofils de silicium obtenues sous différentes durées de gravure nous a permis de déterminer les paramètres photovoltaïques. Nous avons obtenu des rendements de 17,32%, 16,66% et 14,59% respectivement pour les gravures de 30 min, 45 min et 60 min. Pour les échantillons qui sont gravés sous la lumière leurs rendements sont plus élevés et atteignent environ 25,53%.

Mots clés : cellules photovoltaïques, dopage, gravure, MACE, nanofils, nanostructures, silicium.

ABSTRACT

The objective of this work is to develop silicon nanowires by a simple and inexpensive method for improving the efficiency of silicon-based photovoltaic cells. For this purpose we have fabricated silicon nanostructures by the Metal Assisted Chemical Etching (MACE) method. The results obtained from Scanning Electron Microscopy (SEM) reveal very porous nanotexture that were observed on the silicon surface. The nanostructuring is followed by a doping with a Phosphorus Oxide (P_2O_5) based gel using the sol-gel thin film deposition method (spin coating) and a thermal annealing for the diffusion of phosphorus in a very deep and homogeneous way on the whole silicon surface.

The current-voltage characterization of silicon nanowire cells obtained under different etching times allowed us to determine the photovoltaic parameters. For the nanowires obtained at etch times of 30, 45 and 60 min we have respectively yields of 17.32%, 16.66% and 14.59%. For the samples that are etched under light their yields give 22.90%, 21, 33% and 25.53%.

Keywords: doping, etching, MACE, nanostructures, nanowires, photovoltaic cells, silicon.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début de la mobilisation climatique, marquée par la signature de plusieurs accords comme celui de Kyoto, puis celui de Paris en 2015, les émissions de gaz à effet de serre ne cessent de croître [1]. La croissance des besoins énergétiques à l'échelle mondiale due à l'augmentation de la population ainsi qu'à la modernisation des pays en voie de développement augmente l'utilisation des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz etc.) dont les réserves mondiales sont limitées. Le rapport d'octobre 2018 du Groupe d'Expert Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) donne un aperçu des conséquences causées par des réchauffements planétaires supérieurs à 1,5 °C par rapport aux niveaux préindustriels ainsi que des scénarios de diminution des émissions de CO₂ afin de protéger l'environnement [2]. Au rythme actuel de cette consommation, ces énergies fossiles vont poser deux problèmes principaux dont le premier est leur forte diminution ; le second étant les émissions élevées de CO₂ qu'elles engendrent et qui contribuent fortement au réchauffement climatique. Face à ce futur déficit énergétique, les énergies renouvelables pourraient apporter des réponses durables aux préoccupations relatives à la sécurité, à la santé, à l'environnement et à l'économie. Parmi les différentes sources d'énergies renouvelables, figure celle du photovoltaïque. Cette dernière est disponible en très grande quantité, elle est presque non polluante et elle pourrait être installée dans beaucoup de régions. En plus, son utilisation ne nécessite que peu d'entretien régulier. C'est une technique applicable dans plusieurs secteurs, avec comme avantages : un faible coût, une plus grande autonomie, une meilleure quantité et un aspect écologique. L'énergie solaire représente une approche réaliste qui favorise le développement durable. La technologie photovoltaïque est basée sur certains matériaux semi-conducteurs. Actuellement, ce sont les technologies photovoltaïques à base de silicium cristallin qui dominent le marché du photovoltaïque. Le silicium a profité de plusieurs décennies de développement rendant sa technologie plus mature avec une durée de vie moyenne de panneaux dépassant au moins les vingt ans. Les modules photovoltaïques commerciaux présentent typiquement des rendements de l'ordre de 11 à 15% [3]. L'un des défauts les plus grands de l'énergie solaire photovoltaïque est la faible conversion des cellules photovoltaïques. C'est ainsi que de nouveaux concepts et de nouvelles idées d'innovation ont été récemment proposées dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Ils sont basés sur le développement de nouveaux matériaux nanostructurés, constitués de couches nanométriques et de nanoparticules qui pourrait, à terme, permettre d'atteindre des rendements de 25 à 30% [3].

Ainsi, deux axes de recherche complémentaires ont été explorés :

- le développement de films minces photo-actifs à bas coût élaborés à partir de nanoparticules d'éléments abondants ; et
- la recherche de nouveaux nano-objets pour une conversion photovoltaïque optimisée.

Les nanofils de silicium offrent incontestablement les perspectives d'application les plus vastes en autorisant le contrôle des propriétés électroniques et en offrant de nouvelles combinaisons de matériaux. De plus, leurs propriétés remarquables à l'échelle nanométrique en font des candidats à fort potentiel pour de multiples applications. Toutes les applications visées sont conditionnées par un contrôle précis des impuretés dopantes modifiant leurs propriétés optiques, électriques ou magnétiques. Toutefois, l'insertion des dopants constitue le challenge majeur actuel à l'échelle nanométrique. Les méthodes de dopage doivent assurer des concentrations suffisantes et une distribution spatiale maîtrisée, tout en étant fiable, reproductible et économique.

Dans ce contexte, ce mémoire se positionne autour d'une thématique ambitieuse qui est l'élaboration des nanostructures de silicium. Ces dernières ont pour objet de diminuer les pertes par réflexion en piégeant la lumière pour une bonne absorption et un meilleur rendement des cellules solaires à base de nanostructures de silicium.

La technique qui est utilisée dans ce travail est celle de la voie descendante (top down) par la méthode MACE.

Ce document est composé de trois chapitres. Le chapitre I est consacré à la revue de la littérature sur la nanostructuration du silicium. Le chapitre II aborde la méthodologie expérimentale et fait référence aux techniques d'élaboration des nanofils et des techniques de caractérisation utilisées dans ce mémoire. Enfin, le chapitre III présente les différents résultats de réalisations des nanostructures et du dopage ainsi que toutes les caractérisations effectuées.

CHAPITRE 1 :
REVUE DE LA LITTERATURE

Introduction

Actuellement, les structures nanométriques comme les nanofils semi-conducteurs suscitent l'intérêt de plusieurs groupes de recherche pour leurs propriétés particulières. Les nanofils sont des structures ayant pour diamètre quelques nanomètres voire plusieurs centaines de nanomètres, mille fois plus fines que des cheveux. Ils ont des structures quasi unidimensionnelles caractérisées par leurs surfaces latérales libres et un rapport surface/volume important qui leur procurent des propriétés électrique, optique et structurale innovantes comparées à celles du matériau massif [4]. La miniaturisation de la taille engendre l'apparition de nouveaux défis technologiques comme la maîtrise de la diffusion et la distribution des dopants ainsi que des problèmes de surface et d'interface. Leurs spécificités proviennent de leur géométrie particulière, mais aussi du fait que l'on peut réaliser des hétérostructures différentes au sein du nanofil utilisant soit la direction axiale soit la direction radiale pour la fabrication d'une cellule photovoltaïque.

Dans ce premier chapitre, nous présenterons d'abord les motivations de notre choix du silicium comme matériau pour les nanostructures. Ensuite, nous allons décrire les différentes propriétés des nanostructures ainsi que les différentes approches permettant leur production. Enfin, nous allons parler de l'amélioration de leurs propriétés par le dopage.

1.1 Généralités sur les nanostructures de silicium

1.1.1 Choix du silicium comme matériau pour les nanostructures

Le silicium est un élément extrêmement abondant dans la croûte terrestre. Jusqu'à aujourd'hui il n'a pas encore rencontré un concurrent qui lui fait de l'ombre. Il est facilement obtenu à partir de la silice ou des silicates. C'est aussi l'un des principaux éléments de l'argile, des roches et des sols. Il est le semi-conducteur le plus répandu dans l'industrie de la microélectronique mais aussi dans de nombreux domaines du fait de son abondance naturelle et de son faible coût de production comparé à d'autres. La conductivité du silicium peut être contrôlée par dopage de type p ou n, par ajout d'atomes respectivement accepteurs (généralement du bore) et donneurs d'électrons (phosphore, arsenic, antimoine, etc.).

1.1.2 Propriétés générales du silicium

Le silicium est un cristal de numéro atomique $Z=14$, de symbole Si qui appartient à la colonne IV du tableau périodique. Sa configuration électronique est $(1s^2) (2s^2) (2p^6) 3s^2 3p^2$, ou le $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ [5]. Son réseau cristallin est celui du diamant d'où une propriété isolante à large bande interdite constituée de la superposition des sous-réseaux cubiques à faces centrées avec

la moitié des sites tétraédriques occupés décalés d'un quart du diamètre principal de paramètre de maille 5,431 Å (Figure 1). Il possède quatre électrons de valence qui ont une énergie de liaison importante.

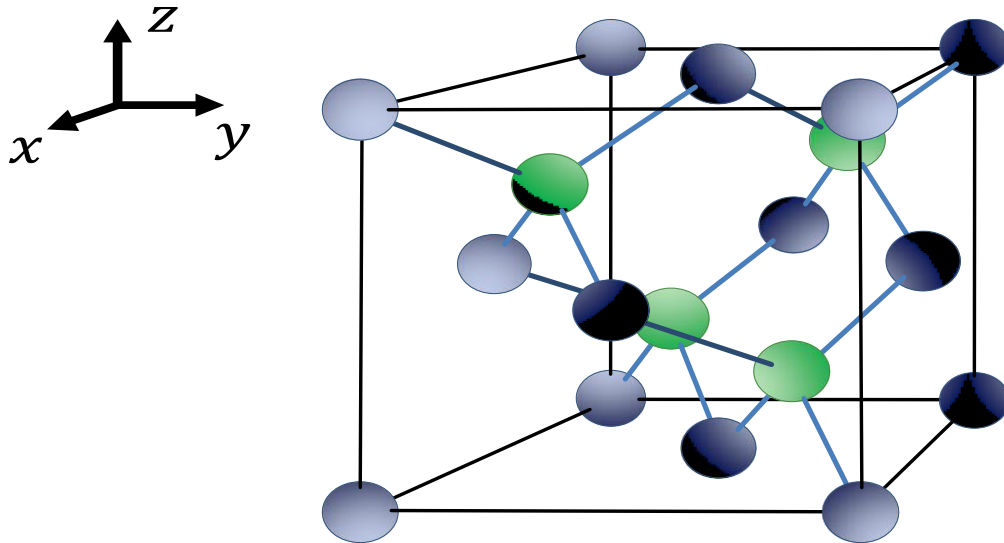


Figure 1 : Maille cubique de silicium. Structure « diamant » composée d'un réseau CFC en bleu et d'un autre décalé représenté en vert [5].

Avec une distance interatomique légèrement élevée (2,352 Å), cela engendre un potentiel périodique dans le cristal créant une différence d'énergie représentée par deux bandes : une bande de valence et une bande de conduction.

Cette différence de bande d'énergie, aussi appelée « gap », détermine l'échange des porteurs entre les bandes en fonction des différentes excitations extérieures (température, polarisation, dopage etc.). Le passage d'une bande à une autre se fait par processus d'absorption ou dégagement d'énergie par les électrons associant le plus souvent des photons ou des phonons. La Figure 2 illustre les niveaux d'énergie dans les bandes de valence et de conduction. Le silicium est un matériau semi-conducteur à gap indirect. Cela signifie que le maximum de la bande de valence ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction dans l'espace k du vecteur d'onde. La recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence doit donc se faire à l'aide d'une troisième particule, le phonon. La participation de ces phonons rend le processus très improbable, le rendement quantique associé est $\eta=10^{-6}$ avec des temps de vie radiatifs de l'ordre de la milliseconde à température ambiante.

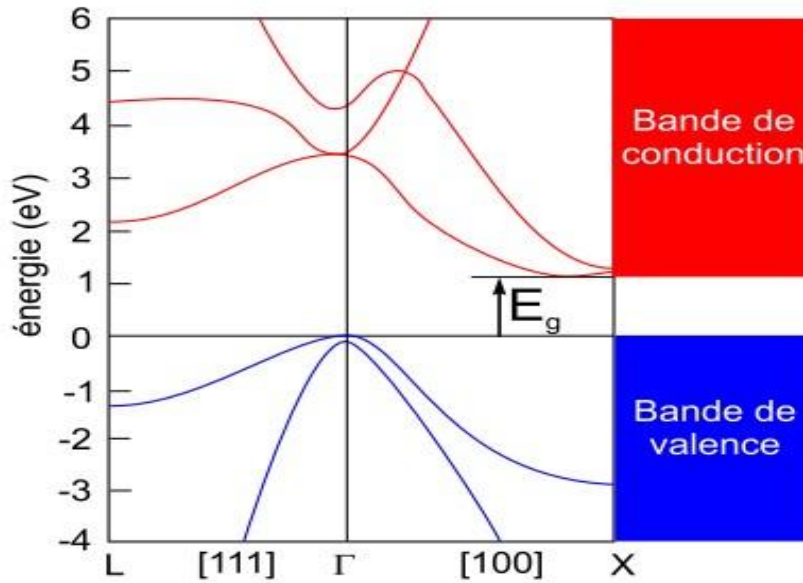


Figure 2 : Structure de bandes d'énergie du silicium cristallin [6].

L'inconvénient du silicium provient de son faible coefficient d'absorption. Pour contourner ce problème, il est nécessaire d'avoir une surface assez épaisse pour absorber le maximum de lumière.

C'est dans ce contexte qu'en 1990, Canham a montré que le silicium poreux possédait des propriétés de luminescence dans le domaine visible et à température ambiante. Il a été rapidement mis en évidence que cette émission de lumière était liée à la nanostructuration du silicium consécutive au traitement électrochimique [7]. En effet, la porosité du matériau a été contrôlée par des réactions électrochimiques et chimiques permettant de modifier la taille du squelette nanocristallin de silicium. Plus la porosité est grande, plus l'énergie de photoluminescence observée est élevée. Le modèle de confinement quantique a alors été suggéré pour expliquer ce phénomène. De manière générale, en diminuant la taille des particules jusqu'à obtenir des nanostructures de silicium, les propriétés vont se rapprocher de celles de l'atome dont les niveaux d'énergie sont discrets, plutôt que de celles du solide massif, où les niveaux se recouvrent en bandes d'énergie. Cependant, le silicium poreux est très fragile et de ce fait, peu compatible avec les standards de la technologie silicium.

1.1.3 Nanostructures de silicium

Les nanofils ont été découverts en 1964 de façon non intentionnelle en croissance par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition (CVD)) de Si à partir d'agrégats. D'autres types de métaux catalyseurs ont été par la suite utilisés. La croissance est alors qualifiée d'assistée par catalyseur ou encore catalysée. À l'échelle nanométrique, les

modes de vibration des atomes et leurs interactions avec les photons, sont profondément modifiés dans le silicium massif. Plus la dimension de ces nanofils diminue par rapport au matériau massif, plus l'écart entre leurs propriétés physiques et celles sous leur forme massive devient important à travers des propriétés remarquables vis-à-vis des problématiques de relaxation et de confinement.

1.1.4 Confinement quantique

La réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques produit des effets particuliers tels que le confinement quantique. Aux échelles nanométriques, les électrons se comportent plus comme des ondes que des particules, et donc comme des phénomènes que l'on ne peut pas localiser sans affecter profondément les niveaux d'énergie accessibles : c'est le principe d'incertitude de Heisenberg. Lorsque les dimensions sont réduites à une, puis deux, puis trois dimensions, on obtient respectivement des films, des fils puis des boîtes (Figure 3). Ce sont ces propriétés des boîtes qui font leur intérêt principal pour la réalisation de nombreuses applications. Si on parle de confinement, cela implique aussi un matériau confinant : les boîtes aussi bien que les fils et les films doivent être enrobés dans un matériau dans lequel les fonctions d'onde des électrons ne se recouvrent pas de façon importante.

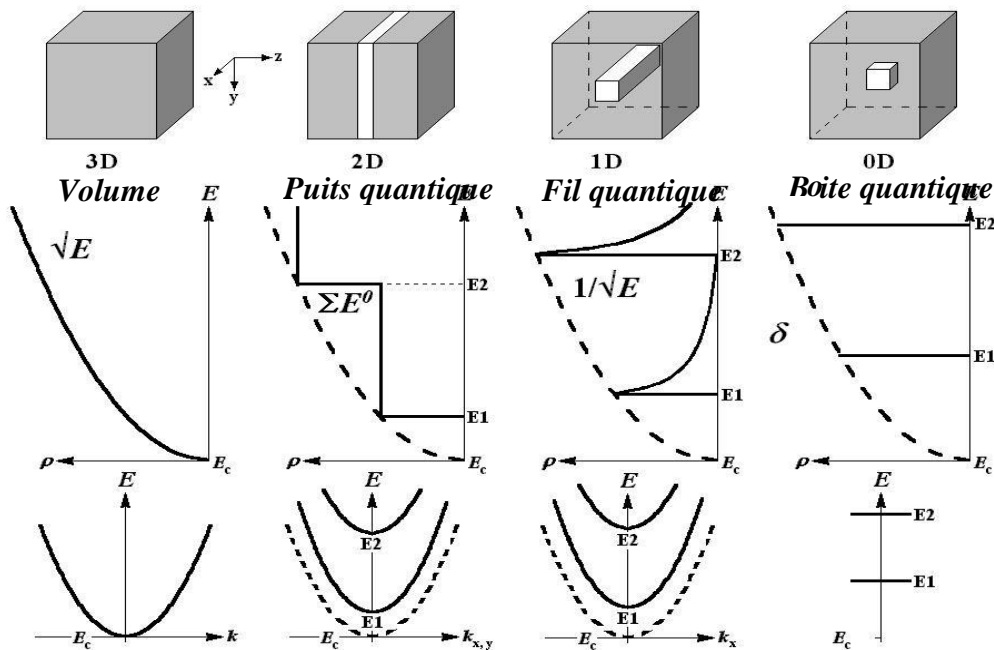


Figure 3 : Représentation de la densité d'états électroniques en fonction de l'énergie pour différentes dimensions d'un matériau (3D, 2D, 1D et 0D) [8].

La bande de conduction se divise en sous-bandes se chevauchant et qui deviennent de plus en plus étroites avec le confinement des électrons dans différentes directions.

Le modèle de la masse effective donne une idée rapide des effets du confinement quantique. Pour représenter le système, nous considérons un électron de fonction d'onde ψ confiné dans un puits de potentiel infini de largeur L à une dimension. La largeur L du puits représente la dimension finie du silicium. La fonction d'onde de l'électron vérifie l'équation de Schrödinger.

$$H(\Psi(x)) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) \quad (\text{éq.I.1})$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (\text{éq.I.2})$$

Où h est la constante de Planck ($6,62610^{-34}Js$) et m est la masse de l'électron.

Si l'annulation de la fonction d'onde sur les parois est considérée comme la condition aux limites nous obtenons la relation :

$$E = -n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \quad (\text{éq.I.3})$$

E l'énergie de l'état considéré.

On observe une absorption ou une émission dans le matériau nanostructuré pour une augmentation du diamètre d due à la différence d'énergie de l'exciton entre $n=0$ et $n=1$ qui augmente. Donc l'énergie de confinement est contrôlée par la taille des particules [9].

1.1.5 Pourquoi des cellules solaires à nanofils ?

La majeure partie des cellules commerciales sont à base de silicium mono ou poly cristallin. Ce matériau est bien connu depuis des années, sa fabrication et sa mise en forme sont de mieux en mieux maîtrisées, ce qui rend le coût de ces cellules toujours plus compétitif. Néanmoins, le silicium présente quelques inconvénients pour son application dans les cellules photovoltaïques. Il est donc important de développer de nouveaux concepts aux coûts bas pour pouvoir augmenter les rendements de conversion de l'énergie et concurrencer économiquement le silicium. Cela peut être réalisé en utilisant des structures complexes comme les nanofils ou des matériaux plus adaptés que le silicium pour le photovoltaïque. De telles cellules solaires représentent une voie prometteuse puisqu'elles s'inscrivent dans une logique de fabrication à

bas coût et qui est en plus compatible avec les technologies de dépôt à basse température propres aux cellules photovoltaïques.

Parmi les groupes qui développent les nanofils de silicium comme absorbeur dans une cellule photovoltaïque, on peut distinguer deux façons de créer la jonction nécessaire à la collecte des porteurs photogénérés : la jonction axiale, c'est-à-dire le long de l'axe du nanofil et la jonction radiale, c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanofil.

Jonction axiale

Dans le cas de la jonction axiale, la zone de charge d'espace s'étend dans le sens de la hauteur des nanofils. Ainsi, les porteurs photogénérés au sommet des nanofils se recombinaient avant d'atteindre la zone de charge. En 2008, une équipe de l'université Harvard dirigée par Charles Lieber fut la première à démontrer expérimentalement le concept de cellule solaire à jonction axiale dans un nanofil de silicium unique [10]. Après la publication de ces résultats, de nombreuses équipes ont démontré la fabrication de jonctions axiales non plus avec un nanofil unique mais avec une assemblée de nanofils verticaux. Les cellules solaires à nanofils à jonction axiale les plus efficaces ont été réalisées par Max Planck Institute en collaboration avec Institute of Photonic Technology de Jena dont les résultats ont été publiés en 2009 [11]. La cellule solaire est réalisée sur un substrat de verre. Les nanofils sont créés par l'approche top-down en gravant une multi-couche de silicium dopée p et n. La technique de gravure utilisée produit une assemblée de nanofils désordonnés sans contrôle. Le rendement maximal obtenu est de 4,4%. Les structures et les courbes courant-tension sous éclairage de l'équipe de Harvard et de l'Institut Max Planck sont présentées à la Figure 4.

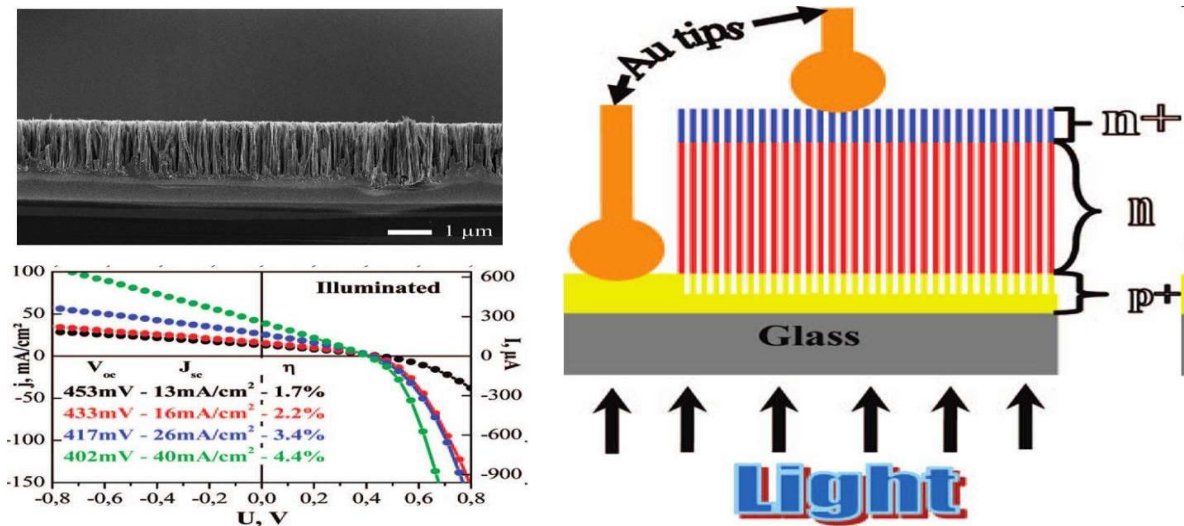


Figure 4 : Assemblage de nanofils à jonction axiale par l'Institut Max Planck [11].

Jonction radiale

Dans le cas de la jonction radiale, la zone de charge d'espace s'étend le long du rayon du nanofil. Cela permet de séparer efficacement les porteurs photogénérés lorsque le rayon du nanofil est inférieur à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Cette seconde configuration est donc, en général, plus favorable pour les applications photovoltaïques. La première démonstration expérimentale du concept de la jonction radiale a été apportée en 2007 par le groupe de Charles Lieber [12]. La cellule consiste en un nanofil unique de silicium cristallin obtenu par l'approche bottom-up. La jonction est créée par un dépôt de silicium polycristallin intrinsèque et poly-cristallin dopé de type n. Le rendement de ce dispositif a été évalué entre 2,3 et 3,4%, démontrant ainsi expérimentalement la validité du concept de jonction radiale.

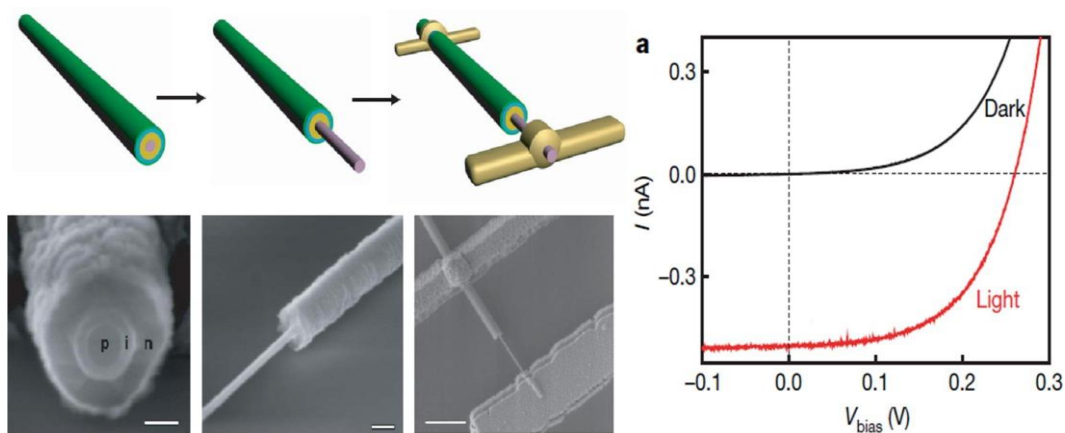


Figure 5 : Résultats de l'équipe de Harvard sur une cellule à nanofil unique à jonction radiale [12].

Le groupe de Samuel de l'université de Lund a réussi en 2018 à établir le nouveau record pour ce même type de cellules avec un rendement de 15% [13]. Un autre record de rendement a été obtenu par Van Dam utilisant des NFs d'InP fabriqués par une approche descendante (dite "top-down") à partir d'une cellule en utilisant une étape de gravure humide [14]. Cette cellule a réalisé un rendement de 17,8% (Figure 6). Dans ce travail, la technique de caractérisation de courant induit par le faisceau d'électrons a été utilisée pour optimiser le dopage et augmenter le rendement de la cellule.

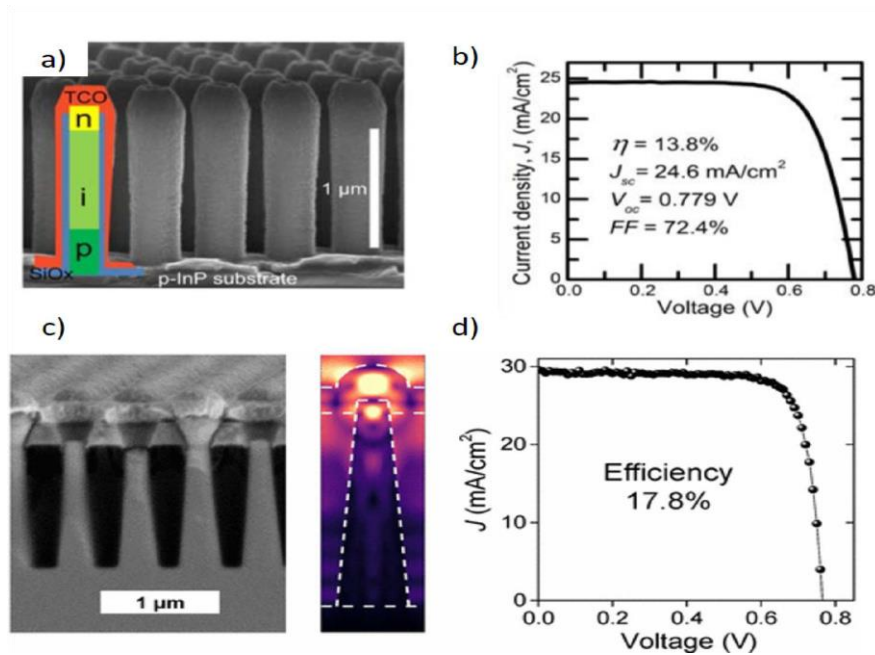


Figure 6 : a) Image MEB des NFs d'InP synthétisés par une approche ascendante ; b) Caractéristique $I(V)$ correspondant aux couches de NFs par approche ascendante ; c) Image MEB des NFs d'InP synthétisés par l'approche descendante ; d) Caractéristique $I(V)$ correspondant aux couches NFs par approche descendante [14].

1.1.5.1 Considération électrique

Les nanofils présentent aussi des avantages électriques. Lorsque les nanofils sont monocristallins, il y a donc moins de recombinaisons en leur sein comparativement aux matériaux polycristallins. Dans les nanofils avec une jonction radiale, la ZCE est en plus présente sur toute la surface du nanofil. La séparation des charges est alors très efficace et intervient avant la recombinaison si le rayon des nanofils est inférieur à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. En plus, et grâce à toutes ces propriétés, les nanofils sont intéressants d'un point de vue économique. En effet, une quantité plus faible de matériau est nécessaire pour réaliser des cellules à nanofils avec des rendements théoriques égaux à ceux obtenus avec des

films minces. Il est également possible d'abaisser les standards de pureté nécessaire des matériaux et donc éviter les étapes coûteuses de purification et d'utiliser des matériaux semi-conducteurs plus exotiques et à fort potentiel en dépit de leurs propriétés électriques limitées. Cette technologie de cellules solaires à base de nanofils a déjà atteint des rendements très intéressants 17,8% [14].

1.1.5.2 Considération optique

D'un point de vue optique, la structure à base de nanofils diminue tout d'abord les pertes liées à la réflexion. En effet, les nanofils présentent un indice de réfraction intermédiaire entre le matériau semi-conducteur utilisé et l'air (n_{moyen}). Ceci évite une réflexion de la lumière à la surface de la cellule qui peut atteindre, dans les cellules sans couche antireflet, jusqu'à 50%. Donc pour diminuer la réflexion de la couche active de certaines cellules photovoltaïques, le réseau de nanofils placé au-dessus de la cellule photovoltaïque est entouré d'air permettant ainsi à l'indice moyen d'être inférieur à celui d'une couche plane ayant comme indice celui du substrat. La réflexion (R) de la lumière entre deux couches étant donnée par la formule de Fresnel (voir équation ci-dessous), elle est diminuée grâce au réseau de nanofils [13].

$$R = \left(\frac{n_{\text{air}} - n_{\text{moyen}}}{n_{\text{air}} + n_{\text{moyen}}} \right)^2 \quad (\text{éq.I.4})$$

Les nanofils sont d'ailleurs souvent utilisés comme couche antireflet dans les cellules solaires sans pour autant être une couche active de la cellule. Cette structure permet également un piégeage optique. En effet, le réseau de nanofils permet de créer des interférences et des réflexions multiples qui piègent l'onde électromagnétique et favorisent donc l'absorption des photons.

1.1.6 Techniques d'élaboration des nanofils

Quand il est question de l'élaboration des nanofils, deux voies sont en concurrence. La première est basée sur l'auto-organisation des atomes afin de définir des objets de plus grande taille, c'est l'approche bottom up ou ascendante. La deuxième permet la production d'un objet de petite taille en taillant un objet de grande taille, c'est l'approche top down ou descendante (Figure 7).

Les deux techniques sont souvent complémentaires et chaque approche peut se réaliser de différentes façons.

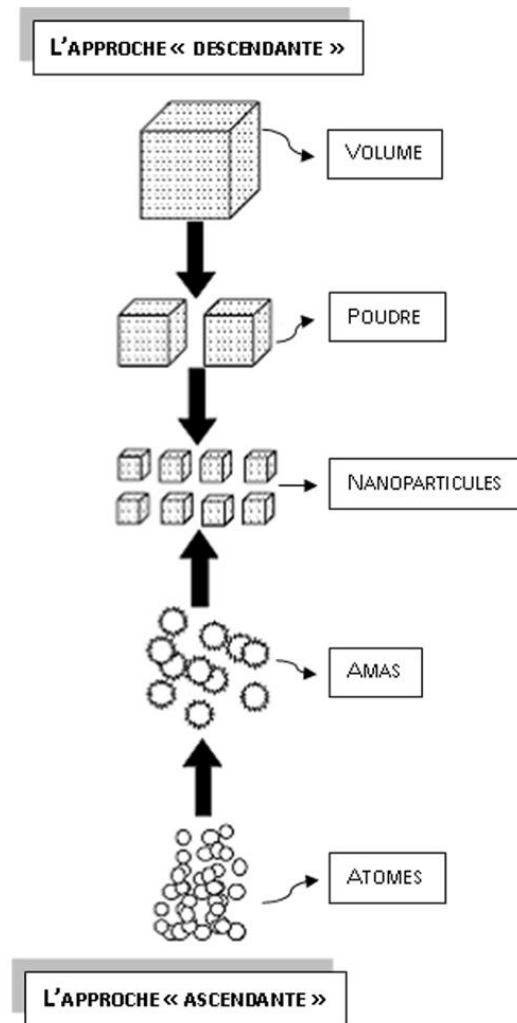


Figure 7 : Les deux approches de fabrication de nanostructures [15].

1.1.6.1 Approche ascendante ou bottom-up

Elle consiste à construire les nano-objets atome par atome, pour construire des molécules que l'on peut ensuite ajouter dans un système plus grand. L'assemblage fait de manière précise permet de maîtriser totalement la structure. De nombreuses méthodes de synthèse des nanofils de silicium ont été développées telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par le mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS), l'épitaxie par jet moléculaire ou l'ablation par faisceau laser, la croissance en solution ont été notées. L'approche ascendante tire profit de l'auto-organisation des atomes pour former des structures et présente l'avantage d'obtenir des structures organisées avec une qualité cristalline à l'échelle nanométrique.

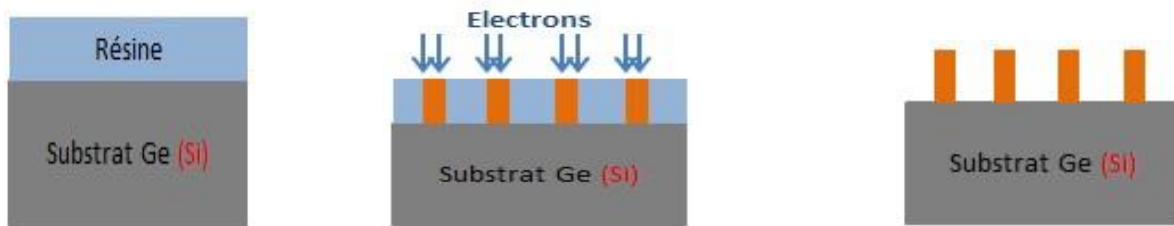
1.1.6.2 Approche descendante top down

L'approche « top-down » permet la réalisation des nanostructures suite à un enchaînement d'étapes technologiques issues de la microélectronique. En se basant sur des techniques de

lithographie et de gravure, cette approche permet un bon contrôle de la densité des nanofils, de leur position, de leur diamètre ainsi que de leur direction cristallographique. Elle permet également d'avoir des nanofils dopés en partant de substrats convenables. Deux procédés sont majoritairement développés : la lithographie électronique suivie par une gravure et la méthode de gravure chimique assistée par un métal (MACE).

Lithographie électronique

La lithographie électronique (de l'anglais « Electron-beam lithography », EBL) est une technique de gravure utilisant un faisceau d'électrons sur une résine électrosensible pour créer un motif en creux sur la surface du substrat afin d'en modifier ses propriétés chimiques. Cette technique se déroule en deux principales étapes : la réalisation d'un masque par lithographie électronique (figure 8) et le transfert du masque par gravure sèche ou humide. La réalisation d'un masque se fait par le dépôt d'une couche de résine sensible aux électrons que l'on insole avec un faisceau focalisé et suivi d'un développement par une solution chimique, comme illustré à la Figure 8.



(a) Enduction d'une résine

(b) Insolation

(c) Développement

Figure 8: Représentation schématique du procédé de la réalisation d'un masque.

Après l'étape de l'écriture électronique, la résine est plongée dans une solution chimique appelée révélateur ou développeur. Le développement se fait, suivant la résine, soit par un mécanisme de gravure humide soit par une dissolution différentielle. Le développeur va donc dissoudre les régions non insolées et les régions exposées au faisceau électronique vont rester sur le substrat. La région restante définit alors un masque qui va être transféré dans le substrat par gravure.

La deuxième étape du procédé consiste à transférer le masque dans le substrat par gravure. La gravure doit être la plus anisotrope possible afin de limiter la rugosité de la surface et la conicité du nanofil. Ces deux effets peuvent entraîner une dégradation des performances des dispositifs, notamment de la mobilité des porteurs. La gravure peut être réalisée soit par voie humide

(comme le bain d'hydroxyde de potassium pour le silicium), soit par voie sèche (comme la gravure plasma RIE « Reactive Ion Etching ») [16]. Après le transfert du masque, la dissolution des restes de la résine (figure 9) se fait généralement dans l'acétone.

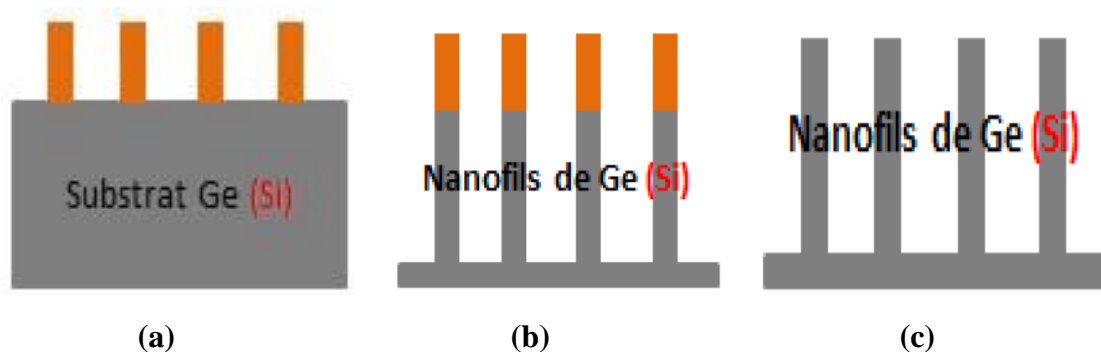


Figure 9: Représentation schématique du processus de réalisation d'un réseau de nanofils verticaux, (a) Réalisation du masque, (b) Transfert du masque, (c) Dissolution des restes de la résine.

Han a montré une procédure technologique pour la fabrication d'un réseau ultra-dense de nanofils de Si verticaux en utilisant la HSQ (Hydrogen silses quioxane) comme résine électrosensible. Dans cette étude, le transfert des motifs du masque en HSQ dans le substrat de Si a été réalisé par une gravure plasma chlorée avec une faible pression (2 mTorr) et une source d'énergie de l'ordre de 80 W [17].

Grâce à sa résolution nanométrique, la lithographie électronique permet la production des nanofils fins de diamètres de l'ordre de quelques nanomètres. Toutefois, les nanofils sont courts et ils peuvent avoir une forme conique. De plus, ils sont élaborés sur une petite surface et leur synthèse reste très coûteuse.

Mécanismes de croissance avec catalyseur (MACE)

Parmi les méthodes de l'approche top-down, la gravure chimique assistée par un métal (de l'anglais « Metal-Assisted Chemical Etching », MACE) est la méthode la plus utilisée. Cette technique permet la production d'un réseau dense de nanofils. Ce type de croissance dite catalytique a été découvert pour la première fois par Wagner et Ellis pour la synthèse des nanofils de Silicium [18]. La MACE nécessite le dépôt de particules métalliques ou d'un film métallique. Les nanoparticules métalliques agissent comme un catalyseur et elles améliorent considérablement la gravure chimique du matériau semi-conducteur.

De nombreux chercheurs utilisent la méthode MACE pour obtenir des nanostructures de silicium pour de meilleures propriétés diélectriques et photovoltaïques. C'est ainsi que Peng et al. ont montré que le mélange HF/AgNO₃ permettait à la fois le dépôt d'argent sur la surface de silicium sans électrode (galvanisation) et la gravure de silicium (dissolution du SiO_x formé) aboutissant à la formation de nanostructures de silicium par cette méthode MACE. [19]. Sadhu et al. ont produit des nanofils de Si par la méthode MACE sur un substrat de Si type p faiblement dopé ($\rho \sim 1-5 \Omega.cm$) en utilisant des gouttes d'Ag comme catalyseur. Ce qui l'a permis d'avoir des nanofils de Si monocristallins [20]. Toutefois, le mécanisme MACE peut être perturbé par le dopage du substrat. Dans ce contexte, Xu et al. ont réussi à obtenir des nanofils de Si parfaitement cristallins à partir des substrats de Si de type n et p fortement dopés ($\rho = 0,01-0,02 \Omega.cm$) [21].

En 2017 Touré et al. ont obtenu des nanofils (voir Figure 10) avec le catalyseur Ag, des pyramides et des pyramides inversées avec le catalyseur Cu et des nanograins de ZnO avec le Zinc (Zn). Pour différentes durée de gravure ils ont obtenu différentes nanostructures de silicium avec différentes propriétés [22].

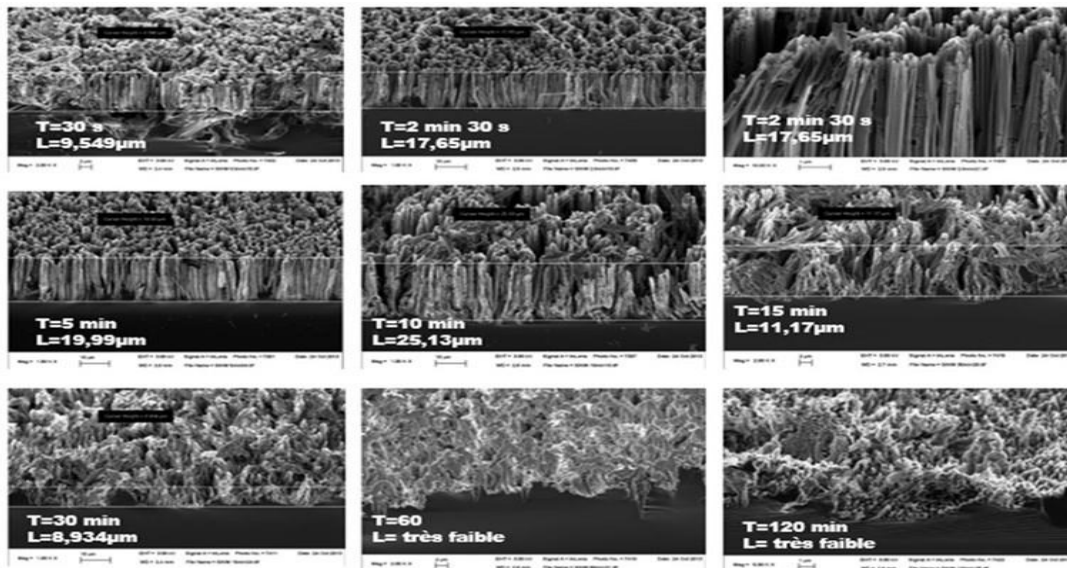


Figure 10 : Image MEB des nanofils de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (AgNO₃) pour différents temps de gravure et à température ambiante [22].

En 2021, Fall et al. ont obtenu également des nanofils pour des temps de gravures de 30, 60 et 90 min (Figures 11 et 12) et des nanopyramides inversées pour une gravure de 90 min. Pour renforcer les propriétés électriques et optiques des couches minces de nanoparticules de pérovskite PZN-4,5PT et PZN-4,5PT + 1% Mn fabriquées par Spin coating, ils proposent des techniques de dopage des nanostructures de silicium qui sont initialement réalisées par la

méthode de gravure chimique assistée par un catalyseur argent. L'investigation des propriétés optiques a montré que l'ajout de nanoparticules de PZN-4.5PT non dopées et dopées 1% Mn sur les substrats de nanostructures Si a permis de comparer le gap optique (2-3,50 eV) par rapport aux monocristaux PZN-4.5PT (3,04 eV) [23].

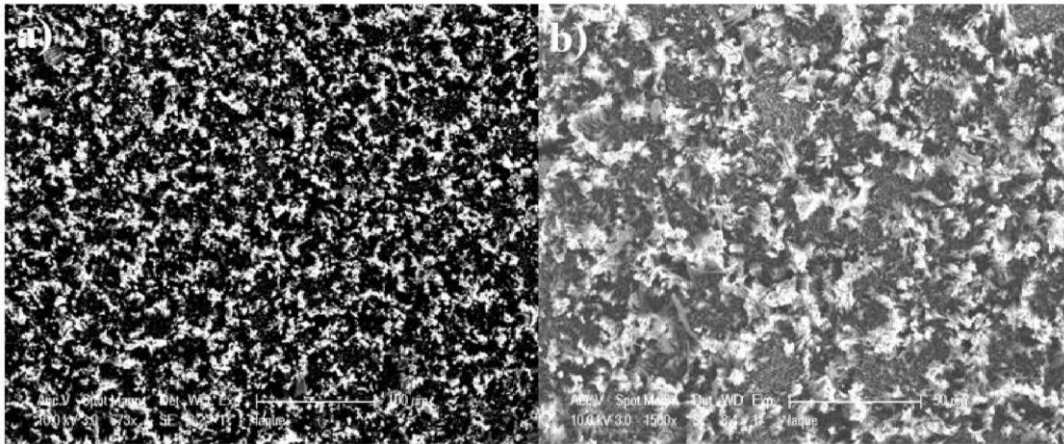


Figure 11 : Image MEB avec des nanofils à 22,8 M de concentration HF pendant 30 min de gravure (a) vue de face avec 0,073 kX d'agrandissement et (b) 1,5 kX d'agrandissement [23].

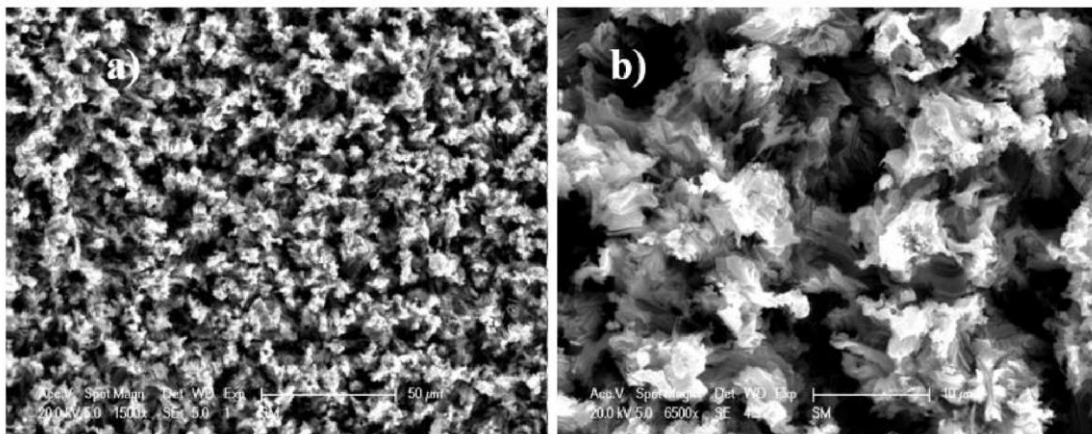


Figure 12 : Image MEB de surface avec des nanofils à 9,6 M de concentration HF pendant 60 mn de temps de gravure vue de face d'agrandissement (a) 1,5 kX et (b) 6,5kX [23].

1.2 Le dopage des nanofils

Le dopage des nanofils de semi-conducteurs est un paramètre essentiel gouvernant leurs propriétés optiques et de transport alors que dans les nanofils d'une centaine de nanomètres de diamètre, les impuretés servant au dopage se comportent certainement comme dans le matériau massif. Les confinements quantique et diélectrique influent fortement sur leur structure électronique pour des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres ou en dessous. Les récentes techniques de croissance des nanofils semi-conducteurs offrent de grandes

opportunités pour des applications à l'échelle nanométrique. Ils restent des semi-conducteurs indépendamment de leur diamètre et de leur orientation, donnant la possibilité de contrôler leurs propriétés par dopage. Ce dernier consiste à implanter des impuretés à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque afin d'en contrôler les propriétés électriques. Le dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semi-conducteurs. Les matériaux ainsi dopés sont appelés semi-conducteurs extrinsèques.

La plupart des matériaux semi-conducteurs sont fabriqués à partir du germanium et du silicium. Si le cristal de germanium ou de silicium est parfaitement pur, on dit que le semi-conducteur est intrinsèque. Il se comporte alors comme un isolant en l'absence d'agitation thermique. Dans un semi-conducteur pur, soumis à l'agitation thermique, il apparaît par unité de volume n électrons et p trous afin de modifier les propriétés électriques du silicium. Il est généralement dopé n (augmentation du nombre d'électrons) ou p (augmentation du nombre de trous) (Figure 13). Introduire des dopants permet d'apporter des porteurs libres et de modifier le niveau de Fermi dans le semi-conducteur ce qui est la base de composants élémentaires tels que les jonctions PN [24].

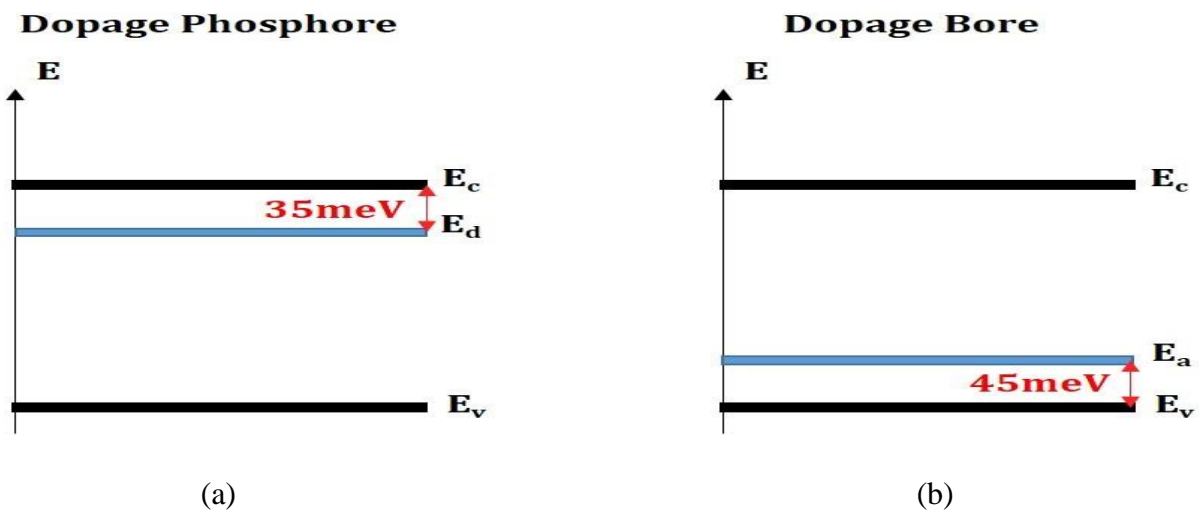


Figure 13 : Schéma de bande du silicium dopé au phosphore (a) et dopé au bore (b) [25].

Le dopage de type n du silicium est généralement possible grâce aux éléments de la colonne V comme le phosphore, l'antimoine ou l'arsenic. Ce sont des atomes donneurs par leur capacité à donner un électron au système. Le dopage de type p est, quant à lui, possible grâce aux éléments de la colonne III comme le bore. L'atome est alors dit accepteur par sa capacité à recevoir un électron supplémentaire de la bande de valence. L'insertion d'impuretés dans un cristal de silicium permet de créer un niveau d'énergie dans le gap de celui-ci qui, pour le phosphore, se

situé à 35 meV de la bande de conduction (Figure 14 (a)) alors que, pour le bore, celui-ci se situe à 45 meV (Figure 14 (b)) de la bande de valence [25].

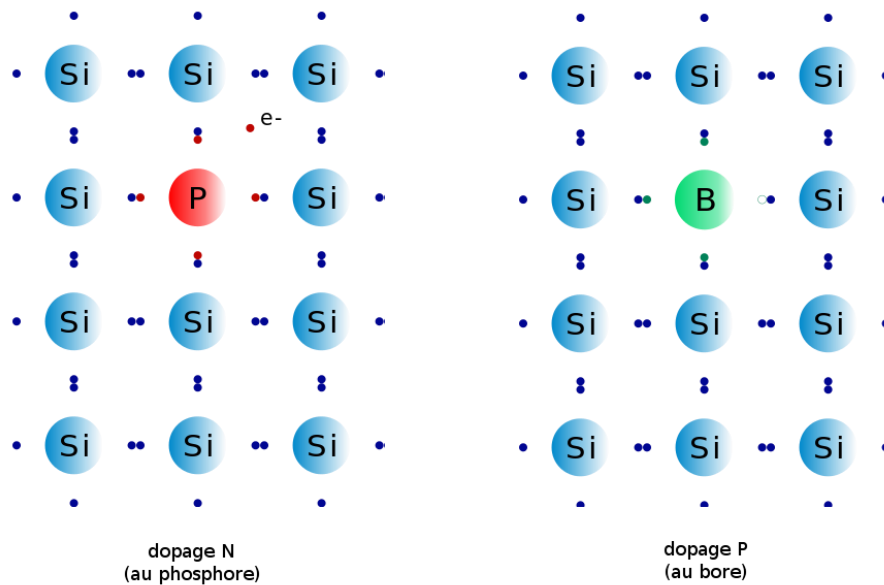


Figure 14 : Silicium dopé de type n au phosphore et de type p au bore [26].

Le dopage de films minces de Si massif est aujourd’hui bien connu et parfaitement bien maîtrisé. En revanche, le dopage de nanocristaux de Si est un domaine de recherche plus récent. De nombreuses questions se posent encore quant à la possibilité d’incorporer des dopants dans un nanocristal. En particulier, la localisation du dopant (à l’intérieur ou en périphérie des nanofils de Si ou encore dans la matrice), son activation électrique, l’énergie des états créés ou la limite de solubilité des dopants dans le nanocristal sont des questions encore non résolues.

Différentes méthodes ont été utilisées pour tenter de doper les nanostructures, notamment l’utilisation d’une cible de P_2O_5 .

1.3 Conclusion

Ce chapitre est une introduction aux propriétés du silicium et des différentes techniques de nanostructuration. Le choix de la nanostructuration du silicium a été justifié par les performances des différentes propriétés par rapport au silicium massif. Cette étude bibliographique nous a permis d’avoir une idée générale sur les techniques qui existent et qui permettent l’élaboration des nanofils de silicium. Cependant, l’élaboration et la caractérisation de nanofils dopés se présentent encore actuellement comme des défis technologiques à relever.

CHAPITRE 2 :
METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Introduction

Les nanotextures de silicium présentent un fort potentiel technologique, qui ne se révèle que lorsque la taille des objets est bien maîtrisée. De nombreux chercheurs s'intéressent à la méthode de la fabrication des nanofils par dépôt chimique à phase vapeur, car ce mécanisme est simple et n'est pas coûteux. À l'échelle nanométrique, les propriétés physiques des semi-conducteurs sont modifiées par rapport à celles du matériau massif faisant apparaître de nouveaux effets. C'est donc important de maîtriser la réalisation de ces nanostructures dont les méthodes de synthèse sont variées, à la fois pour étudier leurs propriétés et pour les utiliser dans de futures applications [27]. Pour cela il existe différentes étapes à suivre pour la fabrication de ces nanofils.

Le but de ce chapitre est de décrire des méthodes et techniques utilisées pour la fabrication et la caractérisation morphologique, structurale et la caractérisation électrique courant-tension des échantillons utilisés au cours de ce mémoire. Dans un premier temps nous nous intéresserons aux différentes procédures utilisées pour la nanostructuration suivie avec un gel à base de P_2O_5 .

2.1 Élaboration des nanostructures de silicium

La technique d'élaboration des nanostructures de silicium par gravure chimique assistée par un métal consiste à faire des nanotextures à partir du substrat de silicium initialement traité dans des solutions ioniques avec un catalyseur métallique. Dans ce travail les nanotextures ont été fabriquées selon une méthode bien connue, simple et pas coûteux (MACE) de gravure chimique.

Dans cette partie, nous allons expliquer la procédure de gravure chimique pour un agent oxydant H_2O_2 avec le nitrate d'argent comme catalyseur.

2.1.1 Le nettoyage du substrat de silicium

Dans ce travail, le silicium utilisé est découpé sur des wafers Si-type p orienté $\langle 100 \rangle$ de résistivité comprise entre 1 et 5 $\Omega.cm$, et d'épaisseur 600-650 μm .

Pour commencer, on découpe d'abord notre wafer de Silicium en plusieurs échantillons avec un stylo à bille en diamant (Figure 15)



Figure 15 : Découpage du wafer en de petits échantillons de Silicium.

Ce nettoyage permet d'éliminer les agrégats pouvant affecter la conductivité du silicium. Ce dernier ne doit pas contaminer les couches déposées. Pour cela, il faut bien nettoyer le substrat avant de commencer la gravure.

Nous avons utilisé dans cette procédure un appareil à ultrasons pour les différentes étapes puis une solution piranha constituée d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de l'eau lourde (H_2O_2).

Le bain à ultrasons, également appelé cuve à ultrasons ou bac à ultrasons (Figure 16), est un appareil de laboratoire destiné au nettoyage par ultrasons.

Il est composé d'une cuve contenant le liquide de nettoyage ou le solvant pour dégraisser. Les pièces à nettoyer ou le récipient contenant le produit à dissoudre sont plongés dans la cuve. Les bains à ultrasons sont utilisés dans de nombreux domaines de l'industrie, pour le nettoyage de toutes sortes de pièces ou ensembles mécaniques, mais également dans les laboratoires, pour la séparation de cellules, le dégraissage d'éprouvettes, la dissolution ou la synthèse organique. Ils sont également utilisés dans divers domaines.

Le bain à ultrason fonctionne de la façon suivante :

- ❖ mettre de l'eau dans la cuve à ultrasons ;
- ❖ sélectionner la température idéale, comprise entre $+45\text{ °C}$ et $+60\text{ °C}$;
- ❖ déposer les pièces à nettoyer dans un bécher ;
- ❖ sélectionner le temps de traitement à l'aide d'un minuteur ;
- ❖ lancer le fonctionnement de la cuve à ultrasons ;
- ❖ les ultrasons s'arrêtent automatiquement une fois le temps écoulé ;
- ❖ rincer les pièces sous l'eau courante ;

- ❖ sécher les pièces.



Figure 16 : Bain à ultrasons et bécher contenant le silicium.

Les opérations de nettoyage sont réalisées dans des solutions dégraissantes ou désinfectantes.

Ainsi, le nettoyage des échantillons de silicium se déroule comme suit :

- immerger les échantillons de silicium dans un bécher contenant une solution d'acétone et le mettre dans le bain à ultrasons pendant 15 min à une température de 60 °C et enfin rincer avec de l'eau distillée ;
- puis plonger les échantillons dans un bécher contenant une solution d'éthanol pendant 15 min dans le bain à ultrasons à une température de 60 °C et enfin rincer avec de l'eau distillée ;
- immerger les échantillons dans de l'eau distillée pendant 15 min dans le bain à ultrasons à une température de 60 °C ;
- nettoyer avec la solution de piranha dans le bécher à téflon pendant 15 min ;
- rincer avec une solution d'eau distillée pendant 15 min à l'aide du bain à ultrasons et ;
- déposer les échantillons sur un papier pour les faire sécher.

Solution piranha H_2SO_4 / H_2O_2

On prélève 30 ml de H_2SO_4 que l'on verse dans un bécher. Puis on prélève 10 ml de H_2O_2 que l'on verse lentement dans le bécher contenant une solution de H_2SO_4 . L'utilisation de la solution

de piranha permet de faire un prétraitement de la surface : mélange à concentration variable de H_2SO_4 et de H_2O_2 servant à nettoyer les résidus organiques sur le substrat.

NB : Il ne faut jamais verser le H_2SO_4 sur le H_2O_2 , car cela peut créer une explosion donc c'est la solution de H_2O_2 qui doit être toujours versée sur la solution de H_2SO_4 .

2.1.2 Préparation des solutions et gravures

L'étape de gravure est divisée en deux parties. D'abord il y'a la gravure ensuite l'étape du nettoyage qui consiste à enlever les dendrites d'argent qui ont été créées lors de la gravure. Cette dernière commence par la préparation de la solution de gravure HF/AgNO_3 .

Préparation de la solution HF/AgNO_3

On prélève avec une pipette graduée 6 ml de la solution d'acide fluorhydrique HF avec une concentration de 22,4 M que l'on met dans un bécher à téflon à température ambiante. Ensuite 19 ml de la solution de nitrate d'argent de 0,02 M sont versés lentement dans la solution de HF .

Après avoir préparé la solution HF/AgNO_3 , les échantillons de silicium doivent être immergés dans cette solution pendant quelques minutes selon le temps de gravure souhaité.

Préparation de la solution $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$

La solution de gravure de $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ est préparée afin de finir le processus de gravure par l'apport d'un oxydant qui est le H_2O_2 .

10 ml de la solution d'acide fluorhydrique prélevée d'une concentration de 4,8 M sont versés dans un bécher à téflon. Puis on rajoute 3,3 ml d'eau oxygénée de concentration $1,176 \cdot 10^{-3}$ M. Les échantillons sont mis dans cette solution pendant une durée de 30 min à température ambiante.

Nettoyage des échantillons par le $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

Pour nettoyer les échantillons, ils ont été retirés et immergés à nouveau dans 23,3 ml/10 ml de la solution d'acide nitrique diluée $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ pendant une heure pour une concentration d' HNO_3 de 0,1 M afin d'éliminer la mousse d'argent (Figure 17).

Dernier phase de nettoyage par la solution (HCL/HNO_3): On prélève 10 ml de la solution HCL diluée de que l'on met dans un bécher en téflon et on le mélange avec 10 ml de la solution HNO_3 , et bien remuer le mélange.

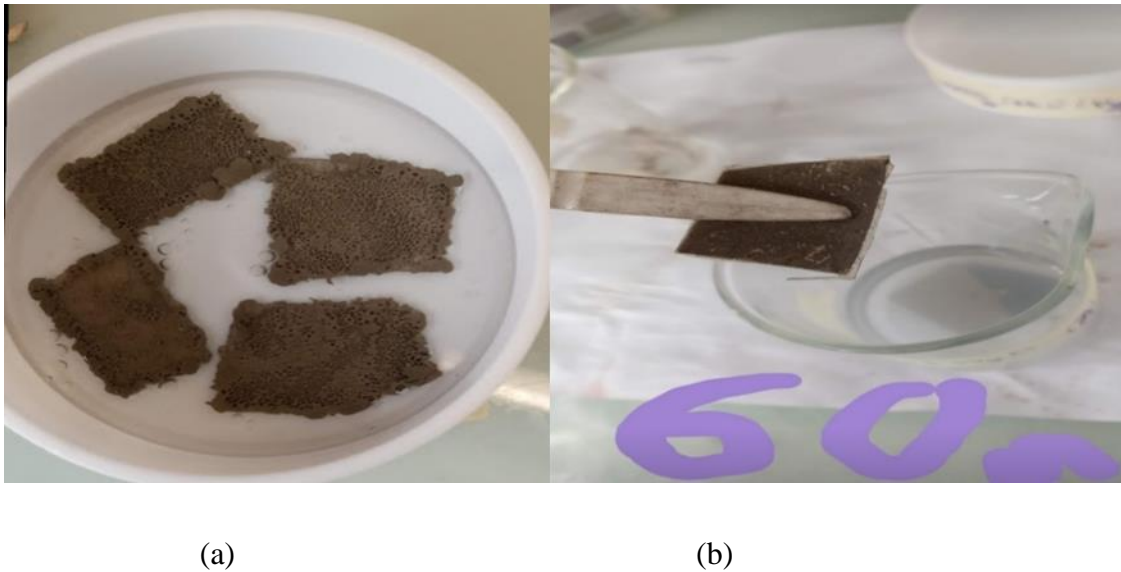


Figure 17 : Echantillons du silicium après immersion dans la solution $HF/AgNO_3$ (a) dendrites d'argent et (b) après nettoyage dans HCL/HNO_3 .

Enfin on élimine totalement la mousse d'argent en mettant les échantillons dans une solution d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (HCL/HNO_3) (Figure 18) pendant huit heures au moins de volume. Après les échantillons seront mis dans de l'eau distillée pendant 10 mn et seront sécher.

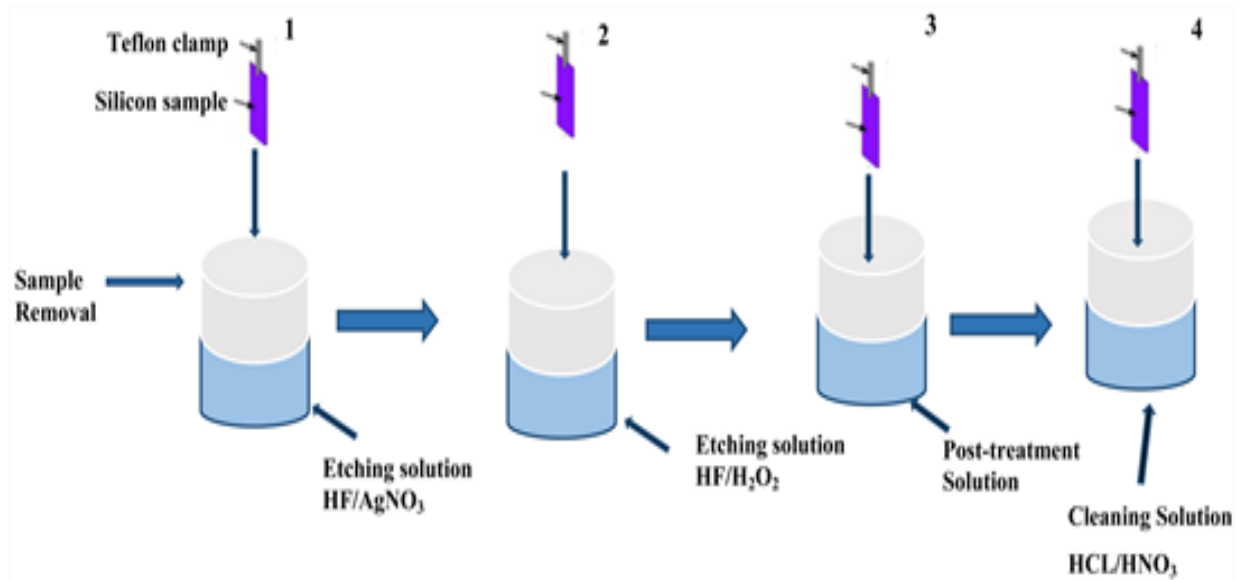


Figure 18 : Processus de gravure et de nettoyage de l'échantillon de silicium pour la fabrication de nanofils [28].

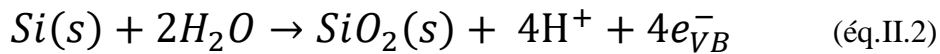
Les nanostructures sont formées à partir des réactions chimiques au niveau de la surface du silicium par la gravure chimique assistée par le catalyseur $AgNO_3$ et d'un agent oxydant (Figure 19). Lorsqu'on immerge l'échantillon de silicium dans la solution d' $HF/AgNO_3$ de

gravure on observe l'apparition d'une couche sur la surface du silicium. Il y a simultanément une réduction des ions argent Ag^+ (réaction cathodique) (eq.II.1) et une oxydation du silicium (réaction anodique) (eq.II.2) avec l'équation II.3 comme réaction globale. Les réactions correspondantes peuvent être d'écrites comme suit :

Réaction cathodique :



Quant au substrat de silicium, il joue le rôle d'anode. La formation de l'oxyde de silicium à l'interface Ag/Si est suivie de sa dissolution par le HF.



La réaction globale sera alors :

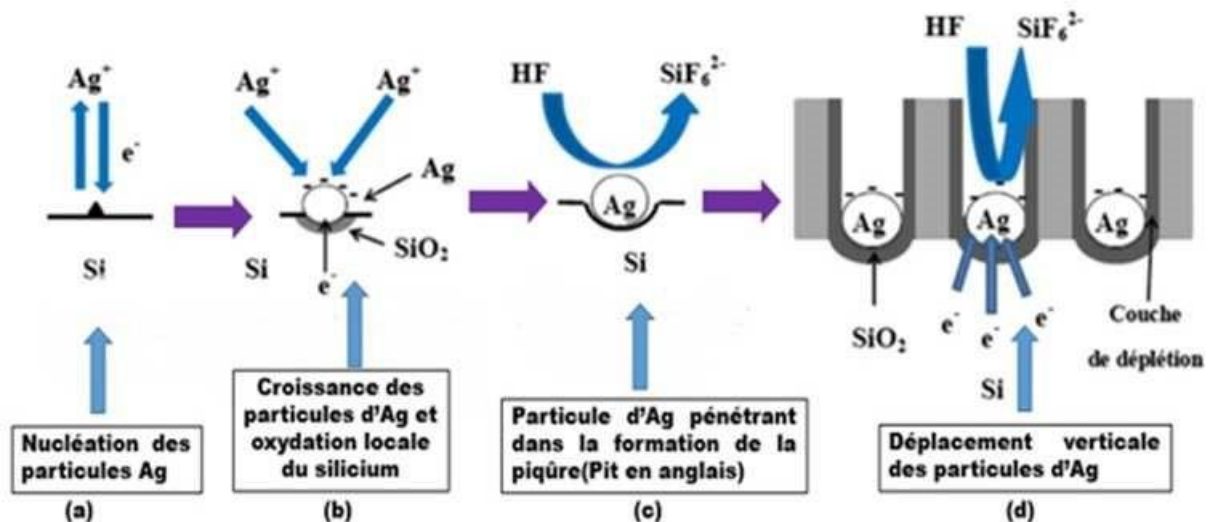
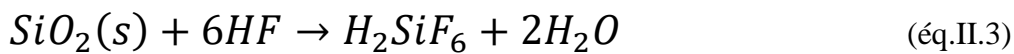


Figure 19 : Principe d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal dans une solution d' $HF/AgNO_3$ [29].

Toutefois, ces réactions chimiques ne donnent aucune information concernant la nucléation de l'Ag, la croissance des particules d'Ag et la dissolution du silicium. L'oxydation et la dissolution du silicium pendant le dépôt chimique des nanoparticules d'Ag se produisent-elles

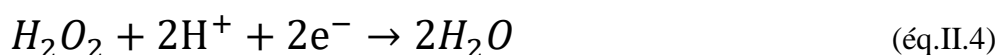
en dessous des particules d'Ag ou à côté d'eux comme il a été précédemment proposé [19] ? Le mécanisme de formation des nanofils de silicium en une seule étape a été interprété comme suit :

- ✚ Les ions Ag^+ qui se trouvent au voisinage de la surface du silicium capturent les électrons de la bande de valences (BV) du silicium et se déposent sous forme d'un nucléus d'argent. Ces derniers sont plus électronégatifs que le silicium, ils attirent les électrons à partir du silicium et deviennent négativement chargés. Donc ils servent à réduire d'autres ions Ag^+ qui se déposent sous forme métallique autour d'eux et facilitent l'oxydation du silicium. Ainsi, les nucléus d'Ag se transforment en particules et le silicium qui se trouve en dessous des particules d'Ag communique autant d'électrons qui seront requis par les ions Ag^+ pour être réduits, une oxydation locale se produit et le SiO_2 est formé sous ces nanoparticules d'Ag (Figure 19 (b)) [19].
- ✚ Suite à l'attaque du SiO_2 par HF, des piqûres peu profondes se forment en dessous des nanoparticules d'Ag, qui pénétreront dans les trous (Figure 19 (c)).
- ✚ Par conséquent, les particules d'Ag piégées dans ces trous se déplacent verticalement. Avec des temps d'immersion plus importants dans la solution HF/ $AgNO_3$, les particules d'Ag qui ont une taille supérieure que les trous ne pénètrent pas, elles forment plutôt ce que l'on appelle les dendrites d'argent (Figure 19 (d)) [19] .

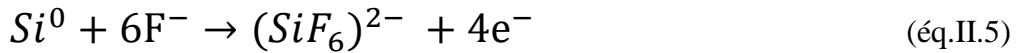
La gravure chimique du silicium dans une solution aqueuse à base de HF est isotrope [30]. Cependant, cette gravure devient anisotrope pour le cas de formation des nanofils de silicium en utilisant HF et H_2O_2 . Peng et al. ont avancé que la gravure anisotrope du silicium pourrait être attribuée à la présence de particules d'Ag en surface. La mobilité des particules d'Ag dans le silicium est associée à une conversion catalytique de l'énergie chimique en énergie mécanique libre. Il a été suggéré, que le côté des particules d'Ag face à la solution d'attaque agisse en tant que cathode qui sert à réduire le H_2O_2 en consommant des protons H^+ et des électrons (éq.II.4), tandis que le côté des particules d'Ag face au silicium fonctionne en tant qu'anode qui sert à oxyder le silicium ce qui génère H^+ et des électrons.

La particule catalytique d'Ag agit comme un centre de redox et un flux d'électrons circule également à l'intérieur de la particule d'Ag, tandis que les protons H^+ migrent à l'extérieur de la particule d'Ag à partir du site anodique vers le site cathodique (Figure 20).

- Cathode : la surface d'Ag face à l'électrolyte e^-



- Anode : le silicium en contact direct avec la particule d'Ag



- Réaction globale : Réaction globale

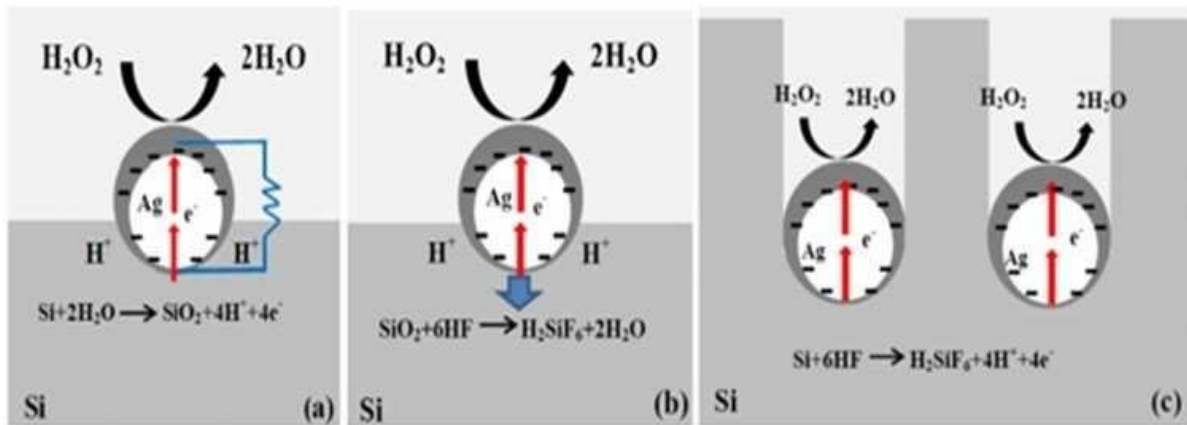
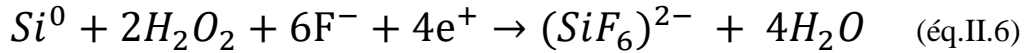


Figure 20 : L'électrocinétique induite par effet catalytique des particules d'Ag dans le silicium. (a) champ électrique auto-généré à partir d'un gradient de protons hydratés à travers la particule d'Ag, (b) mouvement d'auto-électrophorèse axés sur les particules d'Ag, (c) mouvement collectif sous forme de tunnel des particules d'Ag dans une matrice de Si conduisant à la formation de nanofils de silicium [30]. .

Pendant le processus de gravure, les particules métalliques d'Ag se trouvant au fond des pores peuvent être oxydées par H₂O₂ et génèrent des ions Ag⁺. Ces nouveaux ions Ag⁺ diffusent vers la solution chimique et se déposent sur les parois latérales des nanofils, formant d'autres sites de nucléation.

Les particules d'Ag continueront leur mobilité dans le silicium tant que la réaction de production d'énergie (éq.II.6) persiste, mais avec une vitesse décroissante en raison de l'épuisement progressif du H₂O₂ en solution. La vitesse de déplacement peut être restaurée ou même accélérée par la reconstitution de H₂O₂. Les particules d'Ag peuvent toutefois continuer leur mouvement à l'aide de la solution d'HF, ce qui permet la pénétration des particules d'Ag en éliminant le silicium oxydé. En effet, les particules d'Ag continueront à s'introduire dans le silicium afin de former des nanofils de silicium on obtient une évolution de la morphologie de la couche de nanofils qui devient poreuse et à la longue spongieuse.

C'est ainsi que l'immersion du substrat de silicium de type p, avec une face polie dans la solution aqueuse de gravure chimique constituée du HF/AgNO₃ et du HF/H₂O₂ entraîne l'apparition d'une couche modifiée à la surface du silicium.

La manipulation de ces échantillons est délicate et l'utilisation de certaines solutions telles que le mélange piranha (très exothermique), l'acide fluorhydrique (très dangereux, irritant, corrosif), l'acide nitrique (risque d'inflammation avec de nombreux composés) et l'acide chlorhydrique (irritant ou corrosif) nécessite beaucoup de précautions. Donc il est impératif de travailler sous hotte avec une blouse, des gants et des lunettes de protection.

2.2 Elaboration des cellules solaires : fabrication de la jonction PN

Le dopage de substrats semi-conducteurs permet de modifier leur conductivité électrique sur une large gamme en ajoutant d'autres atomes pour améliorer la conductivité du matériau. Un atome de silicium compte 4 électrons périphériques. L'une des couches de la cellule est dopée avec des atomes de phosphore qui, eux, comptent 5 électrons (soit 1 de plus que le silicium). On parle de dopage de type n comme négatif, car les électrons (de charge négative) sont excédentaires afin de modifier ses propriétés électriques. L'introduction des dopants permet d'apporter des porteurs libres et de modifier le niveau de Fermi dans le silicium nanostructuré, ce qui est la base de composants élémentaires tels que les jonctions PN. Ainsi, des semi-conducteurs fortement dopés appelés N⁺⁺ et P⁺⁺ ont une conductivité proche de celle des métaux. Ces zones fortement dopées sont notamment rencontrées lorsque l'on souhaite réaliser des contacts ohmiques.

2.2.1 Préparation du gel à base de P₂O₅

Pour la préparation du gel, on prélève 10 ml d'eau distillée qu'on verse dans un bécher, ensuite on pèse 10,14 g de P₂O₅ (solide) que l'on dissout lentement dans l'eau distillée en petite quantité car c'est une réaction violente.

Le mélange est placé ensuite sur un agitateur thermique à faible vitesse pendant 4 heures pour bien homogénéiser. On obtient un gel dense et très homogène (Figure 21).

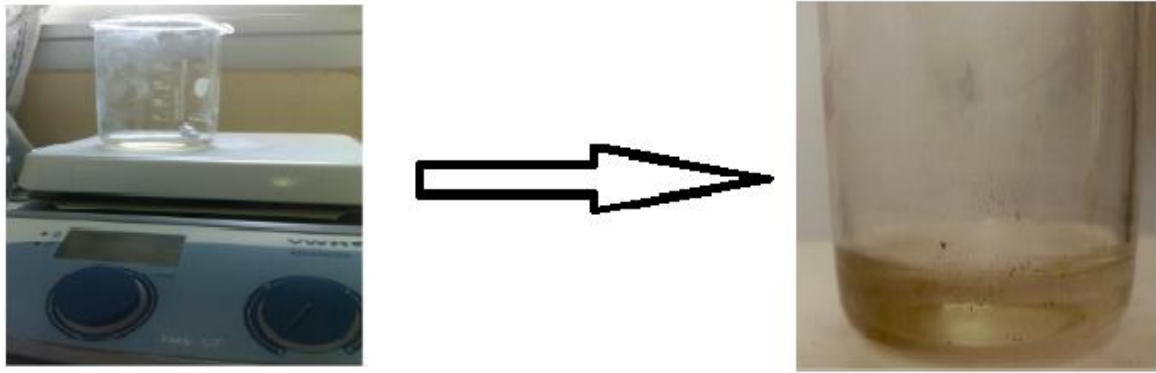


Figure 21 : *Dissolution du P205 par agitation magnétique.*

2.2.2 Dépôt par spin-coating ou enduction centrifuge

L'enduction centrifuge ou enduction par centrifugation ou dépôt à la tournette (plus connue sous le nom anglais de spin-coating) est une technique de formation d'une couche mince et uniforme, par dépôt d'une solution de la substance du film, sur la surface plane d'un substrat qui tourne à vitesse élevée.

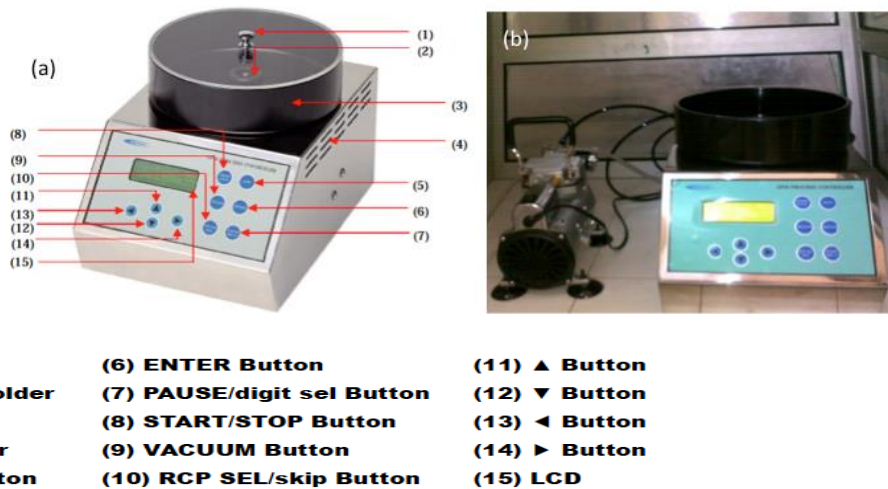


Figure 22 : (a) le spin-coater avec le détail des éléments constitutifs (b) spin-coater installé avec la pompe [31].

La procédure de dépôt est la suivante :

- ✚ nettoyer le spinner avec de l'acétone ;
- ✚ fixer la vitesse de rotation (environ 3500 rpm) ;
- ✚ fixer l'accélération (5 secondes) ;
- ✚ fixer le temps de fonctionnement (parfois 600 s) ;
- ✚ poser l'échantillon sur le spinner ;

- ✚ créer le vide qui permet de maintenir l'échantillon à l'aide de la pompe couplée au spinner ;
- ✚ prendre le gel déjà fabriqué avec une micropipette puis déposer à la surface de l'échantillon ;
- ✚ et démarrer le spin-coating pour étaler le gel et former une couche homogène.

Le procédé de réalisation d'une couche sur un substrat de silicium comporte les quatre phases successives suivantes :

- ❖ la phase du dépôt de la solution et début de rotation ;
- ❖ la phase d'accélération de la rotation ;
- ❖ la phase d'écoulement : éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et diminution de l'épaisseur du film (Figure 23). Pour cette phase, la rotation est à vitesse constante) ;
- ❖ et enfin la phase d'évaporation des solvants les plus volatiles accentue la diminution de l'épaisseur de la couche.

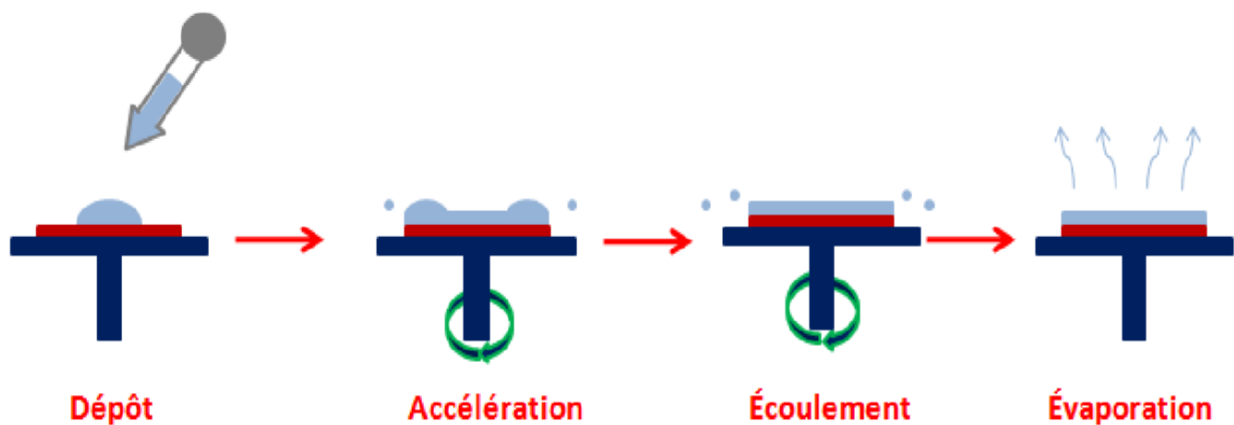


Figure 23 : Principe de dépôt par Spin-Coating [31].

L'épaisseur de la couche déposée dépend de plusieurs facteurs que sont :

- les facteurs liés au spinner : vitesse de rotation (plus elle est grande, plus l'épaisseur est fine), accélération, temps de l'opération (plus l'opération est longue, plus la couche est fine) ;
- les facteurs liés au composé déposé : quantité déposée, sa concentration dans le solvant, sa masse molaire, sa viscosité, etc.

En utilisant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé :

L'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$h = C(3\eta e / 2\rho\omega^2)^{1/3} \quad (\text{éq.II.7})$$

C : une constante liée à la masse de solvant volatile ;

e : vitesse d'évaporation (g/s) ;

η : viscosité (Pa.s) ;

ω : vitesse de rotation (rd/s) ;

ρ : densité de la solution (g/cm³).

Il est alors possible, pour une solution dont la viscosité est donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

2.2.3 Séchage

Le séchage est une opération unitaire qui a pour but d'éliminer par vaporisation l'eau qui imprègne un produit (liquide ou solide) afin de le transformer en produit solide sec dont l'humidité résiduelle est très faible. L'étuve de type VL 115 a été utilisée pour le séchage des échantillons de nanofils de silicium avec couche de gel à 105 °C. Elle a une plage de température qui est située entre une température ambiante minimale de +5 °C et une température maximale de 220 °C avec un système de protection de classe 1.



Figure 24: Etuve pour séchage type VL 115.

2.2.4 Recuit des échantillons par le four thermolyse

Le recuit est un processus de traitement thermique correspondant à un cycle de chauffage. Cette procédure, courante en sciences des matériaux, permet de rendre les caractéristiques physiques du métal ou du matériau étudié plus aisées par une amélioration des propriétés mécaniques et électriques. Le recuit est obtenu par une élévation de la température du four de 25 °C à 900 °C. Au cours de cette expérience le recuit est effectué dans un four thermolyse à 1100 °C pour une meilleure adhésion de la couche sur du substrat de silicium. Le four thermolyse model FB1310M-33 fait à base de matériau Crome Alumine Fluore (Cr AlF), est caractérisé par une température maximale de 1100 °C, une tension de 240 V, une fréquence de 50/60 Hz et un temps de fonctionnement en continu.



Figure 25: Four thermolyse pour le recuit des échantillons.

2.2.5 La Métallisation

Après avoir fait le dopage des échantillons, on nettoie proprement les échantillons pour enlever le verre avec du HF concentré, on procède à la métallisation en utilisant la laque d'argent comme métal. Le principe est le suivant :

- ✓ masquer certaines zones de l'échantillon avec du papier autocollant (scotch) ;
- ✓ métalliser la face dopée n (faces où on avait déposé la couche de P_2O_5) avec la laque d'argent en utilisant un pinceau ;
- ✓ sécher l'échantillon à l'air libre pendant 10 minutes ;
- ✓ enlever le masque (scotch) ;
- ✓ mettre l'échantillon dans l'étuve à la température de 100 °C pendant 30 minutes ; et
- ✓ enfin faire la cuisson dans le four à 100 °C pendant 30 minutes.

2.3 Caractérisation des échantillons

La caractérisation des objets synthétisés est un problème crucial pour l'étude des nanoparticules de silicium. Ces techniques issues de l'industrie microélectronique telle que la microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie UV visible etc., sont universellement reconnues et utilisées de manière directe ou indirecte pour comprendre les différentes propriétés de ces nanoparticules.

2.3.1 Microscope électronique à balayage

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB ou SEM, de l'anglais Scanning Electron Microscope) a été imaginé dans les années 1930 pour la première fois en Allemagne et aux Etats-Unis (1940). Entre 1948 et 1965 grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons, la microscopie électronique à balayage a connu une véritable progression. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

Dans ce mémoire on a utilisé le microscope électronique à balayage de type JEM-1400 (Figure 26) qui fournit rapidement des informations sur la morphologie.

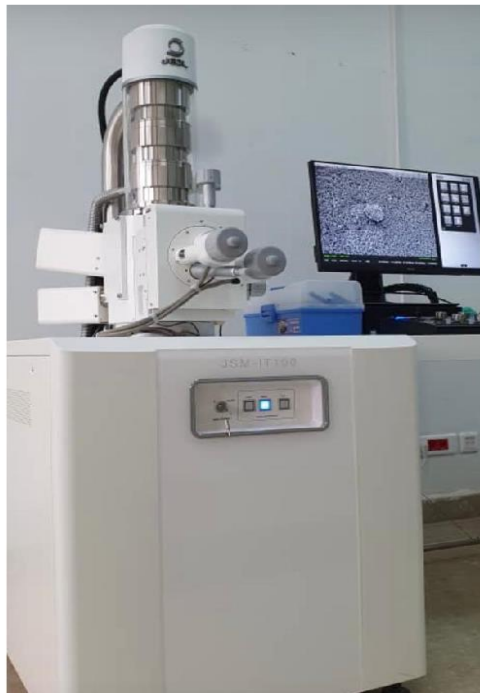


Figure 26 : Microscope électronique à balayage de type JEM-1400.

Le principe général du MEB est basé sur la formation de l'image d'un objet à travers l'interaction entre un faisceau d'électrons et l'échantillon à analyser : le faisceau d'électrons produit par un filament de tungstène chauffé à haute température est accéléré vers l'anode grâce

à la haute tension (jusqu'à 30 kV). En venant percuter l'échantillon, plusieurs radiations sont produites simultanément telles que les électrons secondaires, les électrons primaires rétrodiffusés, les électrons Auger ou encore les rayons X (Figure 27). Mais pour la microscopie électronique, les signaux les plus intéressants sont les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés puisqu'ils permettent de visualiser respectivement la topographie de la surface et la composition chimique du matériau soumis à l'exposition avec une bonne résolution (la longueur d'onde associée aux électrons étant faible) et une grande profondeur de champ (plusieurs centaines de micromètres).

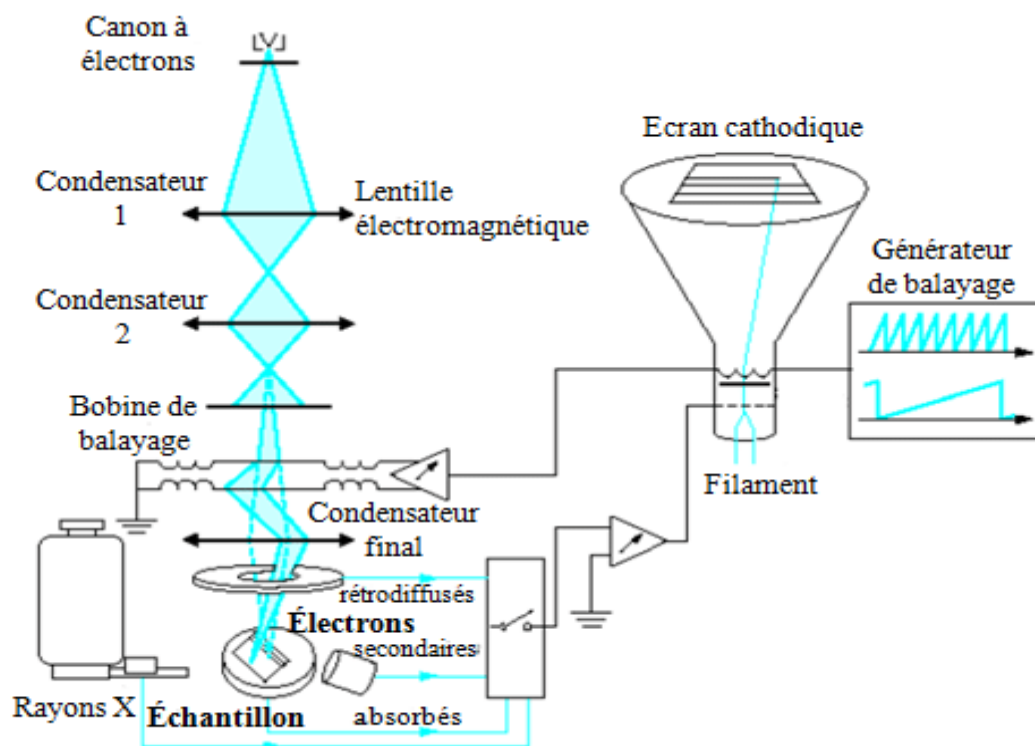


Figure 27: Principe de fonctionnement du MEB.

Le détecteur utilisé pour nos images emploie la technique d'émission des électrons secondaires. Étant donné que ces électrons proviennent de la surface de l'échantillon, ils sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon et permettent d'obtenir une image contrastée du relief et de la topographie de l'échantillon. Toutefois, ils donnent peu d'informations sur la composition chimique des matériaux.

Le MEB est alors un outil de caractérisation indispensable pour comprendre les défauts des procédés de fabrication et bien sûr, mesurer les dimensions critiques des dispositifs.

L'utilisation optimale de cet instrument, tant pour la microscopie que pour la lithographie, nécessite d'avoir une bonne connaissance de son principe général.

2.3.2 Caractérisation électrique : Caractérisation I-V

Les mesures courant-tension ont été réalisées par un appareil source KEITHLEY 2612B au LCPM. Cette source de mesures électriques combine les fonctionnalités d'un multimètre numérique, d'une source de courant, d'une charge électronique, d'une alimentation DC de précision, et d'un générateur d'impulsions, qui lui permettent de mesurer et délivrer simultanément des tensions et des courants, afin d'améliorer la productivité et les tests de production automatisés. Le KEITHLEY est utilisé à l'aide d'un logiciel TSP-EXPRESS ainsi qu'un logiciel Test Script Builder adapté à l'écriture de tests personnalisés (Figure 28). Doté de la technologie TSP, il permet de créer des fonctions spécialisées, des tests automatisés et de visualiser les résultats dans l'écran de l'ordinateur, ainsi que le tracé graphique de courbes et l'enregistrement de données.

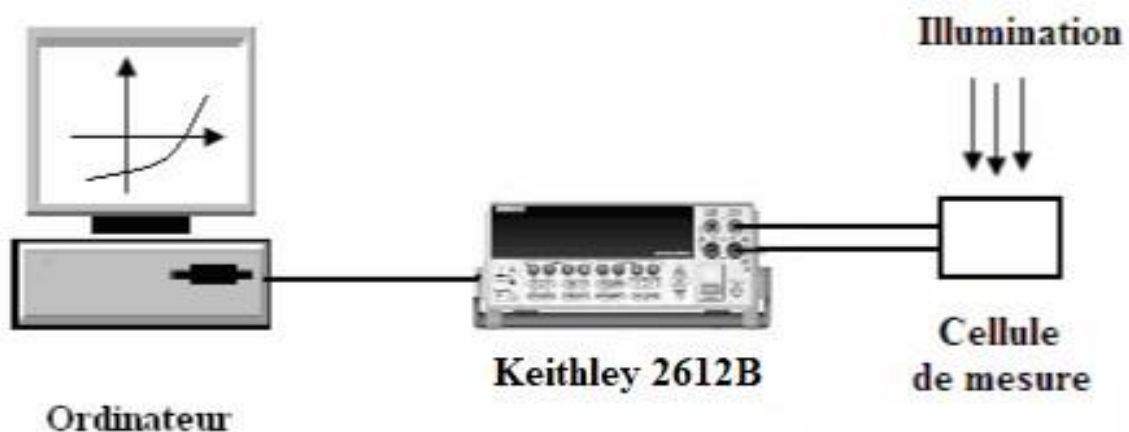


Figure 28 : Banc de caractérisation I(V) [32].

Le principal facteur de mérite d'une cellule solaire aux fins de la conversion de l'énergie solaire est la caractéristique tension-Courant. Les courbes vont permettre de déterminer les propriétés photovoltaïques. Les différentes propriétés photovoltaïques sont déterminées à partir de l'équation fondamentale reliant le courant et la tension dans une cellule modélisée comme une diode électronique.

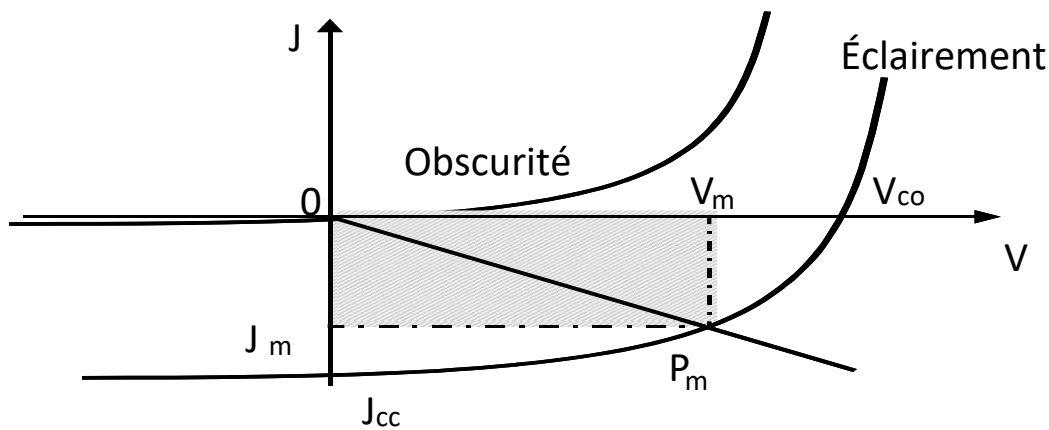


Figure 29 : Caractéristiques $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque sous éclairement et dans l'obscurité [33].

- La densité de courant de court-circuit J_{cc} : est la densité du courant obtenu en condition de court-circuit lorsque la tension appliquée entre les électrodes est nulle avec :

$$J_{cc} = \frac{I_{cc}}{S} \quad (\text{éq.II.8})$$

S étant la surface active de la cellule et I_{cc} le courant court-circuit

- La tension à circuit ouvert V_{oc} : est la photo-tension générée par éclairement, par accumulation des charges aux électrodes, lorsqu'il n'y a pas de courant dans le circuit extérieur. Sa valeur dépend fortement de la nature des matériaux et de la recombinaison ;
- Le rendement de conversion de l'énergie solaire en électricité, noté η , est le rapport entre la puissance électrique maximale générée et la puissance incidente (P_{in}). La puissance maximale débitée par la cellule photovoltaïque est donnée par le produit $P_m = V_m \times I_m$.

$$\eta = \frac{J_{cc} V_{co} FF}{P_{in}} \quad (\text{éq.II.9})$$

Où FF est lié à la densité de courant et à la tension de la production d'énergie maximale comme décrit dans l'équation.

- Le facteur de forme ou facteur de remplissage : il permet d'évaluer la courbure de la caractéristique $I(V)$. Plus cette courbe se rapproche d'un rectangle, plus le facteur de forme est grand et se détermine par :

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{cc} V_{co}} \quad (\text{éq.II.10})$$

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, pour contrôler la morphologie des nanofils les différentes techniques d'élaboration de nanostructures de silicium principalement la gravure chimique assistée par un catalyseur métallique ont été décrites. La méthode de réalisation de la jonction PN pour obtenir une cellule solaire a été présentée. Nous avons présenté aussi les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce mémoire : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la caractérisation électrique (I-V).

CHAPITRE 3 :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos couches nanostructurées et poreuses de silicium élaborées par la méthode de gravure chimique assistée par AgNO_3 . Nous y exposons également les discussions sur les différentes caractéristiques et propriétés de nos échantillons.

Dans un premier temps, nous montrerons et discuterons nos résultats sur la morphologie des nanostructures de silicium, l'influence du temps de gravure et des conditions de gravure sous lumière artificielle (sous la lumière de la lampe de la hotte) et sous lumière naturelle (sans la lumière de la lampe de la hotte). Dans un deuxième temps, après la réalisation de la jonction p-n de nos nanostructures de silicium, nous présenterons et discuterons les caractéristiques photovoltaïques de nos échantillons.

3.1 Caractérisation morphologique

Les propriétés morphologiques des nanostructures formées ont été étudiées à l'aide de la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de type JEM-1400. L'immersion du substrat de silicium dans la solution aqueuse de gravure chimique constituée de HF/AgNO_3 et de $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ pour différentes durée de gravure de 30, 45, 60 et 90 min entraîne l'apparition d'une couche modifiée à la surface du silicium.

3.1.1 Les cellules gravées sous lumière artificielle

Les images MEB des 4 échantillons gravés sous lumière artificielle nous montrent des nanotextures de différentes formes.

L'image MEB a été faite avant la création de la jonction PN. En magnifiant les images MEB nous observons une organisation différente des nanofils pour chaque temps d'attaque.

🚦 Cellules de 30 min de gravure

Les échantillons de silicium de type P et de résistivité 1 à 5 $\Omega\cdot\text{cm}$ est attaqué chimiquement par la solution de HF/AgNO_3 en concentration de 22,4 M /0,02M (v/v) et pour un temps de gravure de 30 minutes à température ambiante. Cette attaque chimique donne lieu à la formation de nanostructures de silicium qui sont liés entre elles et poreuses, ce qui donne des nanopores (Figure 30 (a), (b) et (c)) sur tout au long de la surface du silicium. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par PIRET où il a utilisé la solution HF/AgNO_3 pour des temps de métallisation de 10 et 30 minutes dans un bain marin à 50 °C [34].

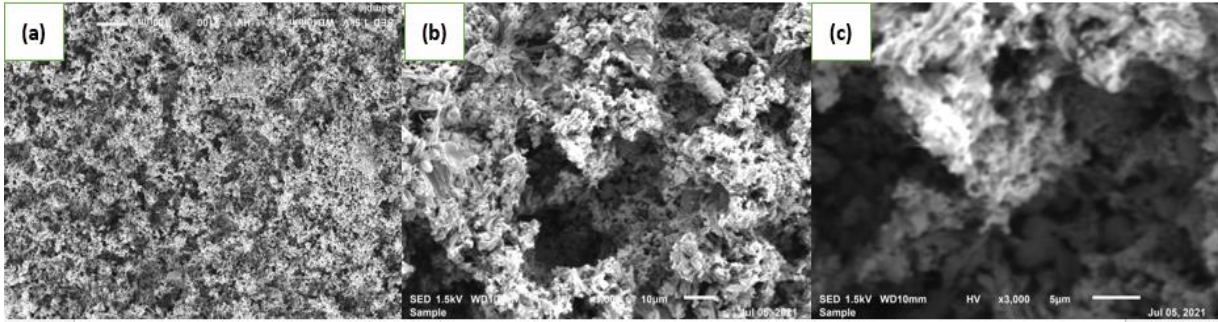


Figure 30 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 30 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X100 en (a), X1500 en (b) et X3000 en (c).

Cellules de 45 min de gravure

L'immersion de l'échantillon dans la solution de gravure de HF/AgNO₃ pendant 45 min et dans la solution de HF/H₂O₂ pendant 30 min avec une concentration de 22,4 de l'HF donne des nanotextures poreuses mais moins poreuses que celle gravés pour 30min de gravure (Figure 31 (a), (b) et (c)).

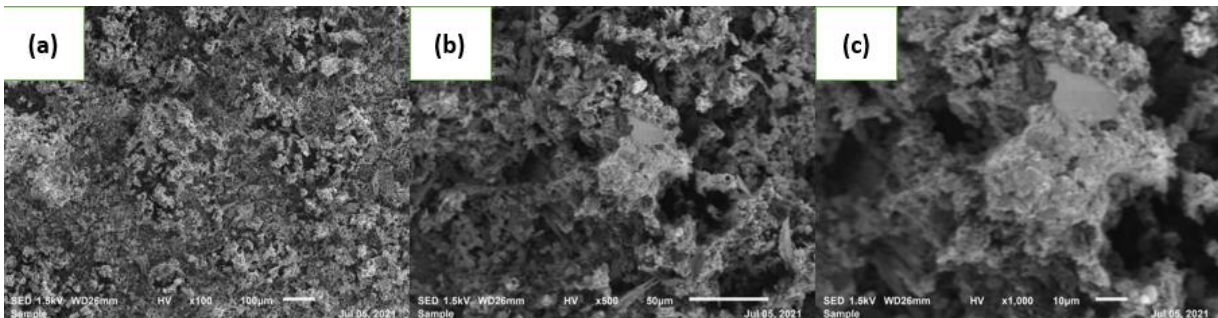


Figure 31 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 45 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X100 en (a), X1500 en (b) et X1000 en (c).

Cellules de 60 min de gravure

La Figure 32 montre des images MEB avec une concentration molaire de HF de 22,4 M (dans un rapport HF/AgNO₃) pendant 60 minutes de gravure. En augmentant le temps de gravure de 30 à 60 min on observe l'apparition de nouvelles formes de nanofils de silicium très poreux, très fins (Figure 32 (a), (b) et (c)) répartis sur toute la surface du silicium. Cela peut être dû à la prolongation de la gravure à 60 min qui entraîne la formation d'autres types de nanotextures que celles de gravure de 30 min et 45 min donc le temps de gravure influe sur leurs formes. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Touré pour des gravures de 60, 90 et 120 min

obtenues par la gravure chimique assistée par catalyseur argent (AgNO_3) pour une concentration de HF de 22,8 M à l'ambient [22].

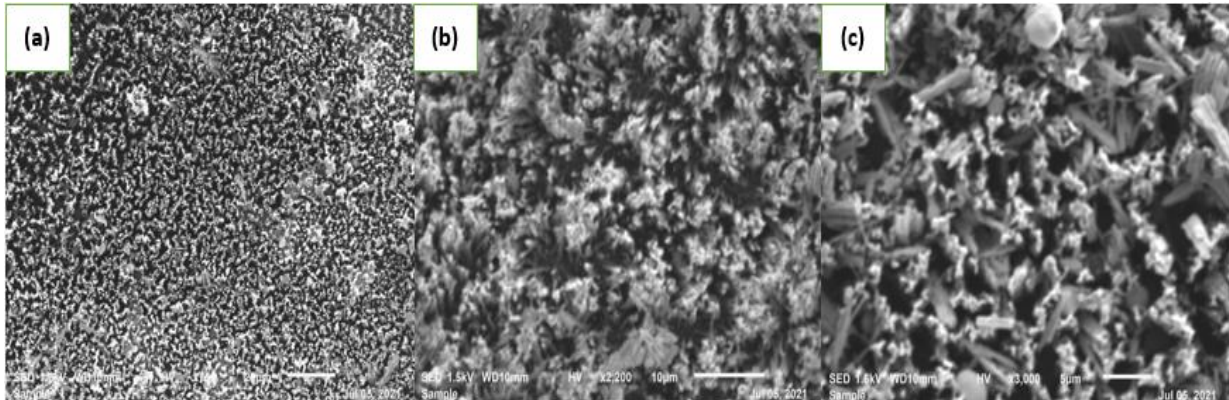


Figure 32 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 60 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X900 en (a), X2200 (b) et X3000 en (c).

Cellules de 90 min de gravure

Après 90 min de gravure on obtient du silicium poreux réparti sur toute la surface du silicium. Le temps de gravure élevé peut entraîner une attaque des nanofils déjà formés créant ainsi une surface poreuse de nanofils (Figure 33 (a) et (b)).

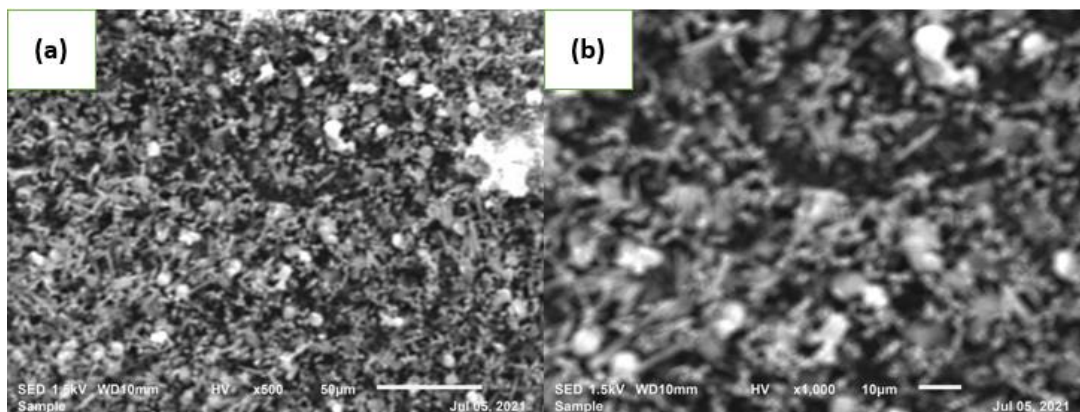


Figure 33 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 90 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X500 en (a) et X2200 en (b).

Nous pouvons dire que la gravure par la méthode MACE du silicium dans la solution de HF/AgNO₃ et de HF/H₂O₂ a donné différentes formes de nanotextures. En augmentant progressivement le temps de gravure de 30 à 90 min on constate que la gravure a permis de transformer les nanopores obtenus aux figures 32 et 33 en des nanofils très fins, plus poreux

(Figures 30 et 31). Nous pouvons conclure que l'augmentation contrôlée du temps de gravure entraîne une diminution de la densité des nanotextures de silicium sur toute la surface de l'échantillon. Selon PIRET, cet espacement des nanotextures en fonction du temps pourrait être dû au phénomène de coalescence des nanoparticules d'argent qui entraîne la gravure du silicium sous les microparticules d'argent. Cela peut être expliqué par une réaction électrochimique (éq.II.6) qui a lieu dans le processus de gravure comme détaillé dans le mécanisme de gravure présenté dans la référence [34]. Les ions Ag^+ attaqueront le silicium pour l'oxyder et le dissoudre dans la solution en raison de la présence des résidus de la solution $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$. Ainsi une oxydation locale se produit et le SiO_2 est formé sous ces nanoparticules. C'est ce qui explique le fait que plus le silicium dure dans la solution HF/AgNO_3 , plus les pores se multiplient (Figure 32).

3.1.2 Les cellules gravées sous lumière naturelle pour les échantillons de 30, 45, 60 et 90 min de gravure

Cette fois ci nous avons placé la gravure sous la lumière naturelle. Le temps a été fixé 30 min dans la solution $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ et on a fait varier le temps de gravure dans la solution HF/AgNO_3 de 30, 45, 60 et 90 min.

Pour une gravure sous lumière naturelle à température ambiante pendant 30 min nous remarquons la présence des nanotextures de silicium. Les extrémités de ces nanoparticules sont sous forme de feuilles, elles ont presque les mêmes formes que celles gravées en 30 min sous la lumière artificielle (Figure 34). La figure nous montre que les nanostructures de gravure de 45 min et 60 min ont la même structure (Figures 35 et 36). Elles sont poreuses mais moins que celles gravés en 30min. Par contre celles gravées en 90 min sont plus poreuses et donnent des nanofils.

30 min de gravure

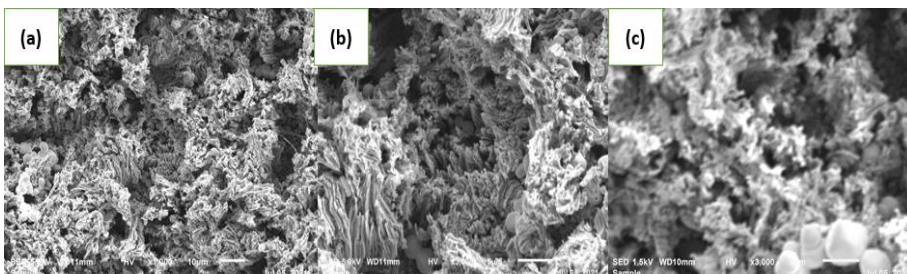


Figure 34 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 30 minutes dans la solution de HF/AgNO_3 . Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X100 en (a), X1500 (b) et X3000 en (c).

45 min de gravure

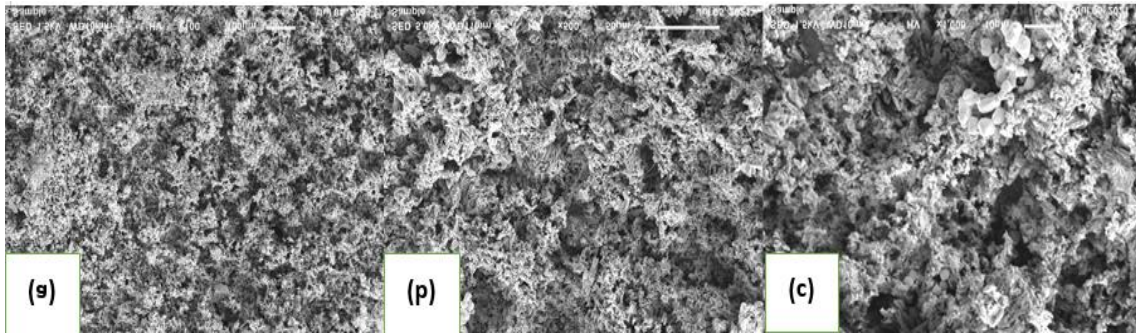


Figure 35 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 45 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X500 en (a), X1000 (b) et X1500 en (c).

60 min de gravure

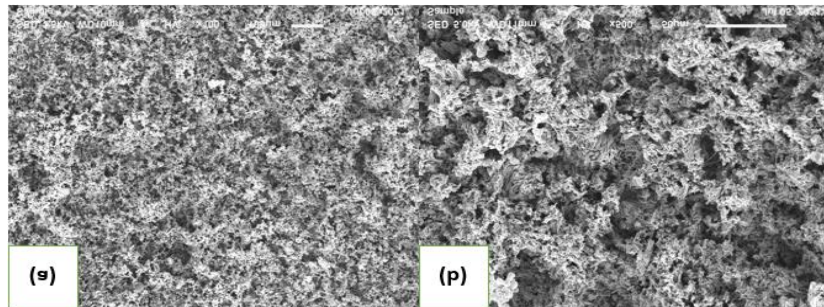


Figure 36 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 60 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X500 en (a), X1000 (b) et X1500 en (c).

90 min de gravure

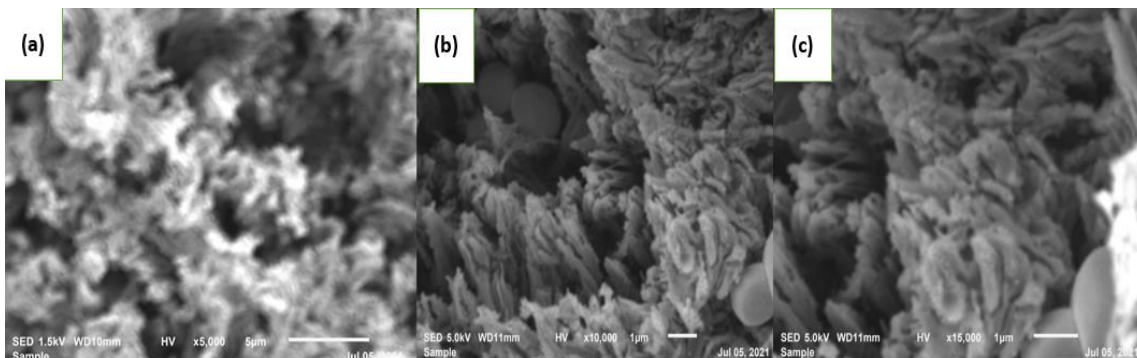


Figure 37 : Images MEB des échantillons de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par catalyseur métallique (Ag) pour un temps de gravure de 90 minutes dans la solution de HF/AgNO₃. Les images sont une vue de face prises avec un grossissement de X3000 en (a), X5000 en (b) et X5500 en (c)

Ces résultats montrent que la formation des nanofils peut se faire aussi bien sous lumière naturelle que sous lumière artificielle pour le silicium qui présente presque les mêmes formes de nanotextures.

Comme pour les nanofils gravés sous lumière naturelle, l'échantillon 90 min est le plus poreux (Figure 37). Wu et al. [34] ont également montré que le temps de métallisation influence considérablement la densité des nanofils de silicium et la direction d'enfoncement des nanoparticules d'argent dans le substrat.

Après avoir présenté les résultats de la caractérisation structurale et morphologique des nanostructures obtenues après la gravure assistée par un catalyseur métallique, nous allons exposer dans les paragraphes suivants les résultats de l'étude sur les propriétés électriques et photovoltaïques des différentes nanostructures.

3.2 Caractéristiques photovoltaïques

Au vu des résultats morphologiques obtenus qui montrent la présence des nanotextures sur la surface des siliciums, nous avons effectué la caractérisation photovoltaïque afin de compléter notre étude sur les nanofils. Pour cela, des mesures électriques ont été menées. La caractérisation électrique des nanofils dopés avec le P_2O_5 a été réalisée par la mesure de courant-tension à l'aide d'un appareil Keithley 2612B piloté par un ordinateur sous le programme en ligne TSP Express. Dans un premier temps, les échantillons sont métallisés par sérigraphie avec de la laque d'argent pour créer des contacts afin de collecter les électrons à la surface. Après, on choisit les valeurs maximale et minimale de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension définissant ainsi le pas d'incrément. Pour nos différentes mesures, les caractérisations $I(V)$ sont réalisées sous ombre puis sous éclairage avec une puissance incidente de $4,5 \text{ W/m}^2$.

La Figure 38 représente la caractérisation $I-V$ d'une cellule de nanofils gravés pendant 30 min sous ombre. Le courant dans l'obscurité a été représenté dans la même échelle que le courant sous illumination (rouge) pour montrer le décalage entre les deux courbes (pour la gravure 30 min sous lumière). Les mesures effectuées nous montrent un décalage entre les cellules sous ombre (passant par l'origine) et sous illumination (décalage vers le bas des I (courants) négatifs et coupant en V_{co}). Ce décalage peut être expliqué par la création de charges induites par l'illumination à la surface des nanofils (l'effet photovoltaïque).

Le comportement de ces deux courbes suppose, qu'au-delà d'une certaine valeur de V , la courbe sous éclairage passera au-dessus de celle sous ombre. Ceci s'explique par le fait que les

charges sont le cumul des charges sous ombre et celles induites par la lumière. Il faut aussi noter le comportement non typique de la courbe sous ombre qui semble indiquer que le courant ohmique est dominant et cela peut refléter l'importance de l'espace occupé par les contacts sur la surface avant. Des améliorations pourraient être effectuées en réduisant la largeur des lignes métalliques et pourraient réduire les recombinaisons. Ce qui montre aussi que cette cellule n'est pas encore optimisée et on pourrait gagner encore en termes de performances.

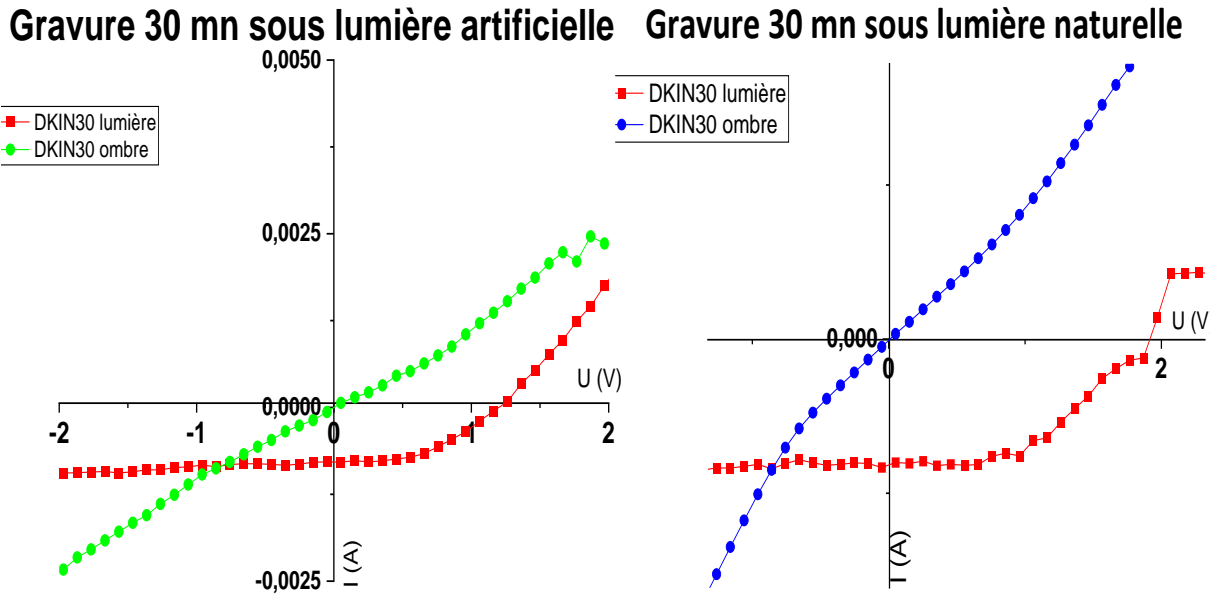


Figure 38 : Caractérisation de la cellule solaire avec nanotextures de Si obtenus après 30 mn de gravure.

3.2.1 Pour les échantillons gravés sous lumière naturelle

La Figure 39 montre les dispositifs imagés par MEB ainsi que les mesures I (V) réalisées sur des nanofils de Si après dopage. L'analyse de ces courbes montre que pour les trois échantillons gravés en 30, 45 et 60 min sans lumière, les valeurs de densité de courant court-circuit J_{cc} sont légèrement différentes. Les densités de court-circuit sont respectivement $7,60 \cdot 10^{-4}$, $8,34 \cdot 10^{-4}$ et $1,20 \cdot 10^{-3}$ A/cm² avec des tensions à circuit ouvert V_{oc} des cellules DKIN30, DKIN45 et DKIN60 qui sont respectivement 1,86, 1,21 et 1,16 V. Le facteur de forme varie de 0,42 à 0,49. Ce qui conduit aux rendements des trois échantillons DKIN30, DKIN45 et DKIN60 qui sont respectivement 17,32 ; 16,66 et 14,59% (tableau 1). Les rendements diminuent en fonction du temps de gravure en l'absence de lumière. Les images MEB montrent que la surface de l'échantillon gravé en 30 min est plus poreuse que celles de 45 et 60 min respectivement. Cette dernière est d'ailleurs constituée principalement de nanofils. Ce qui semble montrer que plus la

surface est poreuse, plus le rendement est important. Cela peut s'expliquer par le fait que la surface poreuse confine certainement mieux la lumière. Les paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques I-V des structures DKIN30, DKIN45 et DKIN60 sont présentés dans le tableau 1.

Ces résultats sont comparables aux résultats de la littérature pour les cellules à base de nanotextures actuel. En 2015 Van Dam et al utilisant des NFs fabriqués par une approche descendante à partir d'une cellule [14]. Cette cellule a démontré un rendement de 17,8%. Le groupe de Samuel de l'université de Lund a réussi en 2018 à établir un record pour des cellules à base de nanofils avec un rendement de 15%.

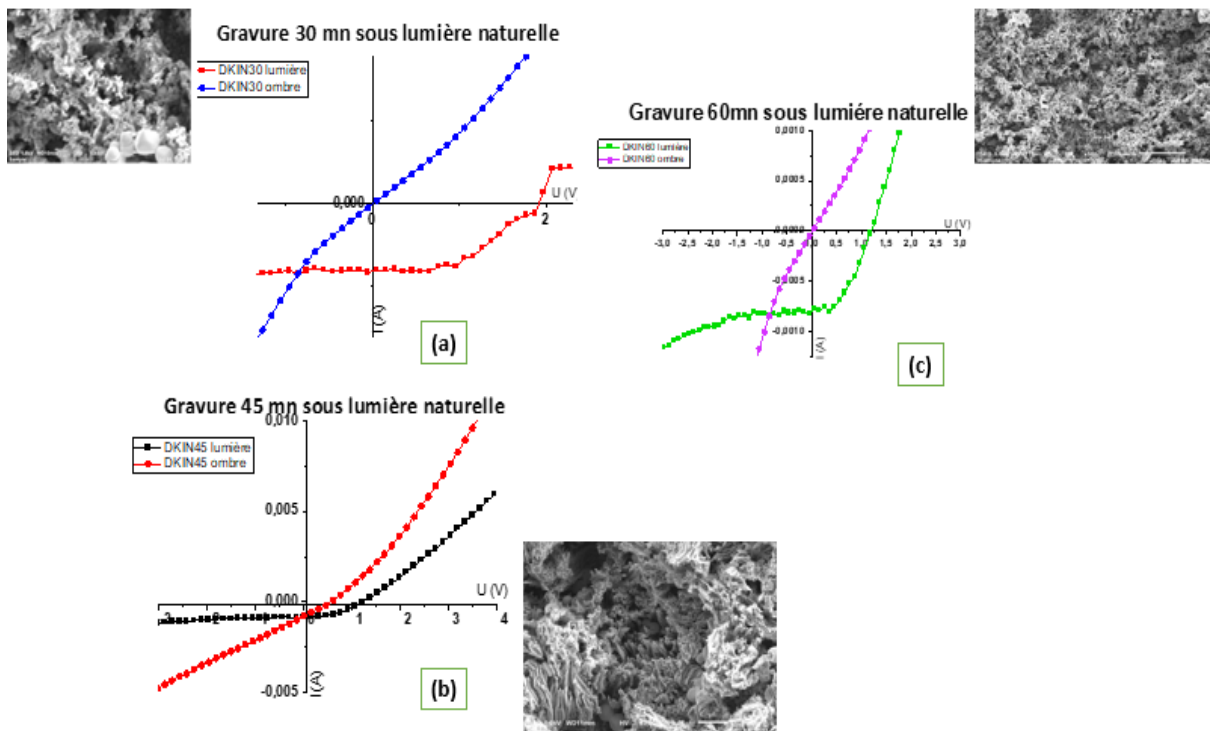


Figure 39 : Courbes $I(V)$ des nanotextures de silicium (a) 30 min, (b) 45 min et (c) 60 min gravées sous lumière naturelle à température ambiante.

DKIN30 présente le meilleur rendement (17,32%) par rapport aux cellules DKIN45 et DKIN60. Ces faibles rendements comparés à d'autres siliciums nanostructurés peuvent bien être reliés à une mauvaise qualité des contacts qui occupe une surface importante par rapport à la surface non métallisée censée recevoir la lumière.

Tableau 1 : Les différents paramètres photovoltaïques des cellules des échantillons gravés sous lumière naturelle.

Echantillon	V_{co} (V)	I_{cc} (A)	J_{cc} (A/cm ²)	FF (%)	η (%)
DKIN30	1,86	$8,01 \cdot 10^{-4}$	$7,60 \cdot 10^{-4}$	48,84	17,33
DKIN45	1,21	$8,34 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	41,55	16,67
DKIN60	1,16	$7,70 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	42,49	14,60

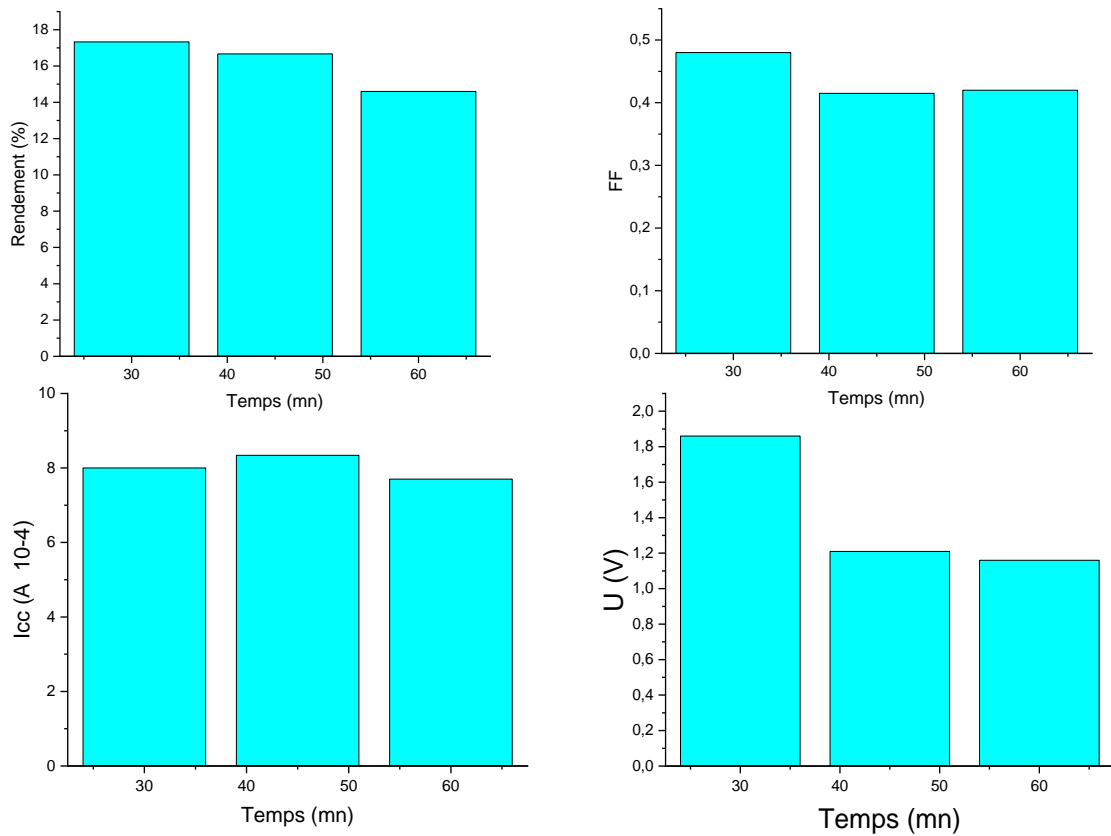


Figure 40 : Variation du rendement, du facteur de forme, de la tension à circuit ouvert et du courant court-circuit des nanotextures de silicium en fonction du temps de gravure sous lumière naturelle à température ambiante.

3.2.2 Pour les échantillons de gravure sous lumière artificielle

Les caractéristiques courant-tension sont présentées à la Figure 41 pour les échantillons DKIN30, DKIN45 et DKIN60 gravés sous lumière artificielle. Ces cellules produisent des tensions à circuit ouvert V_{oc} élevées respectivement de 1,16 V, 1,26 V et 1,96 V. Les facteurs de forme sont supérieurs à ceux sous ombre et sont respectivement égaux à 0,59 ; 0,52 et 0,47. L'exploitation de ces caractéristiques nous donne de bons rendements respectivement de 22,90 ; 21,33 et 25,53%. Nous remarquons une amélioration du rendement quantique de ces cellules. L'explication de cette propriété photovoltaïque pourrait être trouvée dans leur image MEB. L'image MEB de ces cellules montre que pour une gravure de 30 min les nanotextures sont constituées à la fois de nanofils et de nanopores ce qui donne une efficacité de 22,90. Pour le DKIN45 constitué uniquement des nanostructures poreuses nous avons un rendement de 21,33%. Le DKIN60 présente sur toute sa surface des nanofils denses et très fins. Ce qui fait qu'il présente le meilleur rendement qui est de 25,53%.

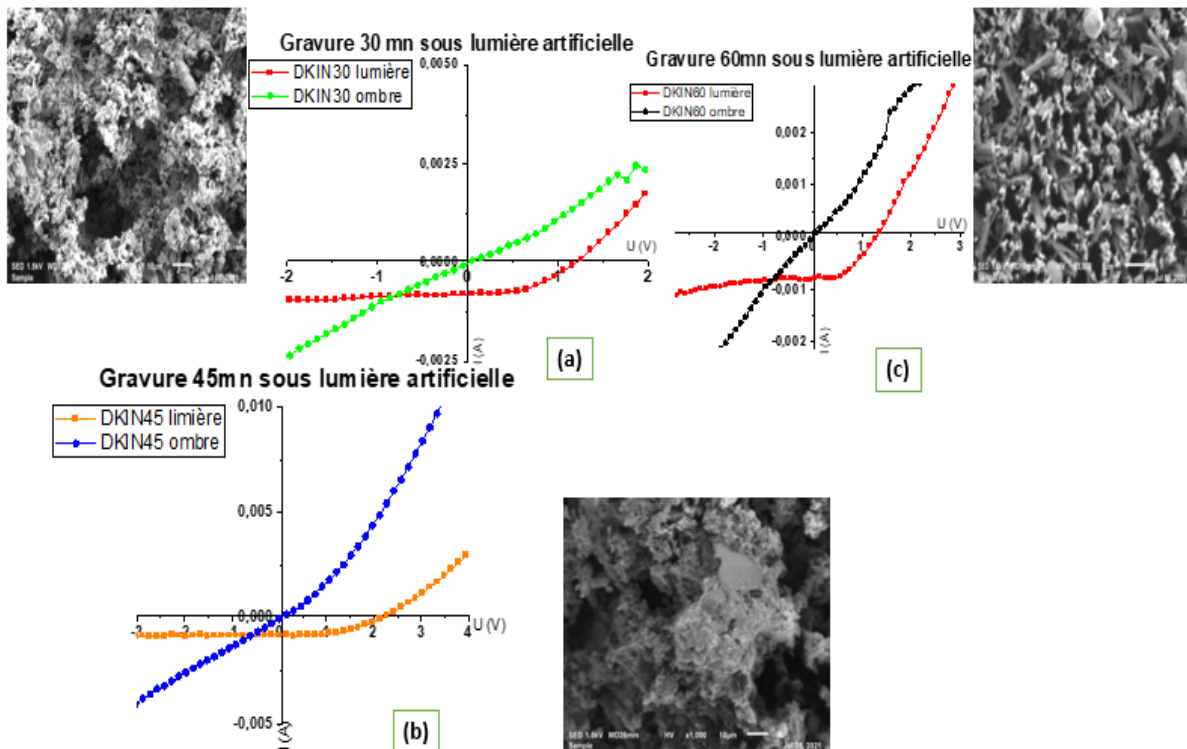


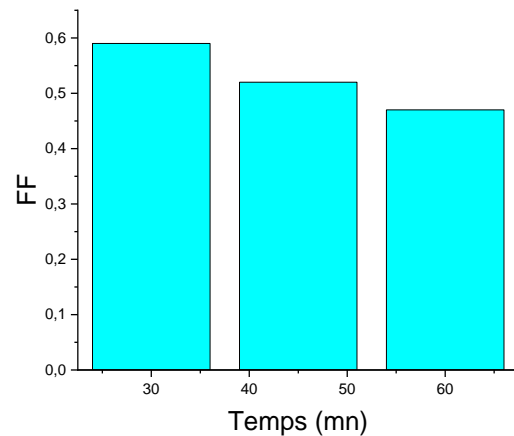
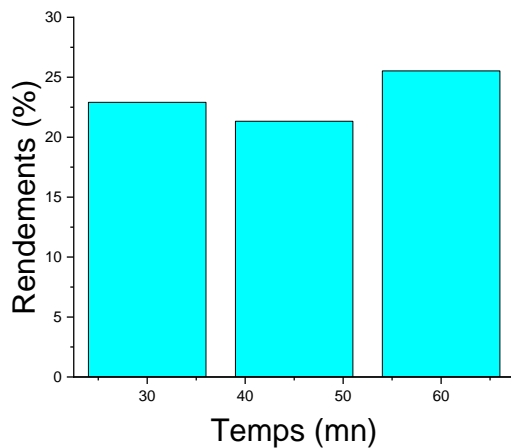
Figure 41 : Courbes $I(V)$ sous ombre et sous lumière avec les nanotextures de (a) 30 min, (b) 45 min et (c) 60 min gravées sous lumière artificielle et à température ambiante.

On observe ainsi une amélioration du rendement lors de la gravure sous éclairage comparée aux gravures en l'absence de lumière. En effet, la cellule DKIN45 gravée en absence de lumière présente un rendement de 16,66%, ce qui est inférieur au rendement de 21,33% obtenu pour celle gravée sous lumière. Nous obtenons les mêmes comportements pour les autres cellules

avec des rendements de 17,33% contre 22,91% pour la cellule gravée en 30 min et 14,60% contre 25,53% pour celle gravée en 60 min (Tableau 2). Ceci pourrait s'expliquer par la forme des images MEB qui semblent être constituées de nanotextures plus poreuses pour les échantillons gravés sous lumière artificielle que les autres mais aussi par le facteur extérieur comme la température car ces deux expériences ne sont pas réalisées au même jour. En effet, plus les nanofils ou nanotextures seront poreux plus la lumière sera confinée ce qui augmente l'absorption de la lumière et par conséquent le rendement photovoltaïque augmente aussi. Touré et al. ont aussi obtenus pour des nanofils de silicium dopés des rendements de 13% à 17% à température ambiante [22].

Tableau 2 : Les différents paramètres photovoltaïques des cellules sous lumière artificielle.

Echantillons	V_{co} (V)	I_{cc} (A)	J_{cc} (A/cm ²)	FF	η (%)
DKIN30	1,16	$7,85 \cdot 10^{-4}$	$1,345 \cdot 10^{-3}$	0,59	22,91
DKIN45	1,96	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$8,42 \cdot 10^{-4}$	0,52	21,33
DKIN60	1,26	$7,74 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,47	25,53



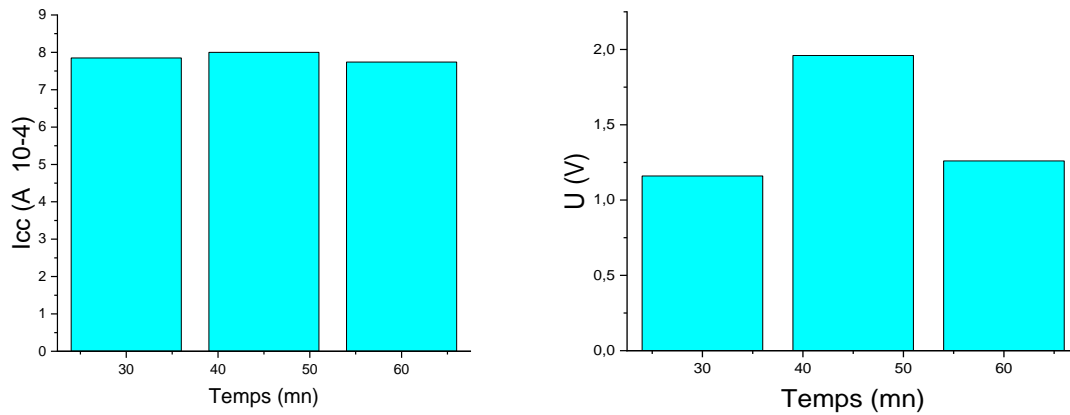


Figure 42 : Variation du rendement, du facteur de forme, de la tension à circuit ouvert et du courant court-circuit des nanotextures de silicium en fonction du temps de gravure sous lumière artificielle à température ambiante.

Les figures 40 et 42 montrent la variation du rendement, du facteur de forme, de la tension à circuit ouvert et du courant court-circuit en fonction du temps. Nous constatons pour ces deux figures presque la même variation des différents paramètres en fonction du temps de gravure. Ces courbes confirment la variation des rendements pour différentes nanostructures obtenus dans les images MEB avec les temps de gravures de 30, 45 et 60 min. Plus la porosité des nanostructures augmentent, plus le rendement augmente ce qui explique la variation des autres paramètres (I_{cc} , V_{co} et FF) liées au rendement (voir eq. II.9).

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus par la gravure du silicium assistée par l'argent en présence et en absence d'une lumière. Nous avons observé par microscopie électronique à balayage l'augmentation du nombre de ports des nanofils lorsque le temps de gravure augmente. En plus, la caractérisation photovoltaïque de nos cellules nanostructurées a montré une efficacité maximale de 25,53%.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était d'élaborer des nanotextures de silicium par une méthode simple et peu coûteuse pour l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques à base de silicium. Pour réaliser ces cellules de nanoparticules de silicium, il est indispensable de créer des jonctions PN.

Ce travail nous a permis d'atteindre les objectifs suivants : élaboration de différents types de nanostructures de silicium par la méthode MACE, diffusion d'un gel à base d'oxyde de Phosphore à l'intérieur du silicium initialement dopé p, on a pu le doper type n pour la création des jonctions PN pour ce Silicium. Les résultats des mesures I (V) pour des cellules gravées sans lumière ont donné un rendement maximal de 17,32% et les cellules gravées sous lumière ont une efficacité maximale de 25,53% qui est proche du rendement maximal des cellules à base de silicium. Malgré les conditions de travail parfois difficiles au laboratoire, on a pu obtenir des résultats prometteurs.

Toutefois, même si les premiers résultats électriques obtenus sont encourageants, cette recherche serait encore beaucoup plus précise si on améliore certaines parties de l'expérimentation. Cette étude et les outils mis en œuvre lors de ce travail ouvrent de larges perspectives. L'optimisation de la structure de ces nanofils devra être poursuivie dans le but de développer une nouvelle génération de cellules photovoltaïques beaucoup plus performantes et innovantes. Nous pouvons envisager l'amélioration de notre procédé de nanostructuration pour une meilleure stabilisation électrochimique, ainsi que la large amélioration de la fenêtre structurale pour avoir des nanostructures de nouvelles formes et très poreuses en faisant varier la concentration du HF de gravure. Il serait intéressant d'effectuer des études sur d'autres types de catalyseurs comme l'or, le fer, le cuivre en optimisant différents types de dopants organiques et inorganiques pour voir le meilleur dopant et l'effet des différents catalyseurs sur les dopants. D'un point de vue pratique, pour améliorer nos rendements obtenus pour la caractérisation sans lumière il serait aussi nécessaire de mener une étude sur l'amélioration des conditions de dépôt des contacts métalliques pour une bonne caractérisation électrique. Mais aussi le silicium monocristallin utilisé peut être remplacé par le silicium polycristallin qui est plus économique et moins cher pour la nanostructuration. Cette étude peut aussi envisager d'autres applications. Les nanofils en silicium polycristallin présentent une sensibilité à la détection d'espèces

chimiques chargées et donc ils présentent des potentialités d'applications dans le domaine des dispositifs électroniques tels que les transistors et les capteurs chimiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.M. Dubois, « l'« observance » du protocole de kyoto sur les changements climatiques, les enjeux du contrôle international du respect des engagements », 2007.
- [2] IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty, (2018).
- [3] « 2015 ». <https://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html> (consulté le 8 mars 2022).
- [4] Y. L. Guo, M. L. Yu, et J. J. Ryan, « Different congeners of PCBs/PCDFs may have contributed to different health outcomes in the Yucheng cohort », *Neurotoxicol. Teratol.*, vol. 18, n° 3, p. 255-256; discussion 271-276, juin 1996, doi: 10.1016/s0892-0362(96)90017-3.
- [5] [S. Garney, Étude des mécanismes de dégradation de la mobilité sur les architectures pour les nœuds technologiques avancés 115-p.41, 2015.
- [6] G. Ledoux, « Luminescence dans les nano-objets », p. 112, 2009.
- [7] A. G. Cullis, L. T. Canham, et P. D. J. Calcott, « The structural and luminescence properties of porous silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 82, n° 3, p. 909-965, août 1997, doi: 10.1063/1.366536.
- [8] F. Tinjod, « Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques », p. 269, 2023.
- [9] R. K. Dohnalova, « Study of optical amplification in silicon based nanostructures », p. 164, 2007.
- [10] T. J. Kempa, B. Tian, D. R. Kim, J. Hu, X. Zheng, et C. M. Lieber, « Single and tandem axial p-i-n nanowire photovoltaic devices », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 10, p. 3456-3460, oct. 2008, doi: 10.1021/nl8023438.
- [11] V. Sivakov *et al.*, « Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 4, p. 1549-1554, avr. 2009, doi: 10.1021/nl803641f.
- [12] B. Tian *et al.*, « Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources », *Nature*, vol. 449, n° 7164, p. 885-889, oct. 2007, doi: 10.1038/nature06181.

- [13] G. Otnes *et al.*, « Understanding InP Nanowire Array Solar Cell Performance by Nanoprobe-Enabled Single Nanowire Measurements », *Nano Lett.*, vol. 18, n° 5, p. 3038-3046, mai 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00494.
- [14] D. van Dam *et al.*, « High-Efficiency Nanowire Solar Cells with Omnidirectionally Enhanced Absorption Due to Self-Aligned Indium–Tin–Oxide Mie Scatterers », *ACS Publications*, 5 décembre 2016. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsnano.6b06874> (consulté le 8 mars 2022).
- [15] « Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention », p. 52, 2012.
- [16] L. Hu *et al.*, « A robust quasi-superhydrophobic ceria coating prepared using air-plasma spraying », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, n° 3, p. 1386-1393, mars 2019, doi: 10.1111/jace.16005.
- [17] X.-L. Han, « Réalisation et caractérisation de dispositifs MOSFET nanométriques à base de réseaux denses de nanofils verticaux en silicium », These de doctorat, Lille 1, 2011. Consulté le: 9 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2011LIL10069>
- [18] R. S. Wagner et W. C. Ellis, « Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, n° 5, p. 89-90, mars 1964, doi: 10.1063/1.1753975.
- [19] K. Peng, Y. Yan, S. Gao, et J. Zhu, « Dendrite-Assisted Growth of Silicon Nanowires in Electroless Metal Deposition », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, n° 2, p. 127-132, févr. 2003, doi: 10.1002/adfm.200390018.
- [20] J. S. Sadhu *et al.*, « Controllable doping and wrap-around contacts to electrolessly etched silicon nanowire arrays », *Nanotechnology*, vol. 25, n° 37, p. 375701, sept. 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/37/375701.
- [21] B. Xu et K. Fobelets, « Spin-on-doping for output power improvement of silicon nanowire array based thermoelectric power generators », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 21, p. 214306, juin 2014, doi: 10.1063/1.4881781.
- [22] M. M. Toure, « élaboration et caractérisation des nanostructures de silicium et hétérostructure 3c-sic/si pour cellules photovoltaïques », p. 199, 2017

- [23] N. C. Y. Fall, « Elaboration et caractérisation de couches minces de nanoparticules de pérovskites sur nanostructures particulières de silicium pour applications photovoltaïque et électronique. », p. 140, 2021.
- [24] J. Veirman, « effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique », p. 71, 2011.
- [25] J. S. Smith *et al.*, « Ab initio calculation of energy levels for phosphorus donors in silicon », *ArXiv161200569 Cond-Mat*, déc. 2016, Consulté le: 9 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://arxiv.org/abs/1612.00569>
- [26] J. Veirman, « Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique », p. 224, 2011.
- [27] B. Dieng, M. Toure, M. Beye, D. Kobor, et A. S. Maiga, « Morphological and Optoelectrical Characterization of Silicon Nanostructures for Photovoltaic Applications », *Adv. Sci. Technol. Eng. Syst. J.*, vol. 4, n° 1, p. 45-49, 2019, doi: 10.25046/aj040106.
- [28] N. C. Y. Fall, M. Touré, R. Ndioukane, A. K. Diallo, D. Kobor, et M. Pasquinelli, « New Procedure to Obtain Specific and High Absorbent Silicon Nanotextures: Inverted Pyramids, Cubic Nano-Microholes, Spiroconical Nano-Microholes and Rhombohedral-Stared Nanosheet Bouquets (Nanobuckets) », *J. Mod. Phys.*, vol. 12, n° 09, p. 1267-1280, 2021, doi: 10.4236/jmp.2021.129078.
- [29] F. Ouarda, « Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B », p. 59, 2014.
- [30] X. G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [31] S. A. DARGHAM, « Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS », p. 181 ,2016.
- [32] W. Hojeij, « Réalisation et caractérisations optoélectroniques de cellules photovoltaïques organiques », p. 198, 2007.

[33] J. Wang, « Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovoltaïque », p. 187, 2014.

[34] G. O. Piret, « Nanofils de silicium pour analyse sensible de biomolécules par spectrométrie de masse et pour l'adressage fluide de cellules en vue des applications laboratoires sur puce et biopuces. », p. 231, 2014.